LXXI.

Ueber einige Erscheinungen bei der Cupellation der Legirungen von Gold und Silber.

Von

A. Levöl.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* III. Série. Septbr. 1845.)

Die Probirkunst ist bis jetzt nur in technischer Beziehung studirt und die merkwürdigen Erscheinungen, welche man dabei fortwährend beobachtet, entbehren im Allgemeinen einer genügenden Erklärung. Seit mehr als zwanzig Jahren mit dieser interessanten Kunst beschäftigt, konnte ich mich für eine gewisse Anzahl dieser Erscheinungen von alle dem überzeugen, was bei ihren Erklärungen zu wünschen übrig bleibt. Ich suchte neue, welche in besserem Einklange mit den Thatsachen ständen, und werde in Folgendem die Unzulässigkeit des grössten Theils dieser Theorien darthun.

Oxydationszustand des Bleies und des Kupfers in den gewöhnlichen Capellen.

Die Schriftsteller, welche über die Cupellation geschrieben haben, haben nichts über diesen Gegenstand angegeben. In Betreff des Bleies deutet Alles darauf hin, dass es nicht wohl anders als im Zustande des Oxyds vorhanden sein kann; die gelbe Farbe, welche die Capellen durch Einsaugen des Oxyds in höherer Temperatur annehmen, und alle übrigen Eigenschaften desselben sprechen dafür; beim Kupfer dagegen ist die Frage nicht durch eine ähnliche Betrachtung zu entscheiden. Die Capellen, welche von den Oxyden des Bleies und des Kupfers durchdrungen sind, zeigen eine dunkelgrüne Farbe nach dem Erkalten und an den Rändern erkennt man fast stets Kupferoxydul durch röthliche Färbung derselben. Auch findet diese Angabe in Berthier's Versuchen eine Stütze, aus welchen hervorgeht, dass das Kupferoxyd durch geschmolzene Bleiglätte in Oxydul übergeht. Ueberdiess stellte ich einige Versuche hierüber an, um diese Frage wenigstens für die übliche Cupellation zu entscheiden; diese entwickelten mit Salpetersäure in der That rothe Dämpfe, allein ich erkannte diesen Weg der Prüfung bald als fehlerhaft, indem auch blos mit

Bleioxyd durchdrungene sich eben so verhielten, was in einem Chlorgehalte der Capellen seinen Grund fand.

Ich stellte zwei neue Capellen in kleine runde Tiegel, so dass sie nur um einige Millimeter aus den Tiegeln herausragten, und erhitzte sie in einer Muffel so stark und so lange, bis aller kohlen-saurer Kalk, welchen die Capellen noch enthalten konnten, zersetzt sein musste. Hierauf wurden sie gewogen und wieder in die Muffel gebracht, und als sie die nöthige Temperatur angenommen hatten, brachte ich in die eine 9 Grm. reines Blei und in die andere dieselbe Menge Blei + 0,5 Grm. Kupfer. Nach vollständiger Absorption der Metalle fand ich das Gewicht der ersteren Capelle um 0,640 Grm. vermehrt. Dieses Gewicht differirt von dem für die Sauerstoffaufnahme des angewandten Bleies berechneten = 0,695 Grm. um 0,055 Grm. Da diese Menge von 0,055 das bei der Operation verflüchtigte Blei ausdrückt, so musste ich sie zu dem bei der zweiten Cupellation mit dem Kupferzusatze erhaltenen Ueberschusse hinzuaddiren, welcher 0,730 Grm. betrug; die Summe beträgt 0,785 und die vom Kupfer aufgenommene Menge Sauerstoff 0,090 Grm. Ein zweiter, auf dieselbe Weise angestellter Versuch gab die folgenden Resultate: Verflüchtigtes Bleioxyd = 0,070 Grm., vom Kupfer aufgenommener Sauerstoff = 0,110 Grm.

Eine Quantität von 0,5 Grm. Kupferoxyd müsste aber 0,126 Sauerstoff aufnehmen, um CuO , und 0,063 Grm., um Cu_2O zu bilden. Der Theorie nach und auf einige andere Andeutungen gestützt, glaube ich, dass, wenn auch die angewandte Methode der Bestimmung auf keinen hohen Grad von Genauigkeit Anspruch machen kann, diese Versuche wenigstens genügend sind, um zu zeigen, dass das Kupfer bei der gewöhnlichen Cupellation nicht vollständig mit Sauerstoff gesättigt ist und dass es denselben in Folge dessen unter gewissen äusseren Umständen aufnehmen könne. Dieser Umstand diene mir zu einer neuen Erklärung des *Blickens*. Zuvor werde ich indessen noch einige Betrachtungen zur Stütze der vorliegenden Frage beibringen.

Es werden von den Capellen nur solche Metalloxyde aufgesogen, welche schmelzbar sind; die des Zinks, Zinnes, Nickels etc. z. B. nicht, während die des Bleies und des Wismuths aufgenommen werden. Vom Kupfer aber sind nur das Oxydul und Verbindungen desselben mit dem Oxyde schmelzbar, das reine Oxyd

ist es durchaus nicht und es muss daher die höhere Oxydation des Oxyduls erst nach dem Einsaugen in die Capelle stattfinden.

Das Blicken.

Die unter diesem Namen dem Probirer bekannte Erscheinung wird von den Autoren dem Verschwinden der letzten Reste des geschmolzenen Oxyds durch das Einsaugen der Capelle zugeschrieben. Aber es ist leicht einzusehen, dass diese Erklärungsweise nicht rationell ist, denn man versteht daraus nicht, auf welche Weise gegen das Ende der Operation, wo alle chemische Wirkung aufzuhören scheint, durch die Entfernung des Oxyds, welche ohnehin während der ganzen Dauer der Operation stattfindet, Hitze und Licht erzeugt werden könne. Dazu ist es bekannt, dass diese Erscheinung dann nicht eintritt, wenn in der Probe nicht viel Kupfer ist.

Nach einer andern Erklärungsweise, die ich aber für noch weniger haltbar halte, soll die das Blicken erzeugende Wärme durch die Aenderung des Aggregatzustandes entwickelt werden; es fällt meistens der Punct, wo das Metall fest wird, mit demjenigen, wo es blickt, fast zusammen; allein man könnte, da dieses ohnehin nicht immer der Fall ist, einwenden, dass die Erscheinung bei Proben von sehr hohem Gehalte gar nicht eintritt. Ich füge noch hinzu, dass man sie auch bei reinen Metallen, welche man auf neuen Capellen geschmolzen hat, nicht bemerkt.

Um nach meiner Ansicht das in Frage stehende Phänomen zu erklären, muss ich an den vorhin besprochenen Oxydationszustand des Kupfers erinnern. Gleichfalls ist die bekannte Eigenschaft des Silbers, den im geschmolzenen Zustande absorbirten Sauerstoff beim Erkalten plötzlich fahren zu lassen, zu berücksichtigen. Dieses vorausgesetzt, erkläre ich die Erscheinung des Blickens folgendermaassen:

Das Silber verliert im Erstarren den absorbirten Sauerstoff, welchen das Kupferoxydul, auf welchem die Probe liegt, an sich reisst, und indem derselbe vom Regulus an dieses übertritt, erleidet er beim Uebergange aus dem aufgelösten Zustande in den festen eine Aggregatzustandsänderung, und dieser Umstand ist nach meiner Ansicht die Ursache der Lichterscheinung. Es erklärt sich dadurch, weshalb die Erscheinung bei feinen Metallen gar nicht eintritt, indem dabei kein Abfliessen des Sauerstoffes in

das Innere der Capelle stattfinden kann und derselbe, indem er sich dabei gasförmig entwickelt, keine Wärme frei werden lässt, sondern sie vielmehr bindet. Die Erscheinung des Spratzens, womit ich mich weiter unten beschäftigen werde, unterstützt diese Betrachtungsweise noch mehr, in sofern sie bei reinem Metalle viel häufiger eintritt als bei Gegenwart von Kupfer.

Es verdient dabei ferner bemerkt zu werden, dass die Capellen, welche zum Probiren von kupferhaltigem Silber oder Gold gedient haben, stets einen schwarzen Fleck von Kupferoxyd da zeigen, wo das Korn erstarrt ist. Dieser Fleck, welcher immer von den übrigen mit Oxyd durchdrungenen Partien der Capelle absticht, ist um so weniger hemerklich, als die Proben weniger kupferhaltig sind. Man kann in der That das Korn im Momente der Erscheinung der Regenbogenfarben auf der Capelle herumführen, ohne dass es auch nur eine Spur hinterliesse, während es im Momente des Erstarrens stets jenen schwarzen Fleck erzeugt. Nicht immer ist die Capelle im Stande, allen Sauerstoff so schnell aufzusaugen, dass nicht noch ein Rückhalt davon bliebe, denn streng genommen sind selbst die kupferhaltigen Körner noch im Stande zu spratzen. Aber es ist eine dem Probirer wohl bekannte Thatsache, dass die Abwesenheit von Kupfer das Spratzen begünstigt.

Die Erscheinung des Spratzens.

Man versteht darunter das Aufblähen eines Metalles, dessen äussere, zuerst erstarrte Hülle durch die innere herausgedrängte, noch flüssige Masse ungestüm durchbrochen wird.

Man hat verschiedene Erklärungsweisen dafür vorgeschlagen; die älteste legte ihr eine physikalische Ursache zu Grunde, welche in der Contraction der äusseren erstarrenden Rinde, wodurch die innere Masse herausgepresst werde, bestehen sollte. Diese Hypothese, welche an und für sich rationell ist, konnte, so lange man keine genüendere hatte, beibehalten werden; man verliess sie indessen, als man fand, dass das geschmolzene Silber die eigenthümliche Eigenschaft habe, den atmosphärischen Sauerstoff aufzunehmen, den es beim Erstarren wiederum fahren lässt. Die grosse Menge (das 20fache Volumen des Metalles nach Gay-Lussac) des plötzlich entweichenden Sauerstoffes erklärt die Erschei-

nung zur Genüge. Diese Theorie wurde von den meisten Chemikern angenommen, bis man endlich glaubte, dieselbe, ohne die im Laufe der Zeit angenommenen Hypothesen zu bestreiten, durch eine neue ersetzen zu müssen. Nach dem Autor soll das feste Silber weniger dicht als das geschmolzene sein, und wenn ich es richtig verstanden habe, soll dann das eingeschlossene, noch flüssige Metall, indem es fest wird und dabei ein grösseres Volumen einnimmt, die anliegenden Theile fortdrängen und so die äusseren, bereits erstarrten Theile durchbrechen. Aber abgesehen davon, dass zu Barren ausgegossenes Silber viel mehr zusammengezogen als nach Art des Wismuths ausgedehnt erscheint, wie konnte sich der Beobachter so sehr täuschen und festes Silber auf flüssigem schwimmen sehen? Meinerseits habe ich sehr oft Silber schmelzen müssen und niemals jene Erscheinung beobachtet, welche mir gewiss nicht entgangen wäre. Es ist mir hingegen oft vorgekommen, dass ich bei Silber, welches zu Barren ausgegossen und, um die Sauerstoffabsorption zu verhüten, nicht mehr als nöthig erhitzt werden sollte, auf dem Boden des Tiegels noch ungeschmolzenes Metall fand. Kurz zusammengefasst, erscheint mir die Erscheinung des Spratzens, als durch den Sauerstoff veranlasst betrachtet, am meisten rationell zu sein, die einzige Erklärung, welche man für jetzt zulassen darf. Ich würde diesen Gegenstand nicht besprochen haben, wenn ich nicht weiter daran die Beseitigung eines Irrthums hätte anknüpfen wollen, welcher sich in den meisten Werken findet, dass nämlich eine geringe Beimengung von Gold das Spratzen verhindern solle. Um zu beweisen, dass diese Behauptung irrig sei, könnte ich mich darauf beschränken, dass es allen Probirern bekannt ist, wie schwer es ist, das Spratzen bei Feingoldproben zu verhüten, während das Korn etwa gegen ein Viertel seines Gewichtes Gold enthält.

Es schien mir indessen immerhin interessant zu sein, durch einige Versuche die Grenze, bei welcher das Gold das Spratzen hindert, zu bestimmen. Diese tritt nach meinen Untersuchungen bei Legirungen von Gold und Silber zu gleichen Theilen ein. Herrscht aber das Silber vor, so tritt wenige Augenblicke nach dem Erstarren der äussern Theile das Spratzen ein und es ist dabei bemerkenswerth, dass die herausgetretene Masse stets viel ärmer an Gold ist als die zurückbleibende Legirung, und zwar in einem constanten Verhältnisse, so wie es die folgenden Resultate

von Legirungen zeigen, welche aus reinem Gold und reinem Silber auf der Capelle zusammengeschmolzen wurden.

	I. Metall. Gehalt des ausgetriebenen Theiles.		Gehalt des Rückstandes.	
	I.	II.	I.	II.
Silber	902	902	863	863
Gold	98	98	137	137
	<hr/> 1000	<hr/> 1000	<hr/> 1000	<hr/> 1000.

Diese Resultate zeigen durch die Uebereinstimmung, dass die ausgetriebene Masse sowohl als die zurückbleibende homogen ist.

II. Eine weniger goldreiche Legirung:

	Metall. Ausgetriebener Theil.	Zurückbleibender Theil.
Silber	962	941
Gold	38	59
	<hr/> 1000	<hr/> 1000.

III. Der von voriger Substanz hinterbliebene Theil:

Silber	958	938
Gold	42	62
	<hr/> 1000	<hr/> 1000.

IV. Der von voriger Substanz hinterbliebene Theil:

Silber	951	930
	49	70
	<hr/> 1000	<hr/> 1000.

Alle diese Versuche zeigen nicht nur, dass das Gold, wenn es nur nicht bis zum gleichen Gewicht in seiner Legirung mit Silber steigt, das Spratzen nicht hindert, sondern auch, dass die Quantität Gold der zurückbleibenden Masse in einem constanten und sehr einfachen Verhältnisse zu der durch das Spratzen mit fortgerissenen Quantität stehe. Es ist dieses, wie man aus den Versuchen sieht, das Verhältniss von 3:2. Beim ersten Versuche ist es 1,4:1, beim zweiten 1,6:1, beim dritten 1,5:1 und endlich beim letzten 1,4:1. Es ist vielleicht möglich, dass man von diesen Beobachtungen in manchen Fällen, um den Goldgehalt im goldhaltigen Silber zu vergrössern, Gebrauch machen könne.

Die vorigen Bemerkungen sind deshalb für den Probirer wichtig, weil sie zeigen, dass man nicht das goldhaltige Silber nach Proben von solchen Massen beurtheilen darf, welche auch nur die geringsten Spuren vom Spratzen zeigen, so wie dieses bei dem im Grossen gewonnenen Silber der Fall ist. Es liegt im Interesse seiner Verantwortlichkeit, das goldhaltige Silber erst nach dem Umschmelzen mit einigen Tausendtheilen Kupfer auf seinen Gehalt zu prüfen, wodurch das Spratzen verhindert wird.

LXXII.

Ueber die Anwendung des Alkoholometers zur Bestimmung des specifischen Gewichtes, namentlich von Oel- und Fettsubstanzen.

Vom

Prof. *Scharling*.

(Aus den Verhandlungen der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu
Copenhagen.)

Vom Verfasser mitgetheilt.

In neuerer Zeit hat man vorgeschlagen, das Alkoholometer zur Untersuchung des specifischen Gewichtes auch von andern Substanzen zu benutzen, deren Gewicht geringer ist als das des Wassers, und besonders hat man sich dieses Instrumentes bedient zur Bestimmung der Güte der verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten von Oelen und der Fettsubstanzen überhaupt. Es ist nämlich oftmals von Wichtigkeit, dass die Oele und Fettstoffe, ungeachtet die meisten viele Eigenschaften gemein haben, nicht zufällig oder absichtlich verwechselt oder gemischt werden. Es ist hier indessen nicht die Absicht, die verschiedenen Mittel anzuführen, welche die Wissenschaft zur Untersuchung der verschiedenen Oele und Fettsubstanzen darbietet, sondern es werden hier nur einige Resultate mitgetheilt über die Anwendung des Alkoholometers zur Untersuchung solcher Substanzen.

Als ein Haupthinderniss bei der Anwendung des Alkoholometers zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Fettsubstanzen betrachtet man namentlich den Umstand, dass die verhält-