

niaks entstand eine sehr heftige Einwirkung, und die blaue Farbe der Verbindung, da wo sie am intensivsten war, ging in eine schön carminrothe über. Da die trockne Verbindung mit vielem überschüssigen wasserfreien schwefelsauren Ammoniak gemengt war, so sah sie weiß aus, mit röthlichen Stellen gemengt. Mit Wasser behandelt, löste dieses wasserfreies schwefelsaures Ammoniak, und schweflichtsaures Ammoniak auf, während Schwefel ungelöst zurückblieb.

VI. *Ueber die Wirkung des Chlorwasserstoffgases auf Silber in hoher Temperatur, und über die Scheidung durch Cementation; von Hrn. Boussingault.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. LIV p. 253*)

Die alten Chemiker belegten mit dem Namen der trocknen Scheidung ein Verfahren, mittelst dessen es ihnen durch eine lang fortgesetzte Cementation gelang, das Gold vom Silber und von anderen mit ihm legirten Metallen fast vollständig zu befreien. Diefs Verfahren ist sehr alt; erst gegen das Jahr 1350 fing die Scheidung durch Scheidewasser an sich in Europa zu verbreiten; allein wegen des hohen Preises der Säuren blieb diese Methode noch lange aus den Laboratorien der Probirer verbannt, während die Verfahrungsweisen des trocknen Weges, wie die Schwefelung mittelst rohen Antimons, die Behandlung mit Aetzsublimat, die Cementation mit einem Cement von Thon und Salz fortwährend zur Reinigung des Goldes angewandt wurden.

Seitdem mit den ungeheuren Fortschritten der chemischen Künste der hohe Preis der Säuren gefallen ist,

ward es auch bald erlaubt, die Scheidung auf nassem Wege im Großen auszuüben. Jedermann weiß, bis zu welcher Vollkommenheit die Affinirung der Gold- und Silberwaaren durch die französischen Chemiker gebracht worden ist. Gegenwärtig sind auch die alten Verfahrungsweisen in ganz Europa abgeschafft.

Die Künste, welche die Europäer zur Zeit der Eroberung nach Amerika verpflanzten, blieben daselbst in dem Grade stillstehen, daß ich noch kürzlich in vielen Werkstätten die Verfahrungsarten des Mittelalters vorfand. So wird in sehr wichtigen Anstalten, wie die Münzstätten von Neu-Granada, die Scheidung (*el apartado*) des im natürlichen Golde enthaltenen Silbers noch durch Cementation bewirkt. Gewiß war es ein sehr anziehender Umstand für mich, mitten in dieser Metallurgie des sechszehnten Jahrhunderts zu verweilen, nicht bloß jene complicirten Oefen zu betrachten, welche an die hermetische Philosophie erinnern, sondern auch auf Männer aus jener Zeit zu treffen und mich wissenschaftlich mit ihnen zu unterhalten. Man würde glauben Chemiker zu sehen, die aus einem dreihundertjährigen Schlafe aufgeweckt wären.

In der Münzstätte von Santa-Fé wird die Cementation immer angewandt, wenn das natürliche Gold von dem ihm oft in sehr starkem Verhältniß beigemengten Silber bis auf den zur Ausprägung von Goldmünzen gesetzlich bestimmten Gehalt befreit werden soll.

Das silberhaltige Gold wird, nachdem es gekörnt worden, in Töpfen aus einer porösen Erde der Cementation unterworfen. Diefes Cement ist ein Pulver, bestehend aus zwei Theilen Ziegelmehl und einem Theil Kochsalz. Man bringt zuerst auf den Boden des Gefäßes eine Schicht Cement, dann eine Schicht gekörnten Goldes, darauf wieder eine Schicht Cement und so fort. Die Cementschichten müssen ungefähr einen Zoll dick seyn. Ein Cementirtopf kann zehn bis funfzehn Pfund Gold enthalten.

Der Ofen, in welchem die Cementation geschieht, ist inwendig ein Cylinder von 4,5 Fufs Durchmesser und 9 Fufs Höhe; 3 Fufs über dem Boden befindet sich ein Rost zur Aufnahme der Cementirtöpfe. Unten, mit dem Fufsboden gleich, hat der Ofen ein Loch, zur Hineinbringung des Brennmaterials, sonst aber weder einen Rost für das Feuer noch einen Schornstein; die Cementirtöpfe werden von oben hineingebracht und herausgehoben.

Die Cementation dauert 24 bis 36 Stunden, nach Maafsgabe der Menge des auszuziehenden Silbers. Die Töpfe werden dabei bis zur Kirschrothgluth gebracht. Nach beendigter Operation wird das Cement in Wasser gerührt und das gekörnte Gold durch Waschen abgeschieden. Das Gold, welches dann gewöhnlich 21- bis 22karätig ist, wird nun in die zum Auswalzen geeigneten Stangen gegossen.

Das Cement, nachdem es zu einen dünnen Teig aufrührt worden, wird darauf mit einem Zehntel seines Gewichts an Kochsalz vermischt und darauf mit Quecksilber incorporirt; vom Quecksilber fügt man ungefähr 10 Mal so viel hinzu als Silber im Cement enthalten ist. Die Amalgamation geschieht in großen hölzernen Bottichen bei einer Temperatur von 14° bis 18° C. und dauert vier bis fünf Tage.

Das im Cement enthaltene Chlorsilber wird unter dem Einfluß des Kochsalzes durch das Quecksilber reducirt, das metallische Silber amalgamirt sich und das Quecksilberchlorür wird durch das Waschen fortgespült. Das Amalgam, welches man durch dies Verfahren erhält, ist immer sehr steif wegen der großen Menge Quecksilberchlorür, welche in seiner Masse verbreitet ist. Das durch diese Operation erhaltene Silber ist fast rein; es enthält blofs einige Tausendstel Gold.

In dem Act der Cementation wird das Silber durch die Einwirkung des trocknen Thons und des gleichfalls trocknen Kochsalzes in Chlorsilber verwandelt. Beim ge-

genwärtigen Zustände unserer Kenntnisse ist es fast unmöglich eine genügende Erklärung von den chemischen Actionen zu geben, die diese Umwandlungen bewirken können. Wie dem auch sey, so glaubte ich doch das Verfahren, obschon es mit ziemlich grobkörnigem silberhaltigen Golde gelingt, auf die Ausziehung des Silbers anwenden zu müssen, das in dem durch Auswaschen des Schwefelkieses von Marmato gewonnenen pulverförmigen Golde enthalten ist. Diefs Gold enthält gewöhnlich 0,26 Silber; ehe ich aber mit großen Mengen arbeitete, wollte ich einige Abänderungen des Verfahrens versuchen, nämlich einen weniger Brennmaterial verzehrenden Ofen einrichten, und namentlich, statt der zerbrechlichen Gefäße, Cornwallier Tiegel zur Aufnahme des Gemenges anwenden. Zu dem Ende brachte ich das Gemenge von pulverigem Golde und Cement in einen Tiegel, und setzte es 30 Stunden lang der Hitze eines mit Holzkohlen gespeisten Ofens aus. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich der Silbergehalt des Goldes aber nicht merklich geändert, ein Resultat, das mich in Erstaunen setzte. Ich hatte die Geduld, das pulverige Gold 72 Stunden lang zu erhitzen; allein dennoch war nach dieser Operation das Gold fast eben so mit Silber beladen wie zur Zeit als es in's Feuer gebracht ward. Mit einem Wort, alle Versuche, welche ich in guten Tiegeln anstellte, schlugen beständig fehl, und, zur großen Genugthuung der Werkleute, war ich gezwungen zur alten Methode zurückzukehren.

Es ward nun ungemein wahrscheinlich, dafs der Zutritt der Luft unumgänglich sey zur Cementation, wenigstens war es nur dadurch möglich, die Vorzüge der schlecht gebrannten porösen irdenen Gefäße vor den guten, und so zu sagen undurchdringlichen Tiegeln zu erklären. Um mich davon zu überzeugen; stellte ich folgenden Versuch an.

Ich nahm zwei Silberbleche, jedes 24,6 Gran wiegend; das eine brachte ich in die Mitte eines kleinen mit

Cement (bestehend aus Ziegmehl und Kochsalz) gefüllten Porcellangefäßes, setzte letzteres mitten in einen ausgefütterten Tiegel und umhüllte es wohl mit eingestampfter Kohle; mit einem Wort, ich traf alle Vorsichtsmaßregeln, um das Metall vor dem Zutritt der Luft zu schützen. Das andere Blech dagegen wurde auf eine Cement enthaltende Cupelle gebracht, und diese unter die Muffel eines Probirofens gesetzt, um so den Zutritt der Luft zu begünstigen. Es wurde 7 Stunden lang geheizt. Das in dem Tiegel eingeschlossene Blech hatte nicht merklich an Gewicht abgenommen; es wog noch 24,3 Grm. Das unter der Muffel gewesene Blech dagegen wog nicht mehr als 9,5 Grm., hatte also 15,1 Grm. verloren; die Oberfläche desselben war stark angefressen, und das Cement mit Chlorsilber imprägnirt.

Die Wirkung der Luft lag am Tage; allein es blieb noch zu untersuchen, auf welche Weise die Gegenwart der Luft zur Umwandlung des Silbers in Chlorsilber beitragen könne. Zunächst suchte ich zu ermitteln, ob Kochsalz allein bei Rothglühhitze das Silber angreifen könne. Ein Silberblech, in einer Cupelle mit Kochsalz bedeckt und unter die Muffel gebracht, erlitt keine Veränderung, selbst nicht nach dreistündiger Erhitzung. Während dieses Versuchs hatte ich Gelegenheit zu beobachten, wie sehr die Verflüchtigung des Chlornatriums durch einen sehr heißen Luftstrom begünstigt werde. War das Salz einmal in der Cupelle, so gab es starke Dämpfe und in kurzer Zeit war es ganz verschwunden. Die Anwesenheit einer Erde ist also nöthig, damit das Kochsalz das Silber in Chlorsilber umwandeln könne, und da der Thon, welcher mit in die Zusammensetzung des Cements gehört, aus Kieselerde und Thonerde besteht, so schien es mir interessant, die Wirkung dieser Erden einzeln zu studiren.

Zwei Silberbleche, jedes 6,5 Gr. wiegend, wurden auf zwei verschiedene Cupellen gebracht, das eine mit

einem Cement aus Kieselerde und Kochsalz, das andere mit einem Cement aus Thonerde und Kochsalz. Die Muffel des Ofens wurde vier Stunden lang oberhalb der Kirschrothgluth erhalten. Das in das Thoncement gebrachte Silber war vollständig verschwunden. Das Cement war nach dem Erkalten schwach zusammengebacken; es zeigte ein krystallinisches Gefüge und einen nicht merkbar salzigen Geschmack. Beim Herausnehmen aus dem Ofen war es blendend weiß, allein im Sonnenlicht nahm es bald eine ziemlich dunkel violette Farbe an. Das im Kieselcement gewesene Silber wog noch 4 Gr.; es zeigte auf seiner ganzen Oberfläche ein sehr merkwürdiges krystallinisches Gefüge; an einigen Punkten bemerkte man einen stark am Metalle haftenden olivengrünen Ueberzug. Das Cement besaß keinen salzigen Geschmack, aber, wo es das Silber berührt hatte, eine dunkel braune Farbe, und war fast vollständig verglast. Ohne Zweifel ist es diese Verglasung, welcher man den schlechten Erfolg der Cementation in dem kieselerdigen Gemenge zuschreiben muß.

Bekanntlich übt die Kieselerde in hoher Temperatur durchaus keinen Einfluß auf das Kochsalz aus, sobald beide Stoffe vollkommen trocken sind; allein nach den merkwürdigen Versuchen der HH. Thénard und Gay-Lussac wird durch die Gegenwart von Wasserdämpfen sogleich eine sehr starke Reaction hervorgerufen, wobei Chlorwasserstoffgas entweicht, und kieselsaures Natron entsteht. Bei den erwähnten Versuchen hatte offenbar Wasserdampf mit gewirkt, da das Kochsalz durch die Kieselerde verglast worden war. Die Luft, welche die Muffel des Cupellenofens durchstrich, mußte also hinreichend Wasserdampf herbeigeführt haben, damit jene Reaction stattfinden konnte. Bei der Cementation im Großen, wie man sie zu Santa-Fé ausübt, sind die zu cementirenden Substanzen beständig mit dem Wasserdampf umgeben, welcher sich durch die Verbrennung eines so wasserstoffhaltigen Körpers wie das Holz nothwendig bildet.

Um zu beweisen, daß es wirklich der in der Atmosphäre enthaltene oder während der Verbrennung gebildete Wasserdampf sey, was die Cementation begünstigt, brachte ich in ein Porcellanrohr, umgeben von Cement, ein Silberblech, und nachdem ich es rothglühend gemacht, liefs ich einen anhaltenden Strom recht getrockneter Luft durchstreichen. Wie zu erwarten erlitt das Silber keine Veränderung.

Es blieb noch eine Schwierigkeit zu heben. Wenn, wie es erwiesen schien, der Wasserdampf das Agens ist, welches bei der Cementation die Wirkung der Erden auf das Kochsalz bedingt, so muß nothwendig eine Erzeugung von Chlorwasserstoffgas stattfinden, und, da wir erkannt haben, daß das Silber in Chlorsilber umgewandelt wird, sind wir zu dem Glauben geführt, daß das Chlorwasserstoffgas in der Rothglühhitze durch das Silber zersetzt werde, wiewohl man im Allgemeinen annimmt, daß das Silber selbst in hoher Temperatur keine Einwirkung auf dieß Gas ausübe. Diesen Punkt zu ermitteln war daher wichtig.

Ein spiralförmig aufgerolltes Silberblech wurde in ein im Ofen liegendes Porcellanrohr gelegt. An einem Ende wurde ein über Chlorcalcium getrockneter Strom von Chlorwasserstoffgas hineingeleitet ¹⁾, und am andern

1) Bei meinen ersten Versuchen traf ich nicht die Vorsicht, die Säure zu trocknen; allein auf die mir gemachte Bemerkung, daß unter dem Einfluß der Chlorwasserstoffsäure das Wasser durch das Silber zersetzt werden könnte, liefs ich bei meinen späteren Versuchen das Gas zuvor über Chlorcalcium streichen. Es stieg noch der Zweifel auf, daß das Chlorcalcium vielleicht die Säure nicht vollständig entwässere. Um zu erfahren, ob das Chlorwasserstoffgas, nach dem Hinübergang über Chlorcalcium vollkommen trocken sey, benutzte ich das von den HH. Thénard und Gay-Lussac angewandte Mittel. Ich mengte das Chlorwasserstoffgas mit Fluoborgas. Das Gemenge blieb vollkommen durchsichtig; ein Beweis von der Abwesenheit der kleinsten Menge von Wasserdampf. Um mich von der hygroskopischen

Ende ein Rohr angekittet, das unter einer mit Wasser gefüllten Glocke endigte. Als das Silber zur Rothgluth gebracht worden, fing Wasserstoffgas an zu entweichen; allein die Entwicklung hörte bald auf und das Chlorwasserstoffgas fuhr fort unzersetzt hindurchzustreichen, wobei das Wasser in der Glocke schnell sauer ward. Bei Untersuchung des Silberblechs fand sich, daß es auf der Oberfläche mit einem Firniß von Chlorsilber überzogen war. Man hätte dieß Resultat vorhersehen können, denn offenbar war das Metall durch diesen Ueberzug von Chlorsilber gegen die Säure in Schutz gestellt.

Zur Abhülfe dieses Uebelstandes wurde das Silber mit Thonerde umgeben, um damit das Chlorsilber zu absorbiren. Dieser zweite Versuch ging viel besser als der erste; es war möglich mehre Eprouvetten mit Wasserstoffgas zu sammeln. Der Eintritt des Gases in die Glocke geschah in Gestalt sehr kleiner Blasen, und man konnte an der starken Sauerheit, welche das vom Gase durchstrichene Wasser annahm, ersehen, daß der größte Theil der Säure der Zersetzung entging. Die Entwicklung des Wasserstoffgases verlangsamte sich immer mehr und mehr, und hörte endlich ganz auf. Das Silber war stark angegriffen, das entstandene Chlorsilber nur sehr wenig in die Thonerde eingedrungen, und das Metall noch mit einer Schicht Chlorsilber bekleidet, was erklärt, warum die Entwicklung des Wasserstoffgases vor der Zerstörung des Silbers aufhörte.

Bei einem neuen Versuch setzte ich Kochsalz zur Thonerde, und nun ging die Operation ungehindert von Statten. Die Entwicklung des Wasserstoffgases geschah immer in sehr kleinen Blasen, und, wie bei den vorherigen Versuchen, ging der größte Theil der Säure unverändert über. Der Zusatz des Kochsalzes hatte das Ein-

schen Empfindlichkeit des Fluoborgases zu überzeugen, liefs ich in das Gemengé eine sehr kleine Blase atmosphärischer Luft treten; augenblicklich bildete sich in der Glocke eine dicke Wolke.

dringen des Chlorsilbers in die Thonerde auffallend begünstigt, und es ist mehr als wahrscheinlich, daß dies von der Neigung beider Chlorüre zur wechselseitigen Verbindung herrührt. Man kann dies Doppelchlorid sogar dadurch erzeugen, daß man Chlorsilber in schmelzendes Chlornatrium schüttet. Dies Doppelchlorid erstarrt in dunkler Rothgluth; erkaltet ist es glasig, durchsichtig, schwach opalisirend, von salzigem, durchaus nicht metallischem Geschmack; es wird im Sonnenlicht violett und vom Wasser zersetzt.

Ich habe die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Silber noch auf folgende Weise bestätigt. Ein Silberstreif, 13,3 Gr. wiegend und sehr dünn ausgewalzt, wurde in eine Cupelle gebracht, diese unter die Muffel gesetzt und in letztere eine Stunde lang ein Strom von Chlorwasserstoffgas hineingeleitet. Während der ganzen Zeit des Versuchs stieg von der Cupelle ein leichter weißer Dampf auf. Nach beendigter Operation wog der Silberstreif nur 9,5 Gr., seine Oberfläche war schön matt, und auf der Cupelle keine Spur von Chlorsilber sichtbar; das Chlorsilber war also in dem Maße, als es sich auf der Oberfläche des Metalls gebildet hatte, durch den Gasstrom, der beständig durch die Muffel des Ofens ging, mit fortgerissen.

Die Eigenschaft des Silbers, Sauerstoff in hoher Temperatur zu binden, könnte die Vermuthung erregen, daß bei der Cementation der Zutritt der Luft die Einwirkung der Säure begünstige; allein ein vergleichender Versuch mit zwei Silberblechen von genau gleich großer Oberfläche zeigte, daß der Sauerstoff nicht merklich die Wirkung des Chlorwasserstoffgases auf das Silber befördert.

Die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch Silber ist eine ähnliche Thatsache wie die Zersetzung des Wassers durch Eisen. Das Silber bindet das Chlor der Chlorwasserstoffsäure wie das Eisen den Sauerstoff des Wasserdampfs, und in beiden Fällen wird Wasserstoff-

gas in Freiheit gesetzt. Indefs bei der Temperatur, bei welcher diese Zersetzungen zu Stande kommen, hat das Wasserstoffgas die Eigenschaft, das Chlorsilber, wie das Eisenoxyd, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Wasser in den metallischen Zustand zurückzuführen.

Wenn man Silber einem anhaltenden Strom von Chlorwasserstoffsäuregas aussetzt, wird das entwickelte Wasserstoffgas sogleich unter eine zu große Menge von Chlorwasserstoffgas vertheilt, als daß es auf schon entstandenes Chlorsilber einwirken könnte, und überdies wird es durch den fortdauernden Strom der Säure schnell zum Apparat hinausgeführt. Reducirt man aber Chlorsilber durch Wasserstoffgas, so findet das Umgekehrte statt. Die Chlorwasserstoffsäure, die sich bildet, wird so zu sagen in dem Wasserstoffgas ersäuft, und so ist es ihr unmöglich auf das schon reducirte Silber einzuwirken. Will man demnach Silber durch Chlorwasserstoffsäuregas in Chlorsilber umwandeln, so muß man einen großen Ueberschuß dieser Säure anwenden; aus demselben Grunde muß man, will man Chlorsilber reduciren, das Wasserstoffgas in einem viel größeren Verhältniß anwenden als zur Umwandlung des Chlors in Chlorwasserstoffsäure nöthig ist.

Die Thatsache der Zersetzung des Chlorwasserstoffgases durch das Silber einmal erwiesen, erklären sich die Erscheinungen bei der Cementation gewissermaßen von selbst. Der Thon des Cements reagirt, unterstützt vom Wasserdampf, auf das Kochsalz, daraus entsteht Chlorwasserstoffsäure, welche das Silber angreift und es in Chlorsilber verwandelt. Das Chlorsilber verbindet sich wahrscheinlich mit dem Kochsalz, es bildet ein Doppelchlorid, welches sich in das Cement zieht und so die Silberfläche vollkommen blank zurückläßt. Dieser Umstand gestattet der sich bildenden Säure unaufhörlich auf das Metall zu wirken, bis es ganz in Chlorsilber verwandelt ist.
