

keit und ein vorläufiger Zusammenhang bewirkt wird. Hierauf folgt ein nochmaliges Pressen in einer anderen, der vollendeten Gestalt entsprechenden Form, ebenfalls unter Anwendung von Wärme. Die so gewonnene Masse kann zu einer Menge von Gegenständen, als Pfeifenspitzen, Stockgriffen, Knöpfen u. s. w., verwendet werden.

7) Wie Marmorabfälle zur Entwicklung von Kohlenensäure behufs Darstellung künstlicher Mineralwasser benutzt werden können, ist in unsrer Illust. Deutschen Gewerbe-Zeitung, Jahrg. 1860, S. 345, gezeigt.

8) Ueber die Gewinnung des Silbers von versilberten Kupferabfällen hat Dr. C. Stölzel in Nürnberg in dem Polytechn. Journ. Bd. 154, S. 51 ff. Folgendes mitgetheilt: Unter den vielfältigen Industriezweigen Nürnbergs haben besonders diejenigen eine große Bedeutung erlangt, welche sich mit der Verarbeitung der Metalle und der Legirungen, namentlich von Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Messing, zu den verschiedensten Gegenständen des Bedürfnisses und Luxus beschäftigen. Eine Reihe von Fabrikationen liefert ausschließlich versilberte kupferne Producte, wie Drähte, Flittern, Kantillen, plattirte Waren, und es entstehen hierbei eine Menge Abfälle, deren Verwerthung nur sehr unvollkommen geschieht, wodurch alljährlich ansehnliche Summen unbeachtet verloren gehen. Der Grund hiervon liegt darin, daß bisher kein Verfahren allgemein bekannt war, welches gestattet, mit wenig Kosten und Zeitaufwand die Entsilberung der Abfälle vorzunehmen und das zurück gebliebene Kupfer als solches wieder zu verwenden.

Auflösung der Kupferabfälle in Schwefelsäure, Niederschlagen des Silbers durch Cementation und Darstellung von Kupfervitriol würde um deswillen nicht lohnend sein, weil diese Abfälle von Gegenständen herrühren, bei denen hauptsächlich nur das beste theure russische Kupfer Verwendung findet, und der Preis des letztern in dem Vitriol nicht wieder erhalten werden kann, der eben so gut aus den Kupferabfällen viel schlechterer Beschaffenheit oder aus kupferhaltigen Hüttenproducten herstellbar ist. Man ließ deshalb bei Abfällen von Flittern, Kantillen, Drähten u. s. w., die einen sehr dünnen Silberüberzug haben, das Silber ganz unbeachtet und schmolz sie mit neuem Kupfer wieder ein; silberplattirte Abfälle dagegen, die eine stärkere Silberschicht auf sich tragen, wurden an die Münze abgegeben, und konnte von dort aus ein im Verhältniß der Güte des Kupfers nur geringer Werth zurück erstattet werden.

Bei mehrfachen Versuchen, Kupfer von einer darauf haftenden Silberschicht zu befreien, ohne daß das Kupfer selbst mit angegriffen oder gar in Lösung übergeführt werden muß, ergab sich ein einfaches Mittel zur Erreichung dieses Zwecks in dem Verhalten von concentrirter Salpetersäure gegen Silber und Kupfer. Bringt man diese Metalle in gewöhnliche käufliche concentrirte Salpetersäure von etwa 1,47 spec. Gewicht, so werden beide heftig angegriffen, und es gelinzt damit nicht, Silber allein vom Kupfer wegzulösen, weil bekanntlich, so lange noch ungelöstes Kupfer vorhanden ist, dieses aus der entstandenen Silberlösung das Silber immer wieder niederschlägt. Dagegen greift eine Säure vom höchsten specifischen Gewicht = 1,5 wohl Silber, aber nicht Kupfer an; sie ändert die chemische Natur des letztern rasch der Art, daß es elektronegativer wie vorher wird, weniger leicht oxydirbar, Salpetersäure nicht mehr zersetzend, Silber aus seinen Lösungen nicht mehr fällend. Dieser merkwürdige Zustand desselben führt bekanntlich den Namen des „passiven“; von Reir zuerst am Eisen entdeckt, wurde er besonders von Schönbein weiter untersucht und tritt in ähnlicher Weise auch bei einigen andern Metallen, wie Zinn und Wismuth, auf.

Zur Hervorrufung der Passivität des Kupfers ist es nicht gerade nöthig, unmittelbar Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht anzuwenden, sondern jede concentrirte käufliche, auch von geringerem specifischen Gewicht, mit genügender Menge englischer Schwefelsäure versetzt, wird dazu tauglich, indem diese ihr Wasser entzieht und sie neben sich verstärkt. Wurde je ein Raumtheil Salpetersäure (spec. Gewicht = 1,47) mit 1, 2, 4, 6 Raumtheilen englischer Schwefelsäure gemischt, bis 100° C. erwärmt und Kupfer hineingebracht, so löste es sich nur in dem letzten oder einem noch mehr schwefelsäurehaltigen Gemische nicht, während in dem Maße,

als weniger Schwefelsäure vorhanden war, sich stärkere Entwicklung von Stickoxyd zeigte.

Die Entsilberung von versilberten kupfernen Gegenständen aller Art wurde demgemäß anfänglich auf die Art leicht erreicht, daß man sie in ein auf etwa 100° C. erwärmtes Bad eintauchte, welches aus einer größern Menge englischer Schwefelsäure mit Zusatz von etwas Salpetersäure bereitet war. Drähte, Flittern, Kantillen sind darin nach wenigen Secunden, stärker versilberte Kupferbleche in wenigen Minuten von ihrer Silberschicht befreit. Die Salpetersäure bewirkt hierbei nur die Oxydation des Silbers, während die Schwefelsäure einestheils das eigentliche Lösungsmittel für das gebildete Silberoxyd ist, andertheils das bloßgelegte, passiv werdende Kupfer vor dem Angriff der Salpetersäure schützt. Da Eisen ähnlich wie Kupfer rasch in den passiven Zustand übergeht, so kann die Operation recht gut in gußeisernen Gefäßen vorgenommen werden, ohne daß man einen wesentlichen Angriff derselben zu befürchten hat. Stand die Entsilberungsflüssigkeit, welche zuletzt nur geringe Mengen Salpetersäure enthielt, längere Zeit in einem gußeisernen Hasen, so efflorescirte am Rande desselben ein weißes Salz, das nach der Analyse $\text{FeO}, \text{SO}_3 + 7\text{HO}$ war und nicht etwa, wie sich aus der Farbe anfänglich vermuthen ließ, ein Salz mit geringerem Wassergehalt. Die Flüssigkeit nahm eine purpurrothe Farbe an, erzeugt durch kleine Mengen in Schwefelsäure gelösten schwefelsauren Eisenoxydul mit Stickoxyd.

Noch billiger als in angegebener Weise läßt sich die Entsilberung bewerkstelligen, wenn man, anstatt eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure, Schwefelsäure und Natronsalpeter verwendet, und es ergiebt sich hieraus folgendes praktische Verfahren:

a) Entsilberung. In einen Kessel von Gußeisen, oder am besten von Steinzeug, bringt man englische Schwefelsäure mit Zusatz von 5 Procent Natronsalpeter und erwärmt bis auf 100° C. Die zu entsilbernden Abfälle werden, in ein eimerartiges Gefäß von Eisenblech eingelegt, dessen Boden und Seitenwände siebförmig durchlöchert sind, in das Bad hinein gehängt und darin auf und ab bewegt. Ist die Entsilberung vollendet, so nimmt man Gefäß samt Inhalt heraus, läßt abtropfen und schwenkt es in kaltem Wasser umher, um es sodann zu entleeren und eine neue Portion Abfälle in gleicher Weise zu behandeln. Die Entsilberung erfolgt anfänglich sehr rasch; auch bei stark plattirten Blechen ist sie, wie oben bemerkt, in wenigen Minuten vollendet; in dem Maße, als sich das Bad mit Silbervitriol mehr und mehr sättigt — es erstarrt dann beim Abkühlen zu einem krystallinischen Brei von schwefelsaurem Silberoxyd und schwefelsaurem Natron —, schreitet sie langsamer vor, und man erkennt leicht die Grenze, bei der ein neues Bad sich nothwendig macht.

Da es nicht zu umgehen ist, daß den Abfällen nach Herausnahme aus dem Entsilberungsbad und Abtropfenlassen etwas silberhaltige Flüssigkeit adhärirt, so überziehen sie sich, wenn der Silbergehalt der letztern bedeutender wird, beim Eintauchen in Wasser mit einem grauen, lose darauf haftenden Hauch oder einzelnen Flecken von Silber, welches sich galvanisch wieder darauf niederschlug. Will man auch diesem geringen Verluste vorbeugen, so hat man nur nöthig, die Abfälle, ehe man sie mit Wasser in Berührung bringt, in ein zweites kaltes Bad von Schwefelsäure und Salpeter einzutauchen, welches später als erstes Bad benutzt wird, und darin gewissermaßen abzuspülen.

b) Niederschlagen und Schmelzen des Silbers. Das Niederschlagen des Silbers aus seiner Lösung in Schwefelsäure erfolgt wie gewöhnlich als Chlor Silber mit Kochsalz. Man setzt am besten festes Kochsalz portionenweise bis zur vollständigen Ausfällung dem warmen Silberbade zu, weil dadurch das Chlor Silber sich zusammenballt und leicht ohne Verlust ausgewaschen werden kann, entleert sodann den ganzen Inhalt des Kessels in einen Ständer mit Wasser und bringt schließlich das Chlor Silber zum Ausfüßen auf ein Seibentuch. Nach erfolgtem Trocknen wird es nach einer der bekannten Methoden reducirt und niedergeschmolzen. Entweder gibt man, wie es in vielen Münzen geschieht, einen Zusatz von 20 Procent frisch gebranntem Kalk, oder man mengt nach Mohr's Vorschrift mit $\frac{1}{3}$ Kolophonium und schmilzt zuletzt bei verstärkter Hitze unter Zusatz von etwas Borax.

c) Verwerthung der vom Chlor Silber getrennten