XLII.

Ueber die fabrikmässige galvanische Vergoldung im Grossen und über einige dabei gemachte technisch-wissenschaftliche Beobachtungen.

Von

Maximilian Herzog von *Leuchtenberg*.

(*Bullet. de St Petersbourg.*)

Ich versprach früher der Verehrlichen Kaiserlichen Akademie von Zeit zu Zeit über die Leistungen der hiesigen galvanoplastischen Anstalt Mittheilungen zu machen.

Es sind nun drei Jahre her, seitdem die galvanische Vergoldung nach einem grössern Massstabe, als es früher geschah, in Anwendung gebracht wurde. Im Jahre 1845 machte ich meine Methode bekannt, auf sicherem, bequemem und praktischem Wege die Quantität des verbrauchten Goldes und Silbers kennen zu lernen*). Diese Erfahrungen waren ausreichend, um die Vergoldung von beinahe 4000 Adlern, welche damals in Gang kam, mit Sicherheit übernehmen zu können. Diese Adler sollten als Verzierung für die Cuirassirhelme dienen, waren in galvanischem Kupfer ausgeführt, und bildeten zusammen einen ungefähren Flächenraum von 20,000 Quadrat-Werschok, eine Fläche, die damals bedeutend schien. Ausserdem ging die Vergoldung einer Menge bronzener Luxusartikel ihren Gang. — Doch gegen das Ende des Jahres 1846 stand der Anstalt eine viel grössere Arbeit bevor, nämlich die Vergoldung der für die Isaaskirche bestimmten Capitälcr und Basen. Zu einer solchen Vergoldung reichte die blosse Kenntniss des niedergeschlagenen Goldes nicht mehr hin. Die Vergoldung musste gleichfarbig sein, der Goldgehalt gleichmässig vertheilt werden, dabei aber die Arbeit einfach und leicht bleiben. Zu diesem Ende machte ich eine Reihe Versuche, die in meinen Beiträgen zur galvanischen

*) Verfahren bei Vergoldung und Versilberung auf galvanischem Wege die Quantität des angewandten Goldes und Silbers kennen zu lernen. Dies Journ. Bd. 36, S. 363.

Vergoldung“ bekannt gemacht wurden. Auch blieben vor Beginn dieser bedeutenden Arbeit noch einige mechanische, aber nicht minder wichtige Vorbereitungen zu treffen übrig. Wenn ich hier in einige nicht wissenschaftliche Beschreibungen eingehe, so geschieht es, um im Allgemeinen die Grösse der Leistungen des vergoldenden Laboratoriums zu zeigen.

Es waren 204 Paar oder 408 Stücke bronzene Capitälcr so wie Basen, von einem Einzelgewichte zwischen 65 Pud und 7 Pud 10 Pf., und einem Gesamtgewichte von 7200 Pud oder 115,200 Kilogrm. zu vergolden. Die Höhe der grössten Capitälcr und die Durchmesser der weitesten Basen waren 1 Arschin 14½ Wers. und 1 Arschin 9½ Wers. Dazu waren mehrere Kisten nöthig, wovon eine jede 5000 Liter Goldflüssigkeit enthalten sollte. Der bedeutende Werth, welcher sich auf diese Weise in jeder Kiste befinden musste, machte es nöthig, dieselben mit Umsicht zu construiren. Man nahm also eine mit dickem Kautschuck gefütterte Brettkiste, stellte dieselbe in eine etwas grössere mit Blei ausgeschlagene Kiste, goss auf den Boden der letzteren und in die Zwischenräume an den Seiten gelbes Wachs und umgab diese doppelte Kiste mit 1½ zolligen Brettern, um sie vor Beschädigung zu schützen. Diese solcherge-
stalt construirten Kisten wurden je zu zwei um einen grossen beweglichen Krahn gestellt, mit welchem die Bronze-Stücke an kupfernen Ketten aufgehoben und nach Belieben durch zwei Mann in eine der Kisten oder auf den gegenüberstehenden Waschtisch gebracht wurden.

Als Batterien wurden die von mir bekannt gemachten Coaks-Eisen-Batterien angewandt. Neben jeder der grossen Kisten befanden sich acht Paar derselben, welche bloss jeden Montag geladen, und die Woche hindurch nur aufgefrischt wurden, d. h. man befeuchtete den Coaks mit Salpetersäure. Um den, bei dem beständigen Gebrauch so vieler solcher Batterien unvermeidlichen Geruch von salpetrichter Säure zu verhindern, wurden zu 4 Paar in bretteerne Kistchen gestellt, welche mit doppeltem Deckel versehen waren. Auf dem innern durchlöcherten Deckel stand eine Schale mit Aetzkaliauflösung.

Die Goldauflösungen wurden nach meiner frühern Angabe zu 8 bis 10 Grm. per 1 Liter regulirt. Das nöthige Cyankalium wurde täglich pudweis in der Anstalt selbst bereitet. Eben so

geschah es, dass oft 20—30 Pf. Gold an einem Tage aufgelöst und in concentrirte Cyanauflösung verwandelt wurden; natürlich wenn der Bedarf eben stark war. Auf diese Weise kamen im Verlaufe von drei Jahren über 13 Pud oder 280 Kilogr. in Verbrauch.

Der Vergoldungsprozess selbst war natürlicherweise der gewöhnliche, nur die Manipulationen und die Quantitäten waren grossartiger. Ein Bronzestück wurde an seine kupfernen Ketten befestigt und nach gehöriger Reinigung mittelst des Krahns in die Kiste eingelassen, wo es so lange vergoldet wurde, bis die ganze Oberfläche matt war. Dann wurde es herausgehoben, in eine mit reinem Wasser angefüllte Kiste getaucht, auf den Waschtisch gebracht und dort mit Kratzbürsten abgekratzt. Dieselbe Operation wiederholte man mit jedem Stücke dreimal, so dass erst nach dem dritten Mattwerden die Vergoldung als vollendet angesehen wurde. Zweimal täglich wurden aus den Kisten Proben genommen, um genau den Verbrauch des Goldes zu erfahren und nöthigenfalls einzelne Stücke aufs Neue zu vergolden. Dies geschah jedoch nur Anfangs, wo man unsicherer war, und deshalb ängstlicher zu Werke ging. Sobald die Kisten nicht in Arbeit waren (z. B. Nachts), wurden sie sorgfältig mit auf Rahmen gespanntem Wachstuche bedeckt, um die darin befindliche Flüssigkeit vor Staub zu schützen. So wurden alle 408 Stücke vergoldet, und es gelang auf diese Weise, eine Oberfläche von ungefähr 1300 Quadrat-Meter oder 2,560 Quadrat-Arschin gleichmässig und gleichfarbig zu vergolden; gewiss ein glückliches Resultat! — Nicht unberührt darf ich zwei Punkte lassen, die als Belege für die Zweckmässigkeit der galvanischen Vergoldung dienen können; erstens ist von den Arbeitern, welche durchschnittlich immer bei dieser Vergoldung beschäftigt sind, keiner während der Arbeit erkrankt, nicht einmal während der im vorigen Jahre herrschenden Epidemie; und zweitens ist der reine Verlust an Gold bei einem so bedeutenden Verbräuche kaum auf $\frac{1}{4}$ Pfund gestiegen. Bei der Vergoldung so grosser Flächen durch Feuer und bei der Handhabung so grosser und unbequemer Massen wären sicherlich viele Arbeiter erkrankt, oder gestorben und der Verlust an Golde wäre ausserdem unverhältnissmässig grösser gewesen.

An Beobachtungen und Bemerkungen fehlte es im Laufe dieser Zeit nicht. So z. B. wiederholte sich eine Erscheinung, welche bei dem galvanischen Kupferniederschlag beobachtet wurde, auch bei der letzten grossen Vergoldung. Nämlich ohngefähr in der Hälfte der Arbeit riss bei einem nicht bedeutenden Gewichte die eine der kupfernen Ketten. Bei einem Versuche, der mit den übrigen Ketten angestellt wurde, ergab es sich, dass sie diese Belastung alle nicht mehr aushalten konnten.

Das Kupfer war spröde, krystallinisch und ganz verändert in seiner Struktur. Diese Erscheinung lässt sich dadurch erklären, dass die Ketten dem beständigen Durchgange des galvanischen Stromes ausgesetzt waren. Bei dem Bilden des galvanischen Kupfers fiel es oft auf, dass das erhaltene Metall so spröde war, und erst die Erfahrung lehrte, dass die Anoden nach längerem Gebrauche ebenfalls spröde geworden waren und ihre Eigenschaft dem gebildeten Kupfer mittheilten. Auch hier war die beständige Einwirkung des galvanischen Stromes die Ursache. Es entsteht dadurch nämlich, wie einige Gelehrte bemerkt haben, eine Art fortwährenden Zitterns, welches ja auch z. B. das Eisen bei seiner Anwendung zu Wagenachsen, Kettenbrücken u. s. w. nach einiger Zeit so verändert, dass dasselbe zuletzt unter einem weit kleinern Gewichte zusammenbricht, als es früher hat tragen können. So geht es auch mit dem Kupfer; die fortwährenden galvanischen Schläge bringen auch dieses Metall in einen Zustand, welcher weit hinter seinen ursprünglichen Leistungen zurückbleibt. Die zweiten kupfernen Ketten hielten bis zum Ende der grossen Vergoldung aus, waren aber bei angestellten Nachforschungen alle spröder geworden.

Auch in den Auflösungen zeigten sich nicht minder interessante Erscheinungen. Einige Zeit, nachdem die Goldauflösungen in beständigem Gebrauche gewesen und nachdem sie öfters schon, theils durch blosses Zuschütten sehr concentrirter Auflösung, theils durch Zuschütten von Cyangoldkrystallen verbessert worden waren, erschöpften sie sich so, dass sie zu einer schönfarbigen Vergoldung nicht mehr tauglich waren. Sie wurden deshalb nur noch zur ersten Operation gebraucht, vergoldeten zwar gleichmässig, aber die Farbe der Vergoldung war röthlich und fleckig. Die darauf folgenden zwei Ver-

goldungen mit frischen Auflösungen gaben die nöthige Farbe wieder. — Es ist zu bemerken, dass hier in grossem Massstabe, wo man 5000 Liter behandelte, die Resultate genau dieselben waren, welche ich früher im Kleinen und als Versuch erhielt, und bekannt machte.

Doch bald zeigte sich durch die Probe, dass der Goldgehalt nicht mehr der erforderliche war, und die Vergoldung gelang wirklich nicht mehr. Es musste daher an das Ausziehen des Goldes gedacht werden. Die ganze Masse abzdampfen und einzuschmelzen wurde für nicht zweckmässig erachtet, wenigstens nicht für alle Auflösungen. Ich liess daher versuchen, die Nacht durch, alle Batterien mit einander zu verbinden, alle Platinplatten als Anoden und Kathoden in die Auflösung einzulassen, und so fortzuwirken, bis alles Gold sich niedergeschlagen hatte, oder auf den Boden der Kiste gefallen war. Der Versuch gelang vollkommen, und die letzte Probe mit einem ganzen Liter gab kaum eine Spur Goldes.

Die Cyanauflösungen wegzuwerfen, nachdem man auf galvanischem Wege so viel als nur immer möglich das Gold ausgeschieden hatte, würde sowohl wegen der Qualität als der Quantität der darin enthaltenen Salze schade gewesen sein. Freilich ist es wahr, dass sowohl das Cyankalium als das Aetzkali dieser Auflösungen, nachdem sie einige Monate in Anwendung gewesen sind, sich theilweise in kohlen-saures Salz verwandeln; aber immer musste das Ganze noch eine hinreichend grosse Menge des erstern (Cyankaliums) enthalten, welche auf irgend eine Weise nutzbar gemacht werden konnte. Der erste technische Versuch zu diesem Zwecke wurde auf folgende Art gemacht. Zu 10 Liter Kupfervitriolauflösung, welche aus den Kisten der galvanischen Kupfer-Abtheilung der Anstalt genommen war, wurde so lange gold-erschöpfte Cyanauflösung gegossen, bis kein Niederschlag (bestehend aus: kohlen-saurem Kupferoxyd, Cyankupfer und zum Theil aus Kupferoxydhydrat) mehr Statt fand. Dieser Niederschlag wurde, nachdem er durch *décantation grosso modo* gehörig mit Wasser ausgewaschen war, in einen kupfernen, 1000 Liter haltenden Kessel gelegt, mit Cyanauflösung übergossen und bis zur völligen Auflösung des Kupferniederschlags gekocht. Auf diese Weise erhielt man eine Flüssigkeit, mit welcher man bei der Behand-

lung durch den galvanischen Strom eiserne und gusseiserne Gegenstände mit Kupfer überziehen konnte. Ausserdem gab diese Kupfercyanauflösung, nachdem Zinkvitriol zugegossen war, bis sich ein ziemlich bedeutender weisser Niederschlag gebildet hatte und nachdem das Ganze im Verlauf von 4 oder 5 Tagen von Zeit zu Zeit umgerührt und dann filtrirt worden war, eine Flüssigkeit, welche bei der Behandlung durch den galvanischen Strom Eisen und Gusseisen sehr schön bronzirte (mit Bronze überzog).

Wie sorgfältig auch die Zubereitung des Cyankaliums in der Anstalt betrieben wurde, so enthielt dasselbe doch immer etwas Eisen. Bei der Vergoldung im grossen Massstabe schieden sich immer aus der zu vergoldenden Bronze kleine Quantitäten Kupfer, Zinn und Zink aus und gingen in die Auflösung über. Das Vorhandensein derselben offenbarte sich mit der Zeit immer mehr und mehr an der Goldflüssigkeit, deren Güte übrigens in Bezug auf den Zweck ihrer Anwendung durchaus nicht schlechter wurde. Zu einer bekannten Periode der Vergoldung (nachdem etwa die Hälfte des Goldes ausgeschieden ist) beginnt ein rother Niederschlag sich auf den Platin-Anoden zu bilden.

Dieser Niederschlag wurde lange Zeit und immer mit grosser Wahrscheinlichkeit für eine besondere Goldverbindung gehalten, welche aus Goldoxyd mit Cyanverbindung u. a. m. bestünde, und deshalb wurde dieser Niederschlag sorgsam gesammelt, damit aus ihm das Gold durch spätere gemeinschaftliche Bearbeitung der goldhaltigen Rückstände ausgeschieden werde.

Nicht gering war meine Verwunderung, als ich die Bildung eines (dem Aeusseren nach) ganz gleichen Niederschlages auf der Anode in einer Flüssigkeit bemerkte, wo das Vorhandensein des Goldes gleich Null war, oder wo sich kaum merkliche Spuren dieses Metalles gezeigt hatten, namentlich in Kupfercyanauflösung, einem gelegentlich zum Gebrauche nützlichen Produkte der vom Golde erschöpften Auflösungen.

Diese letzte Erscheinung erregte in mir den Wunsch, mit der Zusammensetzung dieser rothen anodischen Niederschläge genauer bekannt zu werden.

Beide Niederschläge enthalten in ihrer Zusammensetzung Kalium, Kupfer, Eisen und Cyan. Sie lösen sich im Wasser nur zum Theil auf und zwar beim Kochen; Salzsäure, welche sie in diesem Falle auch auflöst, giebt in dem Rückstande ein wenig schwarzes Pulver. Wenn man zu dieser letzten Auflösung Salpetersäure zugiesst, bildet sich ein gelbbrauner Niederschlag, welcher sich durch Säuren nicht weiter auflösen lässt.

Königswasser und Salpetersäure verändern die Niederschläge, indem sie dieselben zu einer gelbbraunen Masse umbilden und theilweise auflösen. Wenn man sie mit Schwefelsäure begiesst, so lösen sie sich sogleich darin auf; wenn man dann Wasser in die Auflösung giesst, so ergiebt sich nur ein Niederschlag von einer gelbbraunen Farbe; aber wenn die Auflösung vorher durchgekocht wurde, so bildet sich bei dem Zuschütten des Wassers kein Niederschlag.

Gang der Analyse. Das Gewicht des Pulvers wurde zuerst geglüht, dann mit Salpetersäure angefeuchtet, darauf Alles bis zur Trockne abgedampft; der Rest wiederum leicht geglüht, damit sich die Säure von den Metallen abscheide, und darauf gewogen. Dieser Rest bestand aus Eisenoxyd, Kupfer und salpetersaurem Kali. Weiter wurde dieser Rückstand in Salpetersäure aufgelöst und das Eisenoxyd der Auflösung mit Ammoniak niedergeschlagen, das Kupfer aber aus der nachbleibenden Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall ausgeschieden, dann in Salpetersäure aufgelöst und die Auflösung mit Aetzkali durchgekocht, damit sich das Kupfer in Oxydform niederschlage. Wenn man nun das Gewicht der Eisen- und Kupferoxyde von dem ganzen Gewicht des Rückstandes abzieht, so erhält man die Menge des salpetersauren Kalis, aus welchem durch Berechnung das Kalium gefunden wird. Die quantitative Bestimmung des Cyans geschah auf die längst und allgemein bekannte Art, d. h. indem man einen Theil des zu untersuchenden Stoffes mit einer dreitheiligen Mischung (bestehend aus 1 Theil Aetznatron und 2 Theilen Aetzkalk) glüht. Dabei scheidet sich wie bekannt der Stickstoff des Cyans in Ammoniakform ab; dieser wird in Salzsäure gesammelt, der sich bildende Salmiak durch Chlorplatin niedergeschlagen, und indem man den auf diese Weise erhaltenen

Platinsalmiak glühet, erhält man metallisches Platin (Platinschwamm), nach dessen Menge die Menge des Stickstoffes berechnet wird und nach diesem letztern wieder das Cyan.

Die Analysen zeigen folgende quantitative Zusammensetzung:

	In 100 Theil.	Atomgew.	Atom-Verhältniss.	
K	18,08	489	0,037	2
Cu	17,30	396	0,043	2
Fe	15,21	350	0,043	2
Cy	49,87	325	0,153	7
	<u>100,46.</u>			

Die Formel wäre also $(\text{KCy} + 2\text{CuCy}) + (\text{KCy} + \text{Fe}_2\text{Cy}_3)$.

Das Salz, welches aus der Cyankupferauflösung gewonnen wurde, zeigte bei der quantitativen Analyse folgende Bestandtheile:

	In 100 Theil.	Atomgew.	Atom-Verhältniss.	
K	10,41	489	0,021	1
Cu	24,94	396	0,063	3
Fe	15,17	350	0,042	2
Cy	49,28	325	0,151	7
	<u>99,80.</u>			

Die Formel wäre also $(\text{KCy} + \text{CuCy}) + (2\text{CuCy} + \text{Fe}_2\text{Cy}_3)$.

Da beide analysirten Salze das Aussehen eines krystallinischen Pulvers hatten und beim Analysiren Zusammensetzungen zeigten, welche man mittelst eigener Formeln ausdrücken konnte, so wäre es möglich zu glauben, dass zwei neue Cyansalze existiren. In diesem Augenblicke enthalte ich mich indessen, dieses positiv zu behaupten, indem ich vielleicht noch unter dem Einflusse des Zufalls sein könnte. Daher muss man meiner Ansicht nach noch einmal die künstliche Bereitung beider Anodenniederschläge mittelst des galvanischen Stroms, so wie auch noch einmal eine genaue quantitative Analyse besagter Niederschläge vornehmen.

Bis jetzt ist nur bemerkenswerth, dass beide rothe Niederschläge ein und dieselben Bestandtheile haben und sich immer sehr leicht durch die Wirkung des galvanischen Stroms in den Cyanauflösungen bilden, welche Kalium, Eisen, Kupfer und Cyan enthalten. Aber von da an, wo durch die Analyse die Zusammensetzung des rothen Niederschlages bestimmt war, hörte man auf, ihn bei der galvanischen Vergoldung zu sammeln. Bis jetzt war es noch nöthig, in solchem ungeheuren Massstabe die Kupfer-Cyan- und Bronze-Cyanauflösungen

als Produkte nützlicher zu machen und bei gelegentlicher Anwendung der erschöpften Goldauflösungen zu bereiten, und deshalb wurde ein bedeutender Theil der letztern bis zur Trockne abgedampft. Auf diese Weise erhielt man, wie vorzusetzen war, mehrere Zehnte von Pudern einer Salzmasse, in welcher sich nach genauer Untersuchung das Vorhandensein von Gold zeigte. Jetzt war es nöthig zu wissen, 1) auf welche Art dieses Gold am vortheilhaftesten auszuziehen sei, und 2) ob der Werth des zu erwerbenden Metalles hinsichtlich seiner Quantität die Kosten des Ausziehens lohne. Zur Beantwortung dieser beiden Fragen unternahm ich die Untersuchung dieser obenerwähnten trocknen Salzmasse. Beim Schmelzen derselben im gusseisernen Kessel wurden alle Cyanmetalle (Kalium natürlicher Weise ausgenommen) reducirt und sanken vermöge ihrer Schwere auf den Boden des Gefässes. Nach der Abkühlung war die Salzmasse von den obenerwähnten Metallen geschieden, welche letztere dann wieder in einem Tiegel zu einem König geschmolzen wurden. Auf diese Weise erhielt man eine Legirung von weisser Farbe und so spröde wie Glas. Ein Pud der Salzmasse gab bei oben angegebener Behandlung ohngefähr 5 Pf. dieser Legirung. Durch die Analyse zeigte es sich, dass dieselbe aus Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen und Zink bestand. Nachdem sie zu Pulver zerstoßen war, löste sie sich leicht in Salpetersäure auf, wobei sie ein unauflösliches bräunlich-graues Pulver hinterlässt, bestehend aus Gold- und Zinnoxid, welches, nachdem man es gehörig gewaschen, getrocknet und mit Cyankali geschmolzen, alles Aufgelöste mit Wasser ausgewaschen und das Nichtaufgelöste endlich mit Chlorwasserstoffsäure behandelt hat, reines Gold giebt. Die Chlorwasserstofflösung, welche in ihrer Auflösung Zinn enthält, wurde vorsichtig bis zur Trockne abgedampft, die trockene Masse mit starker Salpetersäure behandelt und das Zinnoxid, welches sich nicht auflöste, auf dem Filter gesammelt.

Aus der salpetersauren Auflösung wurde das Blei durch Schwefelsäure ausgeschieden, das Silber dagegen durch Chlorwasserstoffsäure; darauf wurde Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit geleitet, das Schwefelkupfer auf dem Filter gesammelt, mit Wasser, welches etwas mit Schwefelwasserstoff

getränkt war, ausgewaschen, und aus der Auflösung das Eisen und Zink auf die bekannte Weise ausgeschieden. Auf solche Art erhielt man aus 100 Theilen der Legirung:

Kupfer	53,25
Blei	15,69
Zinn	22,79
Eisen	1,54
Silber	0,90
Zink	1,40
Gold	4,00
	<u>99,57.</u>

Die Gegenwart des Bleies in dieser Legirung stammt aller Wahrscheinlichkeit nach von der Löthung der Kupferkessel her, in welchen die erschöpfte Goldauflösung bis zur Trockne abgedampft wurde.

Es ist bemerkenswerth, dass die Platin-Anoden, wie lange und mit welcher bedeutenden Oberfläche sie immer auch im täglichen Gebrauche waren, ohne irgend eine Veränderung blieben, was aus der gänzlichen Abwesenheit des Platins sowohl in den erschöpften Goldauflösungen, als auch in der trocknen Masse, welche durch Abdampfung dieser Auflösungen erlangt wird, und demnach in der obenerwähnten Legirung hervorgeht. Was die zweite Frage anbetrifft, so ist das Ausziehen des Goldes nach obiger Beschreibung, indem man die trockne Salzmasse glüht, sowohl wegen der bedeutenden Menge des dazu erforderlichen Brennmaterials, als auch, weil man die gusseisernen Kessel sehr dabei verdirbt, sowohl ausserordentlich beschwerlich als wenig vortheilhaft. Aber dieses Ausziehen wird leicht und ziemlich vortheilhaft, wenn man nach Ansammlung einer bedeutenden Quantität dieses goldhaltigen Rückstandes denselben mit einem ganz geringen Beisatz von Silberglätte mit Hülfe der Holzkohle in einem nicht zu grossen Schachtofen von ohngefähr $1\frac{1}{2}$ —2 Arschinen Höhe durchschmilzt. Es versteht sich, dass die weitere Scheidung des Goldes aus der auf diese Weise erhaltenen Legirung auf dem obenbeschriebenen Wege betrieben werden muss.

Fall, bei Reval den 20. Juni 1849.