

## XLXI.

## Beiträge zur Metallurgie des Kupfers.

Von

A. Dick.

(Philos. Magaz. XI. No. 74, p. 409.)

Nachstehende Versuche wurden angestellt, um die Ursache der charakteristischen Eigenschaften des gewöhnlichen zähen Kupfers und des zu jungen Kupfers zu erforschen. Zunächst möge kurz der Theil des Schmelzprozesses beschrieben werden, durch welchen das Kupfer in diesen Zuständen erhalten wird. Das unreine Kupfer wird in einem Flammenofen im Schmelzen erhalten, während eine beträchtliche Zeit hindurch eine oxydirende Flamme darauf wirkt. Dabei erhält man ein Kupfer, welches Kupferoxydul enthält, und eine Schlacke reich an Kupferoxydul. Der Zweck dieser Oxydation ist: so vollständig als möglich die letzten Spuren verschiedener Metalle und des Schwefels zu entfernen, die von der letztvorhergegangenen Behandlung darin geblieben waren. Dieses so mit Oxydul gesättigte Kupfer heisst bekanntlich übergaares Kupfer. Nach Entfernung der Schlacken wirft man Anthrazit auf die Oberfläche des geschmolzenen Kupfers und taucht das eine Ende einer Stange von grünem Holz in das geschmolzene Metall. Durch die dabei entstehende Gasentwicklung entsteht ein starkes Aufwallen, welches das Kupfer schneller und vollständiger mit dem Anthrazit in Berührung bringt. Ist das Kupfer auf diese Art im höchsten Grade zähe und hämmerbar geworden, so wird es in Formen gegossen und heisst dann zähes hammergaares Kupfer. Ist aber die Behandlung mit der Holzstange über einen gewissen Punkt hinaus fortgesetzt, so verliert das Metall viel von seiner Zähigkeit und Hämmerbarkeit, und es ist bekannt unter dem Namen zu junges Kupfer (*overpoled*).

*Bestimmung des Kupferoxyduls in übergaaem Kupfer.*

Das zur Untersuchung genommene Stück wurde auf der Hafod-Hütte in Swansea 1848 bereitet. Etwas davon wurde ausgewalzt, so fein wie möglich, und in kleine Stücke zerschnitten.

Diese wurden in einem Rohr von schwer schmelzbarem Glas in einem Strom trocknen Wasserstoffs geglüht und das gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen. Bei der Rothgluth wurde deutlich ein Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar, obwohl der Wasserstoff frei davon war. Es bildete sich ein geringer metallischer Anflug in dem kalten Theile des Rohres, der Blei enthielt. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff ist bemerkenswerth, weil sie zeigt, dass das mit Kupferoxydul gesättigte Kupfer noch eine Spur Schwefel zurückhält. Die aufgefangene Menge Wasser betrug so viel, dass sich daraus 9,34—10,21 p. C. Oxydul berechnen liessen. Die Differenz in den Resultaten lehrt, dass diese Methode nicht sehr genau ist. Es wurde daher eine andere versucht.

In einem Thontiegel wurde ein bestimmtes Gewicht übergaaes Kupfer geschmolzen, während man durch ein in dem durchbohrten Deckel desselben befestigtes Porzellanrohr Wasserstoff einleitete. Indessen hierbei spritzte das geschmolzene Metall so stark, dass man die umhergeschleuderten Kügelchen nicht sammeln konnte. Man entschloss sich daher, den nassen Weg der Analyse einzuschlagen und das Oxydul aus dem Verlust zu finden.

Eine gewogene Menge übergaaes Kupfer wurde auf die bekannte Art in Salpetersäure gelöst und durch Kalilauge ausgefällt. Aus dem Gewichtsverlust als Sauerstoff genommen, berechneten sich in dem einen Fall 17,04 p. C., in dem anderen Fall 17,74 p. C. Oxydul.

*Analyse des zähen hammergaaren Kupfers.*

Bekanntlich kann dieses Kupfer nur unter besonderen Bedingungen umgeschmolzen werden, wenn es nicht seine Hämmerbarkeit theilweise verlieren soll. Karsten zeigte dass sein Gehalt an Kupferoxydul wesentlich den schlimmen

Einflüssen entgegenwirkt, welche die Beimengung fremder Metalle auf die Hämmerbarkeit ausübt.

Wenn daher auf dasselbe in geschmolzenem Zustand reducirende Substanzen einwirken, so wird das Oxydul reducirt und das Metall wird brüchig wie zu junges Kupfer; wenn aber eine oxydirende Flamme einwirkt, so entsteht zu viel Oxydul und das Metall wird brüchig wie übergaares Kupfer. Folgende Versuche wurden mit Rücksicht hierauf angestellt und zwar: mit hammergaarem Kupfer theils aus einem Zain von der Hafod-Hütte, theils mit käuflichem Draht oder Blech. Alle diese Sorten, in Wasserstoff umgeschmolzen, waren so brüchig, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur und noch mehr bei höherer Temperatur unter dem Hammer zerrissen. Ganz gleich verhielten sich unter Kohle umgeschmolzene Proben und hieran hatte nicht etwa aufgenommene Kohle schuld, denn wenn ganz reines Kupfer, durch Elektrolyse erhalten, unter Kohle geschmolzen wird, bleibt es völlig hämmerbar. Die in diesen und in folgenden Versuchen angewandte Kohle war übrigens vorher mit Salzsäure so viel als möglich von Aschen befreit.

*Beweis für die Anwesenheit des Oxyduls in hammergaarem Kupfer.*

Die Methode, durch Erhitzen in Wasserstoff den Gehalt an Oxydul zu ermitteln, gab dieselben schwankenden Resultate wie die oben angeführten analogen Versuche mit dem übergaaeren Kupfer. Es zeigte sich etwas Schwefelwasserstoff und Blei. Der berechnete Gehalt an Cu war 2,45 p. C.

Wurde Kupferdraht oder Folie in Wasserstoff erhitzt, so verschwand die glänzende Oberfläche und das Metall brach beim Biegen. Dasselbe fand statt beim Glühen in Kohlenoxyd oder Leuchtgas, und durch Erhitzen in Wasserdampf konnte die Geschmeidigkeit nicht wieder hergestellt werden. Der Verf. setzt dies auf Rechnung der durch Reduction des Oxyduls entstandenen Porosität; denn wenn dasselbe Metall zuerst in jenen Gasen geschmolzen, dann ausgewalzt und nun von Neuem darin erhitzt wird, so tritt jene Erscheinung nicht wieder ein. Eben so wenig ver-

ändert sich elektrolytisches Kupfer, in den Gasen erhitzt.

Beim Schmelzen von Kupferdraht unter Kohle wurde der Gewichtsverlust als Sauerstoff genommen und daraus der Gehalt an Oxydul berechnet. Dass während dieser Operation keine bemerkbare Menge Kohle vom Kupfer aufgenommen wurde, davon hatte man sich überzeugt. Das Resultat zweier Versuche war ein Gehalt von  $\text{Cu}_2\text{O} = 3,10$  und  $3,37$  p. C. Inzwischen ist es sicherlich nicht richtig, allen Verlust beim Schmelzen als Sauerstoff in Rechnung zu setzen. Denn es fand sich bei mehreren Kupferproben auf nassem Wege, dass das eine von  $8,853$  spec. Gew.  $0,17$  p. C. Blei, das andere von  $8,733$  spec. Gew.  $0,29$  p. C. Blei und  $0,131$  p. C. Antimon enthielt, eine dritte Probe endlich  $0,27$  p. C. Blei. Diese Metalle können im Kupfer ebenso gut mit Sauerstoff verbunden gewesen sein als das Kupfer selbst.

Wenn irgend eine dieser so verunreinigten Kupfersorten unter Kohle umgeschmolzen war, so wurden sie rothbrüchig, aber nicht kaltbrüchig. Russisches Kupfer enthält ebenfalls Sauerstoff, aber es wird nach dem Umschmelzen mit Kohle weder roth- noch kaltbrüchig und scheint demgemäss viel reiner von fremden Metallen zu sein als das englische Kupfer.

Einige Versuche, hammergaares Kupfer ohne Veränderung seines Oxydulgehaltes zu schmelzen, glückten nicht; denn das Flussmittel, Kochsalz oder Chlorcalcium, griff das Kupfer zu bedeutend an und man erlitt Verlust von  $1,3$ — $7,2$  p. C.

Als beste Methode, das Kupfer auf Gehalt an Sauerstoff zu prüfen, empfiehlt der Verf., einen Streifen so dick wie ein Sixpencestück in einer reducirenden Atmosphäre zu erhitzen und alsdann auf seine Biegsamkeit zu untersuchen. Bei einigermaßen vorhandenen Sauerstoff geht dieselbe mehr oder weniger verloren.

*Zu junges Kupfer.* Es ist eine allgemeine Annahme, dass die Brüchigkeit des zu jungen Kupfers durch die Anwesenheit von Kohle hervorgerufen werde. Aber der Verf.

ist nicht dieser Ansicht, wenigstens ist es zur Zeit noch nicht mit Sicherheit ausgemacht. In allen Proben, die er untersuchte, mochte hammergaares Kupfer oder käuflicher Draht oder Blech mit Kohle umgeschmolzen sein, fand er Antimon oder Blei oder beides. Directe Zusätze dieser beiden Metalle in denselben Mengen, in welchen sie sich im zu jungen Kupfer zu finden pflegten, zu reinem Kupfer bewirkten dessen Brüchigwerden in demselben Grade wie im zu jungen Kupfer. Demnächst wurden eine Reihe Versuche angestellt, um den Einfluss derjenigen Körper zu ermitteln, welche zufolge des Verfahrens beim metallurgischen Process mit dem zu jungen Kupfer möglicher Weise in Berührung kommen und eine Verbindung damit eingehen können.

Da ein Gemenge von sehr viel Kupfer und etwas Kupferstickstoff, welches durch Rothglühen des Kupfers in Ammoniakgas sich bilden soll (nach Thénard, Savart und Despretz s. Gmelins Handb. 4. Aufl. III, p. 415) als äusserst brüchig beschrieben wird, so wiederholte der Verf. diesen Versuch, erhielt aber dabei, wie auch Schrötter (s. Gmelin a. a. O.), negative Resultate rücksichtlich der Aufnahme von Stickstoff. Allerdings bemerkte auch er unter den genannten Umständen das Brüchigwerden des Kupfers und eine Verminderung des spec. Gew. eines Drahtes von 8,733 auf 8,64; aber diese kommen nicht auf Rechnung aufgenommenen Stickstoffs, sondern reducirten Oxyduls und zwar scheint Ammoniak das hammergaare Kupfer brüchiger zu machen als die andern reducirenden Gase, ohne dass man dafür einen besondern Grund anzugeben wüsste. Dass aber dabei kein Stickstoff aufgenommen werde, schliesst der Verf. aus einem Gegenversuch mit reinem elektrolytischem Kupfer, welches völlig hämmerbar blieb und weder sein absolutes noch sein spec. Gew. änderte. Auch entwich hierbei das übergeleitete Ammoniakgas ohne scheinbare Veränderung, während beim Glühen von hammergaaren Kupfer in Ammoniak jedes Mal eine Entwicklung von Wasser bemerkbar war. Wird ein oxydulhaltiges Kupfer lange Zeit in Ammoniak geglüht,

so geht die Reduction bis ins Innerste und man kann dann ein solches Kupferstück im Mörser zerreiben.

Die Verbindung des Siliciums mit Kupfer kennt man schon aus Berzelius' Angaben. Es war wohl denkbar, dass zu junges Kupfer Silicium enthalten könne. Aber beim Auflösen von solchem Kupfer in Säuren und genauer Forschung nach Kieselerde fand sich von letzterer keine Spur vor. Es wurden daher einige besondere Versuche zur Darstellung des Silicium-Kupfers angestellt, um dessen praktische Eigenschaften zu prüfen. Eine solche Probe von 1,82 p. C. Siliciumgehalt sah der Bronze ähnlich, war aber mehr roth und zäher, härter als Kupfer und von 8,70 spec. Gew.; sie war in der Kälte dehnbar, aber rothbrüchig, wurde durch Hämmern hart und durch Ausglühen wieder weich, in Salpetersäure lief sie schwarz an, in einem Gemenge aus Salpeter- und Flusssäure nicht. Um ein Gussstück daraus zu fertigen, war höhere Temperatur als bei der Bronze erforderlich, aber die Oberfläche des Gussstücks erschien gut.

Nach Karsten ist ein Gehalt von 0,05 p. C. Kohle schon hinreichend, um Kupfer rothbrüchig zu machen. Vor einigen Jahren glühte Dr. Percy bestes Kupfer fein vertheilt mit Holzkohlenpulver mehrere Stunden lang und schmolz nachher die Metallbruchstücke zusammen, der so erhaltene Regulus war kalt sehr dehnbar, aber rothbrüchig. Bei der Untersuchung ergab sich, dass das Metall eine merkbare Menge Silicium und etwas Eisen und Phosphor enthielt. — Wurde elektrolytisches Kupfer unter Kohle geschmolzen, die mit Salzsäure ausgezogen war, so blieb es dehnbar in der Kälte wie in der Hitze. Eben solches Kupfer, mit Kohle  $\frac{1}{2}$  Stunde lang zur Weissgluth erhitzt und in eine Eisenform gegossen oder in einen Tiegel voll Kohle weiss geglüht und langsam im Ofen erkalten gelassen, zeigte sich bearbeitbar wie gewöhnliches Kupfer. Es scheint demnach, als ob die Kohle das Kupfer nicht brüchig mache; ob sie aber von schlimmerem Einfluss sei auf die fremden Beimengungen, welche dem Kupfer schädlich sind, wurde im zu jungen Kupfer nicht untersucht, da das zähe hammergaare Kupfer immer Oxydul, also keine

Kohle enthält und im Wasserstoff geschmolzen sich eben so verhält wie unter Kohle geschmolzen, die Differenz im Grade der Brüchigkeit aber schwer beurtheilt werden kann.

Der Verf. hat eine Menge Versuche angestellt, um die Anwesenheit von Kohle im Kupfer, welches unter Kohle geschmolzen war, nachzuweisen; aber es ist ihm bis jetzt nicht gelungen.

*Veränderungen im Ansehen und den Eigenschaften des auf verschiedene Arten geschmolzenen und gegossenen Kupfers.*

Unter Kohle geschmolzenes und im Tiegel erkaltetes Kupfer zeigt auf der Oberfläche stets Merkmale krystallinischer Structur, namentlich in dem etwas vertieftem Theil der Mitte. Bekanntlich bietet solches Kupfer, in Formen gegossen, während des Erkaltes bisweilen die Erscheinung des Spratzens dar und erstarrt mit rauher jedoch leidlich ebener Oberfläche. Zu andern Zeiten spratzt das Gussstück nicht und erstarrt mit glatter Oberfläche, aber dann ist letztere nicht eben, sondern hat auf ihrem mittleren Theil einen Rücken. Diese Gestalt rührt davon her, dass ein Theil des noch flüssigen Metalls während des Erstarrens nach der Mitte und der Oberfläche zu gepresst wurde. Beide Gussstücke lassen auf dem Bruch eine grosse Anzahl Höhlungen bemerken, deren Richtung in der Regel von den Seiten und dem Boden der Form nach der Mitte der Oberfläche geht; manche endigen auf der Oberfläche wie kleine Krater. Aber die Grösse der Höhlungen ist in beiden Stücken sehr verschieden, indem das nicht spratzende Gussstück auf dem Bruch nur blasig aussieht zufolge der kleinern Höhlungen die es enthält. Die Ursache für die Entstehung der Höhlungen ist bei beiden augenscheinlich dieselbe, aber mit verschiedener Intensität wirkend, nämlich Gasentwicklung.

Die gewöhnliche Annahme, dass das sich hierbei entwickelnde Gas Sauerstoff sei, verwirft der Verf., weil einerseits das übergaaere und zähe hammergaare Kupfer, die stets Sauerstoff enthalten, während des Erstarrens keinen Sauerstoff abgeben, andererseits weil die Oberflächen der

Höhlungen völlig metallisch glänzend sind. Vielmehr hält der Verf. das sich entwickelnde Gas entweder für Kohlensäure oder Kohlenoxyd oder schweflige Säure.

Dass bei dem Giessen des Kupfers die Luft, durch welche das flüssige Metall strömt, von wesentlichem Einfluss auf die Beschaffenheit des erkalteten Gussstücks sei, lehrten mehrere Versuche. Lässt man das geschmolzene Metall im Tiegel unter Kohle erstarren, so wird es nie blasig und hat eine glänzende glatte Oberfläche. Giesst man es durch eine Atmosphäre von Leuchtgas, so wird es ebenfalls dicht und spritzt nicht. Der Verf. empfiehlt das letztere Verfahren auch im Grossen, um gute Gussstücke zu erhalten. Der Tiegel wird mit einem Deckel mit zwei Löchern bedeckt, von denen das eine zum Ausguss dient. Auf die Form wird ebenfalls ein zweimal durchlöcherteres Eisenblech gedeckt, durch dessen eine Oeffnung ein Strom von Leuchtgas eingelassen wird, während es aus der andern ausströmt, und durch diese das Metall einläuft. Man erhält auch dichtes Kupfer, wenn etwas feines Kohlenpulver in die Form eingestreut und der Tiegel sehr nahe an den Einguss der Form gehalten wird, damit das Kupfer nur äusserst kurze Zeit mit der Luft in Berührung sei.

Die Gasentwicklung erklärt der Verf. sich so, dass vorhandenes Kupferoxydul und Kohlenkupfer oder Schwefelkupfer sich gegenseitig zersetzen und der Sauerstoff des  $\text{Cu}_2\text{O}$  an Kohle oder Schwefel übertragen wird; aber es ist immerhin merkwürdig, dass erst im Erstarrungsmoment die Entwicklung des Gases vor sich geht.

Dass die Farbe eines dichten und blasigen Gussstücks etwas verschieden erscheinen, beruht auf der ungleichen Lichtreflexion von den Höhlungen des blasigen Stücks. Letzteres gleicht auf dem Bruch oft einem dichten Gussstücke, hat aber nicht den seidenartigen Glanz und eine mehr lachsrothe Farbe.

Hämmerbarkeit und Ductilität scheinen bei dichtem und blasigem Kupfer gleich gross zu sein, wiewohl ein blasiger Barren, ehe er gehämmert oder gewalzt ist, unter dem Hammer leichter bricht, als ein dichter. Ob aber die Zähigkeit des Drahts von einem blasigen eben so gross

ist als die von einem dichten Stück, und ob die Angreifbarkeit eines Bleches aus blasigem Kupfer durch ätzende Flüssigkeiten grösser sei, ist nicht durch Versuche ermittelt.

Folgendes sind die spec. Gew. des unter Kohle geschmolzenen elektrolytisch erhalten Kupfers bei verschiedener Behandlung:

Blasiges Gussstück, wie gewöhnlich dargestellt	8,535
„ „ ein anderer Abschnitt	8,505
„ „ Draht davon, unausgeglüht,	8,916
„ „ „ ausgeglüht	8,919
Gussstück aus einer mit reichlicher Kohle gefüllten Form	8,946
Dasselbe, ein anderer Ausschnitt	8,952
Ein ähnliches Gussstück	8,922
„ „ Draht davon, unausgeglüht	8,952
„ „ „ Draht aus Kupfer, welches im Tiegel unter Kohle erstarren gelassen ist	8,937
Derselbe Draht, nach dem Ausglühen	8,930
Barren, in Leuchtgas gegossen	8,948
„ „ „ „ anderer Abschnitt	8,958

## LII.

### Analysen norwegischer Mineralien.

(Fortsetzung von Bd. LXVI, 447.)

Zur Ergänzung ihrer früheren Mittheilungen über mehr theils neue theils seltene norwegische Mineralien haben D. Forbes u. T. Dahll die weiteren Resultate ihrer Untersuchung über Alvit, Euxenit, Tyril und Yttrotitanit vorgelegt (*Nyt Magazin för Naturvidensk. IX. p. 14.*).

#### *Alvit.*

Die Isomorphie dieses Minerals mit dem Zirkon deduciren die Verf. aus Messungen, zufolge denen sie die Neigung der Flächen in den Endkanten (Polkantenwinkel) =  $123^{\circ} 30'$  und in den Seitenkanten =  $84^{\circ} 2' 20''$  fanden.