

## Zur zollamtlichen Prüfung von Metallwaaren auf Versilberung.

Von Anton Munkert.

(Mittheilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule in München.)

Der Bundesrath hat unterm 2. Juli 1885 eine Instruction<sup>1)</sup> für die Prüfung der Echtheit anscheinender Vergoldungen und Versilberungen erlassen, bezüglich deren Ausführung Finkener<sup>2)</sup> bereits im Jahre 1884 nähere Vorschläge gemacht hatte. Die vom Bundesrath gegebenen Vorschriften zur Prüfung auf Versilberung umfassen bekanntlich die sog. Silberchromatprobe und die Schwefelnatriumreaction. Für die Chromatprobe findet eine Flüssigkeit, erhalten durch Mischen gleicher Gewichtstheile Kaliumbichromat mit reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25 Verwendung. Betupft man die zu prüfende Metallfläche mit einem Tropfen dieser Lösung, so macht sich die Gegenwart von Silber nach dem vorsichtigen Abspülen der Waare mit Wasser durch das Zurückbleiben eines braun- und blutrothen Fleckes bemerkbar. Diese Reaction ist bekanntlich nur bei reinem Silber oder bei starker Versilberung verwendbar, gelingt aber nicht bei dünnem Silberüberzug. Gg. Buchner<sup>3)</sup> hat für sehr schwache Versilberung die Verwendung der obigen mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Lösung vorgeschlagen; auch kann man auf die Metallfläche zunächst einen Tropfen Wasser bringen und sodann mittels eines Capillarröhrchens einen Tropfen der concentrirten Chromatlösung zusetzen. Durch mehrere Versuche habe ich festgestellt, dass die Chromatprobe, selbst mit verdünnter Lösung ausgeführt, bei sehr schwacher Versilberung nicht verwendbar ist.

Die zweite vom Bundesrath vorgeschriebene Methode ist die sog. Schwefelnatriumprobe. Zur Bereitung der 1 $\frac{1}{2}$  proc. Lösung von Zweifach-Schwefelnatrium werden 30 g krystallisirtes Schwefelnatrium, 10 ccm Wasser und 4,2 g Schwefelblumen etwa 10 Minuten lang zum Kochen erhitzt und nach erfolgter Lösung des Schwefels durch Nachfüllen von Wasser so weit verdünnt, dass die Menge der Flüssigkeit 1 Liter beträgt. Den zu prüfenden Gegenstand spült man zunächst mit Alkohol und dann mit Äther ab, betupft ihn mit der obigen Lösung und spült nach etwa 10 Minuten langer Einwir-

kung den Tropfen mit Wasser weg. Auf einer versilberten Fläche entsteht hierbei ein voller runder stablgrauer Fleck. Da sich diese Probe auf die Färbung der Metallfläche gründet, so dürfte sie zu Irrthümern wohl sehr leicht Anlass geben.

Für die Untersuchung von in dünnen Schichten auf Metallgegenständen niedergeschlagenem Silber, Nickel und Zinn hat Loviton<sup>4)</sup> folgende Methoden in Vorschlag gebracht. 1. Man prüft den Gegenstand in der Bunsenflamme und beobachtet die Reihenfolge der auftretenden Färbungen. 2. Man legt den Gegenstand in siedende concentrirte Chlornatriumlösung und ermittelt die Färbung, welche die Metallfläche beim längeren Kochen der Flüssigkeit annimmt. 3. Man beobachtet die Färbung, welche der Gegenstand beim Liegen in verdünntem Schwefelammonium bei schwachem Erwärmen zeigt. Die angegebenen drei Prüfungsverfahren erscheinen mir nicht sehr zuverlässig, jedenfalls für zollamtliche Prüfung nicht verwendbar.

Zur steueramtlichen Prüfung der Metallwaaren auf Versilberung hat ferner F. Filsinger<sup>5)</sup> noch folgende Vorschrift gegeben: „Der Gegenstand wird im Reagens- oder Bechergläschen mit etwas Wasser übergossen und dann unter Erwärmung so lange reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. zuge-tröpfelt bis Gasentwicklung eintritt. In genügender Verdünnung greift die Salpetersäure nur das Messing an, und die Versilberung löst sich sehr bald in höchst dünnen Blättchen und Flitterchen ab. Ist dies genügend geschehen, so unterbricht man die Reaction durch Zusatz von Wasser, spült die Blättchen auf ein Uhrglas, wäscht mit destillirtem Wasser aus, saugt den Rest des Wassers durch Filtrirpapier ab und löst das Silber in einigen Tropfen warmer starker Salpetersäure. Stellt man dann das Uhrglas auf schwarzes Papier, so lässt sich durch einen Tropfen Salzsäure das Chlorsilber ausfällen.“

Hierzu ist zu bemerken, dass das Ablösen der Silberschicht von der Unterlage mittels verdünnter Salpetersäure sich wohl nur sehr selten durchführen lassen dürfte und dass daher dieses Verfahren höchstens nur bei sehr starker Versilberung in Betracht kommen könnte.

Bei der Untersuchung eines Metallgegenstandes auf Versilberung wäre es am einfachsten, den Metallüberzug in geeigneter Weise aufzulösen und in der erhaltenen Lösung das Silber nachzuweisen, wobei man

<sup>1)</sup> Instructionsbuch für die Zollabfertigung, herausgegeben im Reichsschatzamt, Berlin 1897, 70.

<sup>2)</sup> Finkener, Wagner's Jahresbericht 1884, 248.

<sup>3)</sup> Gg. Buchner, Bayr. Industrie- u. Gewerbeblatt 1890, 483.

<sup>4)</sup> Loviton, Wagner's Jahresbericht 32, 233.

<sup>5)</sup> F. Filsinger, Chemiker-Zeitung 1891, 1522.

gleichzeitig auch über die Stärke der Metallschicht Aufschluss erhalten könnte. Verdünnte Salpetersäure hierzu als Lösungsmittel zu verwenden, erweist sich als unzweckmässig, da im Verhältniss zu der meist äusserst dünnen Silberschicht eine grössere Menge Säure genommen werden müsste und letztere durch Abdampfen wieder zu entfernen wäre.

Zum Auflösen des Silberüberzuges erscheint mir ein Säuregemisch<sup>6)</sup>, bestehend aus Schwefelsäure und sehr wenig Salpetersäure, geeignet; dasselbe wird in der Weise hergestellt, dass man zu 10 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) etwa 5 Tropfen reiner chlorfreier concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,40) zusetzt. Die Silberprobe ist sodann in folgender Weise durchzuführen.

Den zu prüfenden Gegenstand spült man zunächst mit etwas Alkohol und Äther oder Chloroform ab, um den meist vorhandenen Lacküberzug zu entfernen. Hat man nun kleine Metallwaaren als Häkchen, Ösen, Knöpfchen, Kettenglieder etc. zu prüfen, so übergiesst man ein oder zwei Stücke derselben in einem trocknen Proberöhrchen mit so viel der obigen Schwefelsäure-Salpetersäuremischung, dass der Gegenstand von der Flüssigkeit eben bedeckt ist. Die Silberschicht wird von der Säure schon in der Kälte ziemlich schnell aufgelöst und nach ganz kurzer Zeit kommt die Farbe der Unterlage zum Vorschein. Man giesst nun die Flüssigkeit von dem Gegenstand sofort vorsichtig ab, verdünnt die Säure mit etwa dem doppelten Volumen Wasser und setzt zu der vollkommen klaren Flüssigkeit ein oder zwei Tropfen einer sehr verdünnten Salzsäure (etwa 1 Vol. concentrirte Salzsäure auf 10 Vol. Wasser). Die vorhandene Schwefelsäure scheint auf die Empfindlichkeit der Silberreaction nicht nachtheilig zu wirken und lässt die Intensität der Trübung einen Rückschluss auf die Stärke der Silberschicht zu. Hat man grössere Gegenstände auf Versilberung zu prüfen, so betupft man die Flächen mit dem Säuregemisch und spült, sobald die Metallunterlage blossgelegt ist, die Flüssigkeit mit etwas Wasser in ein Proberöhrchen, worauf man ebenso wie oben die Silberreaction ausführt. Die Silberschicht lässt sich, gleichgültig ob sie durch Anreiben oder auf elektrolytischem Wege aufgetragen

ist, durch das angegebene Säuregemisch in der Kälte leicht in Lösung bringen und halte ich das oben geschilderte Verfahren der Prüfung auf Versilberung, welches ich schon seit einigen Jahren verwende, speciell zur zollamtlichen Untersuchung kleinerer Gegenstände geeignet.

Auch zur Untersuchung gefälschter Münzen, welche häufig einen dünnen Silberüberzug aufweisen, liesse sich die Schwefelsäure-Salpetersäuremischung (eventuell unter Zusatz von etwas mehr Salpetersäure) verwenden; bei vorsichtiger Ausführung könnte die Menge des auf der Münzoberfläche befindlichen Silbers leicht bestimmt werden, ohne dass die Prägung der Münze beschädigt würde.

#### IV. Internationaler Congress für angewandte Chemie in Paris vom 23.—28. Juli.

##### II.

##### Section III. Metallurgie, Hüttenwesen. Sprengstoffe.

1. Sitzung. 23. Juli 1900. Präsidium:  
A. Carnot. — Campredon berichtet über  
Probenahme von Ausgangsmaterialien, Producten  
der Metallurgie, die Brennstoffe, feuerfeste  
Materialien, Mineralien.

Die Entnahme von Proben bei metallurgischen Producten ist mit Hinsicht auf die Saigerung, welche sich während der Abkühlung und Erstarrung der Metalle ergibt, mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden. Der Redner führt mehrere schlagende Beispiele an und beschreibt ausführlich eine praktische Arbeitsweise.

E. Damour bemerkt, dass nach seinen Beobachtungen bei der Probenahme der Gase von Generatoren es durchaus nothwendig ist, durch 3 oder 4 Stunden, also während genügend langer Zeit, das zur Untersuchung dienende Gas zu entnehmen, um dem wechselnden Gange des Apparates Rechnung zu tragen.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in Mineralien, Kohlen, Bitumen und Kautschuk spricht H. Pellet.

Bei der Bestimmung des Schwefels in Mineralien, Kohlen, Bitumen und Kautschuk wendet Redner folgendes Verfahren an: Der Schwefel und die vorhandene organische Substanz werden durch Schmelzen mit einer genügenden Menge von reinem Kaliumnitrat oxydirt. Die Menge des zuzusetzenden Salpeters schwankt je nach der Art des zu untersuchenden Productes. Um die Wirkung des Nitrates etwas abzuschwächen, setzt man

<sup>6)</sup> Erwähnt sei, dass C. Stölzel (Dingl. Journal Bd. 154, 51) bereits i. J. 1859 ein Verfahren veröffentlicht hat, versilberte Kupferabfälle mittels eines auf 100° erhitzten Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure oder Natronsalpeter zu entsilbern.