Metallurgische Chemie

I.

Ueber das Färben der Goldarbeiten,

VON

P. BERTHIER.

(Annales de Chimie et de Physique. Août 1835. T. 59.)

Unter Färben des Goldes versteht man die Operation, durch welche sein Feingehalt auf der Oberfläche erhöht wird, um ihm die verschiedenen Nüancen oder Farben zu geben, die der Käufer wünscht. Zu diesem Behufe unterwirft man dergleichen Artikel nachdem sie vollkommen fertig sind, der Einwirkung von zweckmässigen chemischen Agentien. Diese Mittel bezwecken, einen Theil des in der Legirung enthaltenen Kupfers und Silbers wegzunehmen, indem sie dabei verhältnissmässig nur wenig Gold auflösen, so dass sich letzteres an allen sichtbaren Stellen in grösserer oder geringerer Menge anhäuft findet, je nachdem man die chemische Einwirkung längere oder kürzere Zeit dauern lässt.

Die Fabricanten besitzen eine grösse Menge Vorschriften zum Färben solcher Goldartikel; allein jetzt wird folgende allgemein angewendet. Man mischt 2 Theile Salpeter, 1 Theil Kochsalz und 1 Theil römischen Alaun zusammen, nimmt von diesem Gemeng ungefähr drei Mal so viel, als das Gewicht des zu färbenden Goldartikels beträgt, und macht davon eine sehr concentrirte Auflösung in siedendem Wasser; in dieser Auflösung, die man die Farbe nennt (*la sauce*), werden die Artikel gethan, und darin unter beständigem Kochen eine Zeit lang gelassen, und zwar von 15 bis 25 Minuten, je nach der Nüance die man hervorbringen will; darauf werden sie herausgenommen, mit reinem Wasser abgespült, und die Opera-

tion ist beendigt. Sie sind dann matt, aber vollkommen rein, und will man ihnen Glanz geben, so genügt es, sie zu poliren. Sie verlieren dabei ungefähr $\frac{1}{10}$ an Gewicht. Die Farbe nimmt aus diesen Fabricaten Kupfer, Silber und eine gewisse Menge Gold auf; man hebt sie auf, um diese Metalle wieder daraus zu gewinnen. Nach dem Gebrauche heisst sie abgesetzte Farbe. Diese Wasser setzt man bei Seite bis sie klar geworden sind, und sammelt den sich hierbei bildenden Niederschlag.

Zu der klaren Flüssigkeit wird Eisenvitriol gethan, und auch Eisenstäbe hineingestellt, wobei sich ein goldhaltiger Niederschlag (boues noires) bildet.

Durch einfaches Abgiessen wird der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt, auch enthält dieser Niederschlag noch eine grosse Menge löslicher Salze; eine Probe davon bestand aus:

0,108 Wasser
0,488 löslichen Salzen
0,398 unlöslichen Substanzen
<u>0,994.</u>

Der unlösliche Theil enthielt:

Basischen Alaun	0,718
Kupferchlorür	0,050
Chlorsilber	0,035
Eisenoxyd	0,140
Metallisches Gold	0,00776
	<u>1,00076.</u>

Das Gold kam darin in sehr kleinen Theilchen vor, die Metallglanz hatten.

Der durch Eisenvitriol erhaltene Niederschlag war auch noch stark mit Salzen imprägnirt, und man fand darin:

Wasser	0,131
Lösliche Salze	0,445
<u>Unlösliche Substanzen . .</u>	<u>0,418</u>
	0,994.

Die unlöslichen Substanzen bestanden aus:

Eisenoxyd	0,6400
Kupferoxyd	0,2600
Metallisches Gold	0,0508
Metallisches Silber	0,0113
	<u>0,9620.</u>

Das anfangs von Eisen im metallischen Zustande niedergeschlagene Kupfer hatte sich nachher vollständig wieder oxy-

216 Berthier, über das Färben der Goldarbeiten.

dirt. Wurden diese Substanzen mit 20 Theilen Bleiglätte und 0,03 Kohle zusammengeglüht, so schmolzen sie vollständig und gaben einen Bleikönig; der bei der Cupellation 0,060 goldhaltiges Silber hinterliess. Wurden die Schlacken wieder mit 20 Theilen Glätte und 0,2 Kohle eingeschmolzen, so gaben sie einen König, der bei nochmaliger Cupellation 0,002 silberhaltiges Gold hinterliess.

Die Wardeine schmelzen jenen schwarzen Niederschlag mit einem Gemisch von Perlasche und Borax zusammen, um daraus das Gold und Silber zu gewinnen.

Ich verschaffte mir eine Farbe-Flüssigkeit, die schon gebraucht worden war, wovon man aber noch nichts ausgeschieden hatte, und die blos mit dem zum Abspülen der Artikel angewendeten Wasser vermischt war. Von dem Niederschlage goss ich nun zuerst die Flüssigkeit ab, und süsste denselben dann vollständig aus, was lange währte, und wozu viel Wasser erforderlich war. Die abgegossene Flüssigkeit vereinigt mit den Aussüßwassern, wurde concentrirt, und zum Krystallisiren in die Kälte hingestellt; die dabei erhaltene Mutterlange wurde nochmals zum Krystallisiren hingestellt, darauf die erhaltenen Salze mit schwachem Alkoholausgesüßt, und die nun übriggebliebene Mutterlauge, welche grünlichgelb aussah, so wie die weingeistige Flüssigkeit abgedampft; der salzige Rückstand wog 4,5 Gr. Beim Zusammenschmelzen desselben mit 10 Gr. schwarzem Fluss und 5 Gr. Borax gab er ein kleines Goldkörnchen von 0,20 Gr. Gewicht, welches mit 0,03 Gr. Kupfer und einer Spur von Silber legirt war. Die mit Alkohol ausgesüßte salzige Masse war vollkommen weiss, und enthielt nicht eine Spur mehr von metallischen Substanzen. Die gut ausgesüßten unlöslichen Substanzen waren zähe und weiss, aber mit einigen Kohlentheilchen und Sandkörnern gemischt.

Wurden sie mit 5 Theilen Glätte und 1,50 Kohle erhitzt, so schmolzen sie sehr gut, und gaben 0,25 Blei, welches bei der Cupellation 0,0824 Gr. einer weissen Legirung von Gold und Silber hinterliess. Bei Behandlung derselben mit Salzsäure blieb ein Rückstand von 0,146 Gr., aus welchem kohlensaures Ammoniak 0,070 Chlorsilber auszog. Der nicht gelöste nur noch 0,076 wiegende Theil gab bei dem Versuche 0,040 Gold, welches noch 0,003 Silber enthielt.

Bei starkem Glühen verlieren diese Substanzen 0,46 ihres

Gewichts, und bleiben pulverig; dieser Verlust rührt von Wasser, von der mit der Thonerde verbundenen Schwefelsäure, von Kohle und ungefähr 0,01 Chlorsilber her. Digerirt man den Rückstand mit siedendem Wasser, so zieht diess 0,09 schwefelsaures Kali aus. Die vollständige Analyse giebt:

Schwefelsaures Kali	.	.	.	0,090	} basischer Alaun
Schwefelsäure	.	.	.	0,170	
Thonerde	.	.	.	0,335	
Gold	.	.	.	0,037	
Chlorsilber	.	.	.	0,070	
Kupferoxychlorür, Sand	.	.	.	0,076	
Wasser und Kohle	.	.	.	0,222	
				1,000.	

Hiernach ist die basisch schwefelsaure Thonerde, welche in diesen Substanzen mit dem schwefelsauren Kali verbunden ist, um den basischen Alaun zu bilden, zusammengesetzt aus:

Thonerde	.	.	.	0,6635	— 100
Schwefelsäure	.	.	.	0,3365	— 50,7.

Daher würde das basisch schwefelsaure Salz $\bar{A}_3 \bar{S}_2$ enthalten:

Thonerde	.	.	.	0,658	— 100
Schwefelsäure	.	.	.	0,342	— 52.

Es ist augenscheinlich dieses Salz, welches sich in dem basischen Alaun findet. Die 0,090 schwefelsaures Kali, mit welchem er verbunden ist, enthalten 0,0405 Schwefelsäure, oder besser ein Viertel so viel, als in der basisch schwefelsauren Thonerde enthalten ist. Der basische Alaun muss also eine Zusammensetzung haben, die durch die Formel $2 \bar{A}_3 \bar{S}_2 + \bar{K} \bar{S}$ ausgedrückt wird. Was das Wasser anlangt, so ist es wahrscheinlich, dass er 12 Atome desselben enthält. Digerirt man die unlöslichen getrockneten Substanzen mit Aetzammoniak, so löst sich das Chlorsilber, und der basische Alaun wird grösstentheils zersetzt. Beim Abdampfen schlägt sich das Chlorsilber nieder, und wenn dann die Auflösung bis zu einem gewissen Punkte eingedampft ist, bilden sich darin beim Erkalten octaëdrische Krystalle von gewöhnlichem Alaun. Diess rührt augenscheinlich davon her, dass die Thonerde sich in merklicher Menge im Aetzammoniak löst.

Die Zusammensetzung des Niederschlags von der Farbeflüssigkeit zeigt, dass bei der Einwirkung, welche die Mi-

218 Berthier, über das Färben der Goldarbeiten.

sung dieser Salze auf die in die siedende Farbe getauchte Legirung äussert, der Alaun zersetzt wird, und dass sich schwefelsaures Kali und ein grosser Theil der Schwefelsäure ausscheiden, um sich in ein unlösliches, sehr basisches Salz umzubilden. Die Schwefelsäure, welche der Alaun verliert, wird von dem Kali des Salpeters, und von dem, durch die freige-wordene Salpetersäure in Natron verwandelten Natrium des Kochsalzes gebunden, es entbindet sich salpetrige Säure und Chlor, welche auf die Metalle wie Königswasser einwirken, sie nämlich in Chlorverbindungen umwandeln. Zwei Umstände treffen also gleichzeitig zusammen, diese Wirkung hervorzubringen, nämlich die Neigung des Alauns, sich in ein basisches Salz zu verwandeln, und die Neigung, welche die salpetersauren Salze haben, die Base der Chlorverbindungen zu oxydiren, und sich dabei selbst zu zersetzen. Wirkte jeder dieser Umstände bloss allein, so würde durchaus kein Resultat daraus erfolgen; denn der Alaun wird nicht zersetzt, wenn man eine concentrirte Auflösung davon mit Salpeter, oder mit Kochsalz allein kochen lässt, und man kann selbst eine Mischung von Salpeter und Kochsalz in einem Silbertiegel vollständig schmelzen, ohne dass die geringste Entbindung eines Gases Statt findet; erhitzt man aber eine Auflösung einer Mischung von Salpeter, Kochsalz und Alaun bis zum Sieden, so entbindet sich in dem Augenblicke, wo die Flüssigkeit fast so weit eingedampft ist, dass sie krystallisiren will, salpetrige Säure und Chlor, und es entsteht ein weisser Niederschlag, der sich im Wasser nicht wieder auflösen kann, und nichts anderes als ein basisches Doppelsalz der Thonerde ist.

Hieraus geht hervor, dass die Gegenwart der Metalle nicht ein unumgänglich nothwendiger Umstand ist, damit sich die drei Salze wechselseitig zersetzen; allein dessen ungeachtet ist es gewiss, dass sie diese Zersetzung, in Folge der grossen Verwandtschaft, welche sie zum Chlor haben, beschleunigen. Wenn die Operation des Färbens bloss theilweise die Legirung anzugreifen bezweckte, um sie an solchen Stellen goldhaltiger zu machen, so würde man sich ganz einfach des hinlänglich verdünnten Königswassers bedienen können; aber es ist auch noch nöthig, dass der Gegenstand vollkommen rein aus der Farbe komme, ohne dass es nöthig ist, ihn zu poliren, um ihm,

wenn man es wünscht, ein mattes Ansehen zu lassen; da nun das Königswasser ihn mit einem Häutchen von Chlorsilber bedecken würde, welches man nicht, ohne ihn zu beschädigen, entfernen könnte, so bezweckt das angewendete Kochsalz, diese Kruste aufzulösen; da es aber, um diess zu können, als concentrirte siedende Auflösung angewendet werden muss, so würde es wahrscheinlich schwer sein, die Wirkung auch des schwächsten Königswassers gehörig zu regeln. Schwefelsäure zu einer Mischung von Salpeter und Kochsalz gesetzt, würde gewiss geeignet sein, die Goldlegirungen zu färben, ohne sie matt zu machen, und sie mit Chlorsilber zu bedecken; aber ihre Einwirkung würde rasch und lebhaft vor sich gehen, und der Grund, dass man sich ihrer nicht bedient, ist wahrscheinlich der, dass es zu viel Aufmerksamkeit bedürfen würde, um die oder jene Farbe zu erhalten, und zu vermeiden, dass der Abgang nicht das Minimum übersteige, zu dem es gebracht werden kann. Allen diesen Uebelständen hat man durch diess von den Goldarbeitern angewendete Gemisch von Salzen vorgebeugt, und es verdient bemerkt zu werden, dass man durch blossen Zufall dahin gelangt ist, eine so gut zusammengestellte Verbindung zu entdecken, welche ihren Zweck auch so gut erreicht.

Um sich von der Art der Einwirkung der Farbeflüssigkeit Rechenschaft zu geben, ist es nöthig zu untersuchen, wie sie sich zu jedem der drei Metalle, aus denen zusammen man die Goldartikel macht, einzeln genommen verhält. Ich fand dabei Folgendes:

Concentrirte Farbeflüssigkeit löst bei Siedehitze leicht das Gold auf, welches in der Flüssigkeit als Chlorverbindung aufgelöst bleibt, während sich ein Niederschlag von basischem Alaun bildet.

Das Silber wird noch stärker angegriffen, und in Chlorsilber verwandelt, und wenn die Menge des Kochsalzes hinreichend ist, löst sich diese Chlorverbindung ebenso wie das Gold auf; beim Erkalten jedoch scheidet sich ein Theil davon aus, und verdünnt man die Flüssigkeit mit viel Wasser, so schlägt sich auch der übrige Theil daraus nieder, und die Auflösung enthält nur noch höchst unbedeutende Spuren davon.

Wird metallisches Kupfer in die siedende Farbeflüssigkeit

getaucht, so verliert es schnell seinen Glanz, wird röthlich matt, und ein grosser Theil davon löst sich auf, ohne dass sich etwas anderes als basischer Alaun niederschlägt. Die Flüssigkeit ist bräunlich gefärbt, und alles Kupfer, welches sie aufgelöst enthält, findet sich darin als Kupferchlorür; sie trübt sich weder beim Erkalten, noch durch Zusatz von Wasser; setzt man sie aber der Luft aus, so wird sie schnell grün, es bildet sich darin ein grüner Niederschlag von Kupferoxychlorür, und nach kurzer Zeit ist die sämmtliche Menge des darin gebliebenen Metalls in Kupferchlorid verwandelt. Man begreift jetzt sehr leicht, auf welche Weise das Farbewasser auf die legirten Goldarbeiten einwirkt; es greift nämlich die drei Metalle, woraus diese Legirung besteht, an, allein nicht auf gleichmässige Weise, und es löst sich verhältnissmässig eine viel grössere Menge Kupfer und Silber, als Gold, dessen Verwandtschaften sehr schwach sind; es ist sogar wahrscheinlich, dass die Menge des letzteren, welche man nach dem Färben in der Farbe findet, von kleinen scharfen und rauhen Erhabenheiten herrührt, welche man in Folge ihrer Form stark angegriffen, oder sogar vollständig weggenommen findet. Was aber die vorzüglichste Eigenschaft dieses Salzgemisches ausmacht, ist hauptsächlich der Umstand, dass es so schwach als chemisches Agens wirkt. Denn um die Metalle anzugreifen, muss die Auflösung sehr concentrirt sein, und diese Auflösungen sind in der Kälte noch ohne Wirkung, und wirken selbst bei der Siedehitze nur langsam und wenig lebhaft ein. In Folge dieser Eigenschaften kann man also mittelst der Mischung dieser drei Salze, die Legirungen mehr oder weniger tief angreifen, ohne dabei Gefahr zu laufen, den beabsichtigten Punct zu überschreiten, und zu grossen Abgang zu erleiden.

Zu gleicher Zeit kann man auch sehr leicht nach Belieben diese oder jene Farbennüance hervorbringen, indem man die Dauer der Operation darnach einrichtet. Alle zerstörende Einwirkung hört sogleich auf, sobald man die Goldarbeit aus der Farbe nimmt, oder sobald diese einige Grade unterhalb des Siedepunctes abgekühlt ist.

Ueberlässt man das Farbewasser, nach Herausnahme des Fabricats, sich selbst, giesst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, und süsst diesen ein oder zwei Mal mit

einer kleinen Menge reinen Wassers aus, so erhält man eine klare Flüssigkeit, welche beinahe alles Gold, ausserdem viel Kupfer und eine sehr merkliche Menge Chlorsilber enthält; aber der grösste Theil des letztern, welcher sich aus der Auflösung während des Erkalteus oder durch Zusatz von Wasser ausgeschieden hat, findet sich in dem Niederschlage des basischen Alauns wieder. Setzte man vor dem Abgiessen sogleich viel Wasser zur Farbe, so würden nur Spuren von Silber in der klaren Flüssigkeit zurückbleiben; und geschieht im Gegentheil das Aussüssen des Niederschlags besser, als diess gewöhnlich der Fall ist, so würde sie beinahe die ganze Menge des Goldes enthalten. Damit aber dieses Metall gänzlich in Auflösung erhalten bleibe, ist es unerlässlich, mit der grössten Sorgfalt die Berührung oder Vermischung mit organischen Substanzen zu vermeiden, welche es reduciren und mit grosser Leichtigkeit niederschlagen.

Die Art und Weise aus solchen Farbeflüssigkeiten Gold und Silber zu gewinnen, ist, wie sie allgemein im Gebrauche ist, augenscheinlich sehr mangelhaft; denn sie ist verwickelt, und liefert als Resultat mit Silber legirtes Gold, und mit Gold legirtes Silber, während es in ökonomischer Hinsicht wichtig ist, diese beiden Metalle so viel wie möglich vollständig getrennt von einander zu erhalten. Die beste Methode es zu behandeln würde darin bestehen, es unmittelbar mit einer Menge reinen Wassers zu verdünnen, die hinreichend ist, dass keine merkliche Spur von Chlorsilber mehr in der Flüssigkeit zurückbleibt, dann hierzu Schwefelsäure oder Salzsäure hinzuzusetzen, um den basischen Alaun und das Kupferchlorür wieder aufzulösen, und zwar diess in solchem Verhältnisse, dass die Flüssigkeit merklich sauer bliebe. Ferner den nun bloß noch mit Sand vermischten Rückstand von Chlorsilber gut auszusüssen, ihn durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kalk u. s. w. zu reduciren, und endlich das in der klaren Flüssigkeit aufgelöst gebliebene Gold mittelst schwefelsaurem Eisenoxydul, oder Kleesäure und kleesauren Alkalien, welche gegenwärtig zu sehr niedrigen Preisen im Handel vorkommen, niederzuschlagen; in jedem Falle jedoch muss man vermeiden, sich des metallischen Eisens zu bedienen, weil diess das Kupfer zugleich mit dem Golde niederschlägt.

Der Alaun ist nicht die einzige Substanz, welche zur wechselseitigen Zersetzung des Salpeters und Kochsalzes angewendet werden könnte, und ihnen die Eigenschaft giebt, die Metalle in Chlorverbindungen umzuwandeln. Alle löslichen Salze, welche schwache Basen enthalten, haben dieselbe Wirkung; so greift neutrales schwefelsaures Eisenoxyd mit Salpeter und Kochsalz gemischt, sehr gut die Goldlegirungen an, aber auch hier muss, wie bei dem Alaun, die Salzlösung gesättigt sein, und bis zum Sieden erhitzt werden, und es bildet sich im Verlauf der Operation ein ockerartiger Niederschlag von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd. Die einfach schwefelsaure Thonerde würde sich auf dieselbe Weise wie das schwefelsaure Eisenoxyd verhalten. Die Neutralsalze, wie die schwefelsaure Magnesia, das schwefelsaure Kupferoxyd, das schwefelsaure Eisenoxydul, sind nicht im Stande dieselbe Wirkung hervorzu- bringen, weil die starken Basen, die sie enthalten, unter solchen Verhältnissen die Bildung von basischen Salzen nicht vor sich gehen lassen. Endlich kann das reine, doppelt schwefelsaure Kali, obschon es eine sehr saure Reaction zeigt, auch nicht zur Auflösung dieser Metalle angewendet werden; es wirkt durchaus nicht, selbst dann nicht, wenn die Salzlösung so weit concentrirt ist, dass sie eben krystallisiren will, und sie beständig in vollem Sieden erhalten wird; augenscheinlich ist der Grund dieses passiven Verhaltens die starke Basicität des Kalis.

II.

Versuch einer Theorie über die Behandlung der Eisenerze in den Hohöfen, und Aufstellung mehrerer neuer Principien, welche man daraus über die Art der Wirkung der Kohle, wenn sie als reducirendes Mittel betrachtet wird, ableiten kann,

VON

F. LE PLAY, Bergingenieur.

(L'Institut 4ème année No. 141.)

In einer Einleitung giebt Herr Le Play folgenden kurzgefassten Abriss seiner Arbeit: Nach einer Reihe von mehrjährigen Untersuchungen glaube ich endlich dahin gelangt zu