

ostrożności co do ciągu powietrza, którym można kierować mniej lub więcej otwierając zatułę pieca. W słabym ciągu powietrza operacya trwa za długo i więcej srebra ginie; w zbyt mocnym, tworzy się wiele glejty, kupella nie może jęj wsiąknąć, przez co guzik metaliczny zostaje *zalany*. W tym razie potrzeba kupellę mocniej ogrzać, otaczając ją węglami rozżarzonymi; oprócz tego, kładzie się na nią węgiel, ażeby część glejty zrednkować. Kupellę bardzo gorącą można ostudzić, kładąc około nięj kawałki zimnej porcelany; niekiedy wystarcza trzymanie zimnych szczypców nad kupellą.

625. Wypadki kupellacyi zależą od ścisłości i postępowania w wykonaniu; szczególnięj wiele wpływa temperatura. Dlatego próby jednakowego aliażu, przez rozmaitych próbierzy wykonane, mogą dać odmienne wypadki. Tak, np. srebro w mennicy paryzkięj 0,9 oznaczone, w Madrycie znaleziono 0,895, w Neapolu 0,891. Jednak probierz może dosyć ściśle otrzymywać rezultaty, gdy zawsze jednakowo swój piec ogrzewa, i doświadczeniem oznaczył poprawki, które ma poczynić w wypadkach otrzymanych, ażeby wynalazł prawdziwy tytuł aliażu. Zwykle bowiem część srebra ginie przez ulotnienie; część zostaje uprowadzona przez gleitę; guzik przeto nie przedstawia całego zasobu metalu drogiego, lecz potrzeba dodać stratę poniesioną, która może być rozmaita wedle tytułu aliażu. Takie poprawki wykazuje tablica, którą próbierz wyłącznie dla swego użytku układa, kupelując aliaże składu zna-

nego z oznaczoną ilością ołowiu (\*). Dla większej pewności czasami wykonywa kupelacją ze świadkiem (sur un témoin), to jest razem z aliażem którego skład jest mu wiadomy, i porównywa czy próba daje stratę jaką jego tablica wskazuje; w przeciwnym razie, wypadki prób współcześnie ze świadkiem robionych modyfikuje, wedle wypadków próby na nim wykonanej.

626. Niedokładności próby kupellacyjnej, nie zachodzą w *próbie drogą mokrą*, przez *Gay-Lussaca* podanej, którą obecnie we wszystkich mennicach Francji wprowadzono. Próba ta polega na zasadzie, że 1 eq. chlorku sodium (729,01), strąca z roztworów 1 eq. srebra (1349,66) w stanie chlorku (1792,94); na inne zaś metale, wyjąwszy merkuryusz, nie działa.

Chlorek srebra przez kłócenie roztworu prędko się zbiera i opada; łatwo więc uchwycić chwilę, w której

(\*) W mennicy paryzkiej przyjęte następujące poprawki:

Tytuł prawdziwy.    Tytuł znaleziony,    Strata, którą potrzeb  
do próby doliczyć.

1000	998,97	1,03
950	947,50	2,50
900	896,00	4,00
850	845,85	4,15
800	795,70	4,30
750	745,48	4,52
700	695,25	4,75
650	645,24	4,71
600	595,32	4,68
550	545,32	4,68
500	495,32	4,68
400	396,05	3,95
300	297,40	2,60
200	197,47	2,53
100	99,12	0,88

strącenie jest zupełne. Ze wzoru:  $\text{ClNa} + \text{NO}_3\text{AgO} = \text{ClAg} + \text{NO}_3\text{NaO}$  obliczamy, że 0,gr5414 chlorku sodium, strącają 1gr0 srebra. Znając przeto ilość chlorku sodium użytego, już tém samém wiemy ile srebra strącono. Ilość chlorku sodium można oznaczyć: *ważąc* roztwór znanéj ilości soli w znanéj ilości wody; albo *mierząc* objętość jéj roztworu mianowanego. Mierzenie jako dogodniejsze, powszechnie zostało przyjęte.

Wykonywając próbę, potrzeba 1,gr0 aliażu rozpuścić w 5—6 gram. kwasu saletrzanego; otrzymany saletran strąca się roztworem, w 1 litrze 0,gr5414 chlorku sodium zawierającym, w biuretce na centymetry sześciennie podzielonéj odmierzonym; ku końcowi dodają go ostrożnie, dopóki chlorek srebra nie przestanie opadać. Za każdym dodaniem roztworu solnego, potrzeba roztwór aliażu we flaszeczce mocno kłócić, przez co chlorek srebra łatwo opada i w rozcieku wyjaśnionym snadniej utrafić chwilę, w której chlorek srebra przestaje się tworzyć. Ilość centymetrów sześciennych roztworu solnego, do strącenia srebra użytych, bezpośrednio liczbę milligramów srebra w 1 grammie, czyli tytuł aliażu wskazuje.

627. Daleko łatwiej i z wielką ściśłością wykonywa się próby tego rodzaju, gdy tytuł aliażu jest przybliżenie wiadomy, jak np. w monetach i wyrobach złotniczych. Przypuszczając pewien tytuł dla takiego aliażu, oblicza się jakiej ilości użyć potrzeba, ażeby 1 gram czystego srebra zawierał; po rozpuszczeniu w kwasie saletrzanym, dodaje się roztworu chlorku



sodium, którego 1 decylitr ściśle 1 gram srebra strąca. Widoczna, jeżeli tytuł aliażu jest zgodny z przypuszczonym, cała ilość srebra będzie całkowicie strącona: w roztoku nie zostaje saletran srebra ani chloru sodium. Jeżeli zaś aliaż ma tytuł wyższy od przypuszczonego, część srebra nie będzie strącona; jeżeli jest uboższy, część chlorku sodium zostaje w roztworze. Żeby więc próbę wykończyć, potrzeba roztworem chlorku sodium mianowanym oznaczyć, ile tysięcznych srebra pozostało, i dodać je do tytułu przypuszczonego; albo wynaleść ile chlorku sodium za nadto użyto, a zatem o ile tysięcznych tytuł aliażu przypuszczono za nadto wysoki. Do wykonania próby tą drogą, potrzeba mieć:

1. Roztwór chlorku sodium, którego 1 decylitr strąca 1 gram srebra. Roztwór ten nazywamy *normalnym*.

2. Roztwór dziesięć razy słabszy, którego litr strąca 1 gram, centymetr zaś sześcienny 1 miligram srebra. Nazywają go *roztworem dziesiętnym*, *solution decime*. Służy do oznaczenia srebra pozostałego, po strąceniu decylitrem roztworu normalnego.

3. Roztwór saletranu srebra, w 1 litrze 1 gram srebra zawierający, służy do wynalezienia nadmiaru chlorku sodium, pozostałego po strąceniu srebra jednym decylitrem roztworu normalnego. Obadwa roztwory, (2 i 3) są tak zrobione, że się na wzajem doskonale strącają.

Dajmy, że do próby wzięto aliaż na monety używany. Jego tytuł prawny z *pobłażaniem*, powinien być

przynajmniej  $\frac{896}{1000}$ ; lecz przypuszczamy że nie więcej nad  $\frac{896}{1000}$  zawiera; łatwo więc obliczyć ile potrzeba takiego aliażu, ażeby się w nim mieścił 1 gram srebra; ponieważ:

$$896 : 1000 = 1,000 : x$$

$$x = \frac{1000}{896} = 1,116.$$

Po rozpuszczeniu téj ilości aliażu, we flaszeczce szczelnie korkiem szklanym zamykanéj, wlewa się 1 decylitr roztworu normalnego. Dla przekonania się czy strącenie jest zupełne, albo czy pozostaje nadmiar srebra lub chlorku sodium: potrzeba flaszeczkę zamknąć, mocno skłócić i po wyjaśnieniu rozcieku, 1 centimetr sześcienny roztworu solnego *dziesiętnego* dodać. Jeżeli nie cała ilość srebra była strącona, rozciek okaże widoczne zamącenie; powtórnie skłóciwszy, dodaje się drugi, trzeci i t. d. centimetr sześcienny, dopóki działać nie przestaną. Przypuśćmy, że 5 centymetrów sześciennych roztworu solnego *dziesiętnego* saletran srebra zamącały, szósty zaś wcale nań nie działa; widocznie przeto, decylitr roztworu normalnego pozostawił jeszcze  $\frac{5}{1,000}$  srebra, które były strącone przez 5 centymetrów sześciennych rozcieku *dziesiętnego*; lecz, ponieważ szósty centimetr nie dawał osadu, najpodobniej do prawdy piąty centimetr nie cały, ale tylko w połowie, był potrzebny do strącenia srebra pozostałego. W tém przypuszczeniu, tytuł aliażu domniemany  $= \frac{896}{1,000}$  potrzeba o  $4\frac{1}{2}$  tysiączne powiększyć, czyli będzie  $= 900\frac{1}{2}$  i można być pewnym, że próba do połowy miligrama jest ściśła.

Jeżeli pierwszy centimetr sześcienny roztworu *dziesiętnego* soli, w roztworze aliażu nie daje osadu, wi-

doczu nie ma on tytułu nad  $\frac{896}{1000}$  wyższego; już tém samém przekracza granicę *pobłażania* i powinien być odrzucony. Chcąc ściśle tytuł jego oznaczyć, potrzeba użyć roztworu dziesiętnego saletranu srebra. Naprzód, dodaje się 1 cen. sz. dla strącenia chloru sodium, z centimetru jego roztworu na początku dodanego; po wyjaśnieniu przez klócenie, dodaje się drugi, trzeci i t. d. centimetr sześcienny, dopóki rozciek mętnieje. Jeżeli 3 centymetry dodane sprawiają zamącenie, czwarty zaś nie zmienia roztworu: najpodobniej do prawdy, nie cały trzeci centimetr był użyty do strącenia soli; przypuszczając, że tylko połowa była potrzebną, należy  $2\frac{1}{2}$  miligr. od tytułu domniemanego odjąć; tytuł więc prawdziwy będzie:

$$986 - 2,5 = 983,5.$$

628. Do mierzenia roztworu normalnego używa się *pipetki*, jak przy próbach alkaliów, obejmującej 1 decylitr do znaku na jej rurce zrobionego. Roztwór dziesiętny przechowują we flaszach zamkniętych; do odmierzenia go przy próbie, służy rurka na końcu wyciągnięta, mająca znak wskazujący objętość 1 centim. sześciennego. Jej użycie jest łatwe.

W mennicach, gdzie codziennie wiele prób wykonywają, wprowadzono dogodne urządzenia, za pomocą których wszystkie działania odbywają się łatwo i z pewnością (Obacz: Cours élémentaire de Chimie, par Regnault. Tom III. k. 366).

629. Jeżeli srebro zawiera nieco merkuryszu (co się może zdarzyć, gdy z amalgamacji pochodzi), próby drogą mokrą dają wypadek mylny; część bowiem



chlorku sodium zostaje zużyta, na strącenie merkuryusza w stanie kalomelu. Obecność jego łatwo dostrzedz, jeżeli się znajduje w dosyć znacznej ilości; ponieważ roztwór nie wyjaśnia się przez kłócenie i pierwszy osad chlorku srebra nie czernieje w świetle. *Levol* okazał, że w tym przypadku próba może być dokładną, gdy do roztworu doda się octanu sody, który strąceniu merkuryusza przeszkadza.

630. Srebro łączy się z merkuryuszem we wszystkich stosunkach, nawet w temperaturze zwyczajnej. Przy nadmiarze merkuryusza związek jest ciekły; lecz przeciskając go przez irchę lub gęste płótno, zbytek merkuryusza przechodzi, unosząc bardzo małą ilość srebra; zostaje amalgamat stały. Działaniem wyższych stopni ciepła merkuryusz odchodzi; jednak mała część (kilka tysięcznych) zostaje przy srebrze, jeżeli nie było dosyć długo do ciemnej czerwoności ogrzane.

Związki srebra z merkuryuszem, znajdują się w naturze gotowe. *Amalgamat naturalny* (natürliches Amalgam) z Księstwa Dwumostów i Szlan w Węgrzech, krystalizuje w granatoedry; zawiera  $64\text{Hg} + 36\text{Ag} = \text{Ag}, 2\text{Hg}$  (*Klaproth*); albo  $73,3\text{Hg} + 25,0\text{Ag} = \text{Ag}, 3\text{Hg}$  (*Heyer*). *Arguerit* z kopalni Argueros w Chili, ma skład:  $86,5\text{Ag}, 13,5\text{Hg} = 6\text{Ag}, \text{Hg}$  (*Berthier i Domejko*). Można sztuką otrzymać amalgamat krystalizowany, wkładając amalgamat 1 część srebra i 7 części merkuryusza, do mieszaniny 3 części nasyconego roztworu saletranu srebra, z 2 części roztworu nasyconego saletranu merkuryusza. Po kilkunastu godzinach, wyrasta mnóstwo kryształków świetnych, które się aż do

powierzchni rozcieku, rozgałęziają. Amalgamat w téj postaci, nazwano *drzewem Diany*.

Amalgamat używany do posrebrzania miedzi, bronzu, mosiądzu: zawiera 85 cz. merkuryszu, 15 srebra.

631. Otrzymywanie srebra w hutach, odbywa się dwoma oddzielnymi drogami. 1<sup>o</sup> przez topienie w zwykłych piecach hutniczych: 2<sup>o</sup> przez amalgamacją. Rudy do topienia przeznaczone odróżniają: 1<sup>o</sup> *Rudy srebra właściwe*; 2<sup>o</sup> *Rudy ołowiaste*; 3<sup>o</sup> *Rudy miedniste*. Każde z nich, wymagają odmiennego postępowania.

Rudy srebra właściwe, bogate, np. *srebro rodzime*, *Glaserz*, *Rothgültigerz* i t. d. topią osobno w tyglach, z właściwymi roztopami, albo je dodają do ołowiu srebrzystego, który ma być przerabiany w piecu odciągowym. W tym processie, część siarki, arszeniku i antymonu ulatuje w stanie ukwasorodnionym; część przechodzi do tworzącej się glejty; srebro zaś rozpuszcza się w ołowiu.

Rudy srebra ołowiaste, topią jak zwykle rudy ołowiu; lecz metal z nich otrzymany, srebrzysty (*Werkblei*), przechodzi do *odciagu* (*Treiben*). Działanie to odbywa się w piecu płomienistym (figura 54) mającym trzon okrągły, wklęsły, z marglu lub popiołów ługowanych ubity; otoczony wieńcem *b b.* (*Haube*) do pewnej wysokości murowanym; na nim leży *pokrywa* (*Hut*) z blachy żelaznej, wewnątrz gliną wyłożona, która zamyka sklepienie i tworzy część wierzchnią ruchomą, za pomocą *żurawia* podnoszoną. W tyle, u dołu wieńca *b, b.* w pewnej wysokości nad trzonem, znajdują się dwa otwory *o, o*, przez które miechy wci-



skają powietrze, strumieniami krzyżującymi się nad kąpielą meta'u stopionego. W przodzie wieńca znajduje się otwór *piersią* (Brust) zwany, do odpływu glejty. Otwór *k* na przeciw progu (Balken) *p*, oddzielającego trzon od ogniska, służy do ściągania *abstrichów*, w początku działania utworzonych. Oddzielenie srebra od ołowiu w tym piecu, jest processem podobnym do kupelacyi; lecz się odbywa na trzonie, w który glejta nie wsiąka, ale na zewnątrz odpływa. Rozpoczynając process, ołów naprzód się topi ogniem słabym (Weichfeuern), ażeby jego związki z siarką, antymonem i obcemi metalami, jako trudniej topliwe, zebrały się na kąpeli metalowej i mogły być otworem *k* ściągnięte. Materyc te nazwano *abzugami*. Po ich oddaleniu, zaczyna się ukwasorodniać ołów wraz z metalami pozostałemi; glejta zład otrzymana, prawie czarna, nazywa się *abstrichem*, dopóki jest ciemna. Skoro nabędzie właściwego koloru, puszcza się miechy, kierując strumień powietrza na powierzchnią metalu stopionego, co jego ukwasorodnienie przyspiesza.

Kwasorodek ołowiu stopiony, zbiera się na brzegach kąpeli, tworzy na niej warstewkę kilka linii grubą; ażeby ją usunąć, jako przeszkodę do dalszego działania powietrza, robią w brzegu trzonu wycięcie czyli *ścieżkę* (Glättegasse), którą glejta strumieniem powietrza pędzona, zewnątrz pieca wypływa. Z postępem ukwasorodnienia, kąpiel metaliczna coraz więcej się zniża; ścieżka musi być głębiej i bliżej środka trzonu wyłobiona, ażeby sięgała brzegu kąpeli. Gdy tym sposobem cała ilość ołowiu zostanie ukwasorodnioną,

srębro na trzonie otacza się nadzwyczaj cienką powłóczką kwasorodku ołowiu; okazuje pasy kolorów tęczowych, poczem następuje fenomen *mgnienia* czyli *bliku*. Z nim kończy się process odciaгу; srębro (*Blicksilber*) przez polanie wodą oziębionę, wyjmują, i ażeby ułatwić oziębienie pieca, pokrywę unoszą.

Glejta w początku processu zawiera bardzo mało srębra (*arme Glätte*); później jest nierównie bogatsza (*reiche Glätte*). Trzon także, bliżej środka na którym zbiera się srębro, jest przejęty gleitą srebrzystą (*reicher Herd*); dlatego oba te produkty redukują na ołów, dla pozyskania srębra w nim zawartego.

Jeżeli ołów odciagowy (*Werkblei*) zawiera mniej niż  $\frac{1}{5000}$  srębra, kupelacya nie byłaby korzystną, z powodu kosztów i straty metalów; lecz koncentrując w nim srębro, sposobem przez *Patersona* podanym, można ołów nawet bardzo ubogi do odciaгу przysposobić. On korzystał z tego spostrzeżenia, że z ołowiu stopionego, w powolném stygnięciu przez kłócenie drążkiem żelaznym, opadają kryształki ołowiu bardzo ubogie; część zaś ciekła prawie całą ilość srębra zatrzymuje. Kryształki na dnie zebrane, wyczerpuje się durszlakiem żelaznym, ogrzanym. Process ten powtarzają, dopóki  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{2}{3}$  ołowiu nie oddzieli się w tym stanie. Część ciekła przechodzi do odciaгу; kryształki zawierające jednakowy zapas srębra, na nowo tym sposobem traktowane, pozostawiają małą ilość ołowiu odciagowego; największa część pozbawiona srębra, wchodzi do handlu jako ołów kupny (*Kaufblei*).