

# Piaskowski, Jerzy

---

## Metody rafinacji złota według dzieł autorów starożytnych i traktatów metalurgicznych do końca XVI w.

---

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 32/3-4, 601-622

---

1987

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Jerzy Piaskowski

(Kraków)

## METODY RAFINACJI ZŁOTA WEDŁUG DZIEŁ AUTORÓW STAROŻYTNYCH I TRAKTATÓW METALURGICZNYCH DO KOŃCA XVI W.

Złoto należy do metali najwcześniej wykorzystywanych przez człowieka. Szczególne własności złota sprawiły, że stało się ono materiałem do wyrobu najcenniejszych i najbardziej poszukiwanych ozdób, a równocześnie spełniało ważną rolę miernika wartości. Dlatego do najważniejszych procesów technologicznych w metalurgii złota należało jego oczyszczanie z domieszek bądź w celu uzyskania metalu czystego w ilości nie „fałszowanej“ dodatkami innych mniej szlachetnych metali, bądź w celu dalszej przeróbki mającej na celu wykonanie stopu złota o określonym składzie chemicznym, to jest o oznaczonej „próbie“; próbom złota a także srebra i platyny poświęcił jedną ze swych prac K. Maślankiewicz<sup>1</sup>, który w latach 1928—1950 pełnił funkcję Naczelnika Krakowskiego Urzędu Probierczego.

W niniejszym artykule przedstawiono metody rafinacji złota, opisane w dziełach autorów starożytnych i w późniejszych traktatach metalurgicznych do końca XVI w. Opracowaniem nie zostały objęte rękopisy i dzieła alchemiczne, chociaż niektóre z nich zawierają także i elementy rozważań chemiczno-metalurgicznych.

### RYS HISTORYCZNY

Złoto rodzime lub też uzyskane z kruszców zawiera zwykle domieszki najczęściej srebra, a także<sup>2</sup> miedzi i żelaza, a w niektórych przypadkach telluru, bizmutu, antymonu, rtęci i platyny. Np. znany w starożytności i wzmiankowany przez Pliniusza stop electrum zawierał około 20% Ag<sup>3</sup>. Niektóre składniki, jak srebro i miedź były

<sup>1</sup> K. Maślankiewicz: *Złoto i inne metale szlachetne*. Kraków 1946.

<sup>2</sup> R.J. Forbes: *Studies in Ancient Technology*. Vol. VIII, Leiden 1964, s. 165. Por. także opis Pliniusza: „W każdym złocie jest srebro w rozmaitej ilości, niekiedy w dziesiątej, niekiedy w dziewiątej, niekiedy też w ósmej części; w jednej tylko kopalni w Galii, zwanej albukreńskiej, znajduje się jedna trzydziesta szósta część srebra — przyp. J.P. „(Pliniusz: *Historia naturalis*, XXXIII, 80), Por. polski przekład I. i T. Zawaadzki: *Pliniusz, Historia naturalna wybór*. Wrocław 1961.

także stosowane w stopach złota w celu podwyższenia właściwości użytkowych metalu głównie odporności na ścieranie, twardości i wytrzymałości<sup>4</sup>.

Dlatego też zarówno przy przeróbce złota surowego, jak i przy przeróbce zużytych i uszkodzonych przedmiotów złomu zachodziła często potrzeba usunięcia z metalu mniej szlachetnych domieszek (rafinacji). Tego rodzaju procesy oczyszczania złota znane były od dawna, chociaż trudno jeszcze określić kiedy i gdzie zostały po raz pierwszy zastosowane. Istnieją zasadnicze trudności w identyfikacji tych procesów na drodze analiz metaloznawczych, a zachowane źródła pisane dostarczają informacji, które są przypuszczalnie znacznie późniejsze od okresów, w jakich poszczególne sposoby oczyszczania złota zostały wynalezione.

Najdawniejsze wiadomości pisane o oczyszczaniu złota są bardzo niedokładne i niejasne. W dokumentach z okresu XX dynastii w Egipcie (1200—1090 r. p.n.e.) znajdują się wzmianki o złocie dwukrotnego (drugiej jakości?) i trzykrotnego (trzeciej jakości?) oczyszczania, a w materiałach z czasów XXI dynastii (1090—945 r. p.n.e.) — o złocie wysokiej czystości<sup>5</sup>. W tych sformułowaniach można dopatrywać się znajomości różnych stopni czystości złota, a także umiejętności uzyskiwania bardziej czystego metalu drogą rafinacji.

Niewątpliwie niektóre sposoby rafinacji złota znane były w starożytności klasycznej, a chyba najwcześniejszym — i najprostszym — było wygrzewanie stopionego metalu w atmosferze utleniającej. Świadczą o tym uwagi zawarte w pismach Arystotelesa lub jemu przypisywanych, a więc pochodzących z ok. III w., jak podana w III księdze *Meteorologica* wiadomość, że „tylko złoto nie pali się“<sup>6</sup>, a w traktacie *De mirabilibus auscultationibus* — wzmianka o złocie „nie palnym“ (apyron) z Peoni<sup>7</sup>. To ostatnie musiało być widoczne tak czysto, że w ogniu nie traciło na ciężarze tzn. nie zawierało mniej szlachetnych domieszek.

O stosowaniu metod oczyszczania złota świadczy też pośrednio wzmianka Arystotelesa o kamieniu lidyjskim, służącym dla określania czystości złota<sup>8</sup>. Kamień ten opisali także Teofrast<sup>9</sup> i Pliniusz<sup>10</sup>.

W encyklopedycznym dziele Pliniusza znaleźć można najwięcej wiadomości o rafinacji złota, wymieniono tam mianowicie, aż trzy metody. Pierwsza z nich polegała na wygrzewaniu złota<sup>11</sup>, przypuszczalnie w stanie ciekłym, druga na kupela-

<sup>3</sup> Plinius: dz. cyt. XXXIII, 80.

<sup>4</sup> Analizy użytkowych wyrobów ze złota znaleźć można w niektórych publikacjach, m.in.: A. Lucas: *Ancient Egyptian Materials and Industries*. III wyd. London 1948, por. przekład rosyjski: A. L u k a s: *Materiały i rzemioslnicze przemysłnictwo starożytnego Egiptu*. Moskwa 1958 s. 715.

<sup>5</sup> J.H. Breasted: *Ancient Records of Egypt*. T. IV, s. 228 nn. Tego rodzaju niejasne wzmianki w starożytnych źródłach pisanych zestawil R.J. Forbes: dz. cyt., s. 168.

<sup>6</sup> Arystoteles: *Meteorologica III*. 6, Por. A. Krawczuk, J. Piaskowski: *Metalurgia w pismach Arystotelesa*. „Kwartalnik Historii Kultury Materialnej“ 1958, nr 3 s. 323.

<sup>7</sup> Arystoteles: *De mirabilibus auscultationibus*. 45.

<sup>8</sup> „Z ptaków zaś... żurawie wędrują z krańca świata na kraniec. Lecz pod wiatr. Co mówią o kamieniu, nie jest prawdą i powiadają, że jako balast mają kamień, który jest użyteczny do próbowania złota gdy go zwymiotują“. Arystoteles: *Historia animalium VIII*, 12. Por. także: A. Krawczuk, J. Piaskowski: dz. cyt. s. 329. O kamieniu lidyjskim wspominają także Baehyl, frg. 22, Poll. VII, 102, Herodotus VII, 10.

<sup>9</sup> Theophrastus: *De lapidibus*, 4, 45—47.

<sup>10</sup> Plinius: *Historia naturalis*, XXX, 126.

<sup>11</sup> Można o tym sądzić na podstawie wzmianki, że złoto „im częściej jest w ogniu, tym staje się

cji<sup>12</sup>, a trzecia — po raz pierwszy wspomniana — na cementacji<sup>13</sup>. Przy cementacji zamieszczone złoto wygrzewano z podwójną ilością soli i potrójną ilością „misy“; ten ostatni składnik to najprawdopodobniej częściowo zwietrzały chalkopiryt<sup>14</sup>. Następnie złoto wygrzewano — po raz drugi — z podwójną ilością soli i jedną częścią nie zidentyfikowanego dotąd dokładniej kamienia „schiston“.

Najlepszy sposób oczyszczania złota polegał — według Pliniusza — na użyciu rtęci, „kiedy potrząsa się często wraz z rtęcią w glinianych naczyniach i w ten sposób zostają odrzucone zanieczyszczenia; by ona sama rtęć oddzieliła się od złota wylewa się ją na podsunięte skóry, przez które przepływając jak pot pozostawia czyste złoto“<sup>15</sup>. Sposób ten wymagał jeszcze odzyskania niewielkiej części złota, która pozostała w rtęci po przesączeniu przez skórę — w tym celu odparowywano rtęć.

Według Diodora Sycylijskiego II. w. n.e. — powołującego się na przekaz Agatharchidesa — w Egipcie stosowano w tym czasie rafinację złota przy pomocy ołowiu, soli, cyny i otrąb jęczmienia<sup>16</sup>.

Dokładniejsze są dane o oczyszczaniu złota w średniowiecznych traktatach, a przede wszystkim w dziele Teofila z X—XI wieku *Diversarum artium schedula*<sup>17</sup>. Podano tam opis stapiania zanieczyszczonego złota z ołowiem i kupelacji w specjalnie przyrządzonych tyglach: wykonywano je z gliny ogniotrwałej i powlekano mieszaniną miazgi węgla kostnego (2 części) i popiołu z drewna bukowego (1 część).

Teofil opisał wyżarzanie złota przypuszczalnie w celu usunięcia mniej szlachetnych domieszek, rozdzielania złota i srebra przy użyciu siarki oraz cementacji nie używając jednak tej nazwy.

Wiadomości o procesie cementacji zawiera także średniowieczny rękopis *Tractatus novae monetae*, napisany przypuszczalnie około 1381 r. Według podanego tam przepisu mieszanina do cementacji (cementum) składała się z proszku sporządzonego z dobrze wypalonych dachówek i — jak się wydaje — saletry (sale de Peyto) w ilości 1/7 do 1/8 części. Oznaczałoby to, że mieszanina składała się z 87,5—88,9% sproszkowanych dachówek wypalanej gliny i 12,5—11,1% saletry. Dodatek cemen-

lepsze“. Pliniusz: dz. cyt. XXXV, 59, por. J. Piaskowski: *Metalurgia w „Historii naturalnej“ G. Pliniusza Starszego*. „Archeologia“ 1957 t. 9, s. 102.

<sup>12</sup> „ut purgetur, cum plumbo coqui“. Pliniusz: dz. cyt. XXXIII, 60 Z procesem kupelacji ma wiązać się także wzmianka Kassiodora (Cassiodorus, *Varia*, IX, 3,3).

<sup>13</sup> Pliniusz: dz. cyt. XXXIII, 84. Por. także K.C. Baileya: *The elder Pliny's Chapters on chemical subjects*. London 1929 s. 100.

<sup>14</sup> Misy określane są również jako — być może — produkt utleniania witiolu o składzie  $2. Fe_2O_3, 3SO_3 + 18. H_2O$ . Zob. G. Agricola: *Zwölf Bücher vom Berg — und Hüttenwesen*. Berlin 1928 s. 489. O substancji tej wspomina także Pliniusz. dz. cyt., XXXIV, 121. Według K.C. Baileya dodatek „Misy“ miał charakter magiczny; dz. cyt. s. 178. Identyfikację niektórych innych dodatków stosowanych przy rafinacji złota podał W. Schneider: *Lexicon alchemistisch-pharmazeutischer Symbole*. Weinheim 1962.

<sup>15</sup> Pliniusz: dz. cyt., XXXIII, 99—100.

<sup>16</sup> Diodor Sic.: *Bibliotheca historica*, III, 12—14.

<sup>17</sup> Theophili presbyteri et monachi libri III seu diversarum artium schedula. Przekład angielski: *On divers arts. The treatise of Theophilus*. Chicago 1963. wydanie w języku polskim: *Teofila, kapłana i zakonnika o sztukach rozmaitych ksiąg troje*. Kraków 1880. Por. J. Piaskowski: *Technologia metali w XI—XII wieku w świecie książki Teofila „O sztukach rozmaitych ksiąg troje“*. „Studia i materiały z dziejów nauki polskiej“ 1955 t. 3 s. 143.

tum był 4 razy większy niż ilość oczyszczonego złota, a proces prowadzono bez przerwy 3 dni i 3 noce<sup>18</sup>.

Bardzo dokładne opisy procesów oddzielania od złota różnych domieszek podaje literatura metalurgiczna XVI w., najwidoczniej w tym czasie nastąpił wielki rozwój tej gałęzi techniki. Szczegółowo dane o tych procesach znaleźć można w dziele V. Biringuccia *De la pirotechnia* z 1540 r.<sup>19</sup>, więcej wiadomości podał Georgius Agricola w *De la metallica* z 1556 r.<sup>20</sup>, a zwłaszcza L. Ercker w „Beschreibung aller furnemisten mineralogischen Ertzt-und Berckwercksarten“ z 1574 r.<sup>21</sup> W wielu innych książkach z XVI w. znaleźć można krótkie wzmianki o oczyszczaniu złota, nie wnoszą one ważniejszych danych w stosunku do trzech wymienionych dzieł.

Jak widać z tych źródeł, w XVI w. usuwanie niepożądanych domieszek ze złota przeprowadzono w oparciu o następujące procesy:

- a stapianie z ołowiem i wygrzewanie w atmosferze utleniającej,
- b wygrzewanie z siarczkiem antymonu, z siarką lub z siarczkami powodujące połączenie domieszek z siarką,
- c wygrzewanie w mieszaninie chlorków i — ewentualnie — azotanów i siarczanów, powodujące połączenie domieszek z chlorem,
- d rozdzielanie przy pomocy kwasu azotowego,
- e rozdzielanie przy pomocy wody królewskiej.

Inne sposoby oczyszczania złota, o których wspominają autorzy starożytni i średniowieczni — jako bardziej prymitywne i mniej dokładne — nie znajdowały już zastosowania. Do takich sposobów zalicza się wygrzewanie zanieczyszczonego złota w atmosferze utleniającej. Proces ten nie pozwalał np. na usunięcie srebra, domieszki najczęściej występującej w złocie oraz działanie rtęcią i tworzenie amalgamatu złota gdyż i niektóre domieszki złota łączą się z rtęcią.

Wygrzewanie w atmosferze utleniającej prowadzono jedynie stapiając złoto z ołowiem i prowadząc dalej kupelację, natomiast rtęć wykorzystywano dla uzyskania złota z rudy.

Ponieważ w XVI w. oczyszczanie złota od niepożądanych domieszek osiągnęło poziom pełnego rozkwitu, stąd opis metod służących do tego celu zakończono na dziełach metalurgicznych pochodzących z tego okresu.

#### WYGRZEWANIE W ATMOSFERZE UTLENIAJĄCEJ Z DODATKIEM OŁOWIU

Stapianie zanieczyszczonego złota z ołowiem i wygrzewanie w atmosferze utleniającej w stanie ciekłym zwane kupelacją można uznać za udoskonalenie metody wygrzewania samego złota w takich warunkach. W czasie wygrzewania następow-

<sup>18</sup> Wiadomość o tym traktacie podał C.S. Smith w komentarzu do angielskiego przekładu dzieła V. Biringuccia *De la pirotechnia: The Pirotechnia of Vannocio Biringuccio*. American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York 1953 III wyd., s. 203.

<sup>19</sup> V. Biringuccio: *De la pirotechnia*, Venetia 1540.

<sup>20</sup> G. Agricola: *De re Metallica*. Basileae 1556. Podane dalej przypisy odnoszą się do wydania: G. Agricola: *Zwölf Bücher vom Berg-und Hüttenwesen*. Berlin 1928.

<sup>21</sup> L. Ercker: *Beschreibung allerfurnemisten mineralogischen Ertztund Berckwercksarten*. Prague 1574. Podane w niniejszym opracowaniu przypisy odnoszą się do późniejszego wydania: L. Ercker: *Aula subterranea alias Probiar-Buch*. Frankfurt 1684.

ło utlenianie mniej szlachetnych domieszek, które — w postaci tlenków — przechodziły do żużla; w końcu utlenianiu ulegał także ołów, a żużel był adsorbowany przez materiał tygla, w którym prowadzono proces. Tygłe te ponadto musiały wykazywać odpowiednią wytrzymałość w wysokiej temperaturze powyżej punktu topienia złota 1064°C, gdyż uszkodzenie tygla powodowało straty cennego metalu; dlatego przygotowaniu tygli do kupelacji poświęcili autorzy wiele uwagi (rys. 1).

Kupelacja była procesem szeroko stosowanym przy wyciąganiu srebra i rafinowaniu tego metalu, natomiast dla oczyszczania złota stosowano ją jako proces uzupełniający. Dlatego V. Biringuccio uwzględnił kupelację jedynie przy opisie rafinacji rys. 2<sup>22</sup>, dokładniej natomiast kupelację zanieczyszczonego złota przedstawił G. Agricola<sup>23</sup>. Według jego opisu przed inkwartaacją dotapiano do złota tyle srebra, aby zawartość miedzi w stopie spadła poniżej 6,1—9,4%, a następnie taki stop wraz z dodatkiem ołowiu umieszczono w kapelce, której wyrób opisał Agricola bardzo dokładnie; do wyrobu kapelki używano różnych mieszanin składających się z popiołu drewna bukowego, spalonych rogów jelenia, kości czaszek zwierząt owiec i cieląt, ości rybich, odpadów ze skóry, itp.

Po stopieniu następowało utlenianie domieszek złota, zwłaszcza miedzi, a w końcu także i ołowiu, które przechodziły do żużla; na dnie tygla pozostawał stop złota i srebra, do oddzielenia których należało zastosować inną metodę.

#### PRZETAPIANIE Z SIARCZKIEM ANTYMONU (SPIŻGLASEM)

Oczyszczanie złota przy użyciu siarczku antymonu (spiżglasu) miało być — według V. Biringuccia — wynaleziono dopiero przez średniowiecznych alchemików. Ten stosunkowo prosty sposób oparty był na redukcji spiżglasu (siarczku antymonu) i tworzeniu siarczków ze srebrem, miedzią i innymi domieszkami.

Według opisu Biringuccia<sup>24</sup> srebro zawierające dodatek złota, w postaci drobnych kawałków umieszczano w tyglu i ogrzewano w odpowiednim piecu. Gdy metal był już bliski topnienia wrzucano do tygla kawałek siarczku antymonu (spiżglasu) lub siarki. Po stopieniu wsadu dodawano większą ilość spiżglasu lub siarki, a gdy nastąpiło zmieszanie zawartości tygla dodawano miedź w postaci cienkiej blachy w ilości 1/2 uncji na 1 funt srebra t.j. 1 część na 32 części srebra. Następnie chwymano kleszczami tygiel uderzając dwa lub trzy razy dnem tygla o węgle, tak aby złoto opadło na dno tygla, po czym zlewano kamień zawierający srebro w postaci siarczku, pozostawiając na dnie regulus złota. Proces prowadzono dalej dodając następne porcje srebra zawierającego złoto oraz spiżglasu lub siarki. Jeśli uzyskane złoto nie posiadało odpowiedniego zabarwienia dla metalu o wysokiej czystości, prowadzono proces cementacji, natomiast z kamienia odzyskiwano srebro uprzednio powtórzywszy przetapianie z siarką lub spiżglasem.

<sup>22</sup> V. Biringuccio. dz. cyt., s. 54 v. Podobnie L. Ercker nie zamieścił opisu kupelacji przy omawianiu sposobów rafinacji złota.

<sup>23</sup> G. Agricola: *Zwölf Bücher...*, s. 384. Por. J. Piaskowski: *Metalurgia w XVI wieku w świetle dzieła Agricoli „De re metallica“*. W: *Georgius Agricola 1494—1565*. Monografie z dziejów nauki i techniki, t. 1, Wrocław 1957 s. 131.

<sup>24</sup> V. Biringuccio: dz. cyt. s. 71.

Znacznie dokładniej opisał ten proces (pod nazwą *Guss und Fluss*) G. Agricola (rys. 3)<sup>25</sup>. Stop złota, zawierający 20,8—29,2% srebra stapiano z trzykrotną ilością spizglasu (stibium) dodając równocześnie miedź w ilości 1/2 uncji na 1/2 funta t.j. 1 część na 16 części spizglasu w celu redukcji antymonu. Jeśli w stopie znajdowała się także domieszka miedzi, dodatek ten zmniejszano do połowy.

Stopioną zawartość tygla odlewano do wąskiej wysokiej formy (kokili) wysmarowanej woskiem lub talkiem<sup>26</sup>, na dzień której zbierał się ciężki stop złota z antymonem (regulus) pod warstwą żuźla.

Regulus przetapiano 4 razy dodając coraz mniejszą ilość spizglasu tak, że w końcu na 1 część stopu przypadały 2 części spizglasu. Następnie stop prażono w tyglu usuwając antymon w postaci lotnego tlenku tak, że pozostawało złoto pozabawione miedzi, która w postaci siarczku przechodziła do żuźla. Domieszkę srebra usuwano drogą inkwatacji.

Według L. Erckera<sup>27</sup> siarczek antymonu stosowano przy oczyszczaniu złota 16 do 23 karatowego (66,7—95,8% Au) dodając do tygla na 1 część zanieczyszczonego złota 2 części czystego spizglasu, a po stopieniu odlewano do podgrzanej stożkowej

Tablica 1

Zależność ilości dotapianej miedzi od zawartości miedzi w stopie ze złotem i srebrem (wg. G. Agricoli)

| Zawartość miedzi w stopie ze srebrem i złotem przed procesem dotapiania<br>% | Dodatek miedzi granulowanej przy dotapianiu<br>% | Zawartość miedzi w stopie złota po procesie dotapiania<br>% |
|--|--|---|
| 0  | 37,5   | 27,3  |
| 4,1— 8,3   | 31,25  | 27,0—30,0   |
| 12,5—16,7  | 25,0   | 30,0—33,3   |
| 20,8—25,0  | 18,7   | 33,3—36,8   |

formy (Giessbuckel) z żelaza lub mosiądzu, powleczonego łojem lub woskiem (rys. 4). Po zakrzepnięciu żużel będący mieszaniną antymonu i kamienia siarczkowego, miedzi i innych domieszek wybijano z formy, usuwano także złoty regulus, który jeszcze raz lub dwa razy przetapiano z świeżym spizglasem. Następnie złoto topiono w płaskim tyglu kierując na metal strumień powietrza z miechów, dzięki temu utleniało resztki antymonu. Złoto było studzone w moczu.

Jeśli złoto było niższej próby należało na 1 markę spizglasu dodawać 4 łuty siarki t.j. 1/4 część i — podobnie jak poprzednio — powtarzać proces dwu- lub trzykrotnie. Dla uzyskania pięknego zabarwienia metalu L. Ercker zalecał dodawać na 1 markę złota 4 łuty miedzi (25%) zwiększając jednak dodatek spizglasu.

L. Ercker podał przepis dla rafinacji złota 12—18 karatowego (50—75% Au) przy użyciu mieszaniny 1 części spizglasu, 1 części siarki i 1 części substancji na-

<sup>25</sup> G. Agricola: *Zwölf Bücher...*, s. 391.

<sup>26</sup> Smarowanie formy talkiem zalecił także G.E. Löhneys, Bericht vom Bergwerck, Zellerfeld 1617, s. 153, według innych autorów stosowano do tego celu także łój barani G.-B. della Porta: *Magia naturalis*. Napoli 1589; por. wydanie Rothomagum 1650, s. 254.

<sup>27</sup> L. Ercker: dz. cyt., s. 195.

zwanej „Todenkopf“. Przymieszalnie był to produkt prażenia pozostałości po destylacji koperwasu, tj. siarczanu żelaza czyli  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zanieczyszczonego siarczanami, głównie żelaza (Caput mortuum lub Colcothar). Na 1 markę złota dodawano 12 łutów mieszaniny tj. 75%; przy powtarzaniu procesu zmniejszano do połowy ilość spiżglasu.

Opis tego procesu znaleźć można również w wielu innych źródłach z tego okresu<sup>28</sup>, także w pierwszym polskim podręczniku metalurgii K. Kluka<sup>29</sup>.

#### WYGRZEWANIE Z DODATKIEM SIARKI (SIARCZKÓW)

Oddzielanie złota od mniej szlachetnych domieszek jak srebro i miedź przy pomocy siarki lub siarczków opiera się na podobnej zasadzie jak metoda Guss und Fluss, przy której stosuje się siarczek antymonu (spiżglasu). V. Biringuccio nawet traktował te metody jako jeden sposób uwzględniając stosowanie bądź siarki, bądź spiżglasu<sup>30</sup>.

Początki zastosowania siarki do oczyszczania złota od mniej szlachetnych domieszek nie są jeszcze znane. Metodę tę na przykładzie oddzielania złota od srebra opisał mnich Teofil<sup>31</sup>; być może i tu wynalazcami byli średniowieczni alchemicy.

Szczegółowo oddzielanie mniej szlachetnych domieszek złota przy pomocy siarki opisał G. Agricola (rys. 5)<sup>32</sup>. W uszczelnionym naczyniu wyżarzano granulowany stop (1 funt) z kwiatem siarkowym (2,25 uncji) czyli na 64 części masy srebra 9 części kwiatu. Następnie zaczernione siarczkiem srebra granulki stapiano z miedzią w ilości zależnej od zawartości miedzi w stopie złota; w tabl. I podano dodatek miedzi oraz zawartość tej domieszki w stopie przed i po zastosowaniu dodatku.

Wraz z miedzią dodawano topniki, a mianowicie glejtę, ołów granulowany, sól i

<sup>28</sup> Por. M. Gardanus: *De subtilitate*. Basileae 1553 s. 318. G.-B. della Porta, dz. cyt., s. 154. A. Libavius: *Alchemia*. Francofurtum 1597, s. 213; A. Libavius: *Commentarii Alchymiae*. Francofurtum 1597 (?), s. 389; U. Aldrovandi: *Museum Metallicum*. Bolonia 1648, s. 44, J.-B. du Hamel: *De meteoris et fessilibus*. Parisii 1659, s. 277; A. Kircher: *Mundus Subterraneus*. Amstelodamum 1663, s. 249; E. König: *Regnum minerale*. Basileae 1703, Sect. II, s. 8; *Curieuse Kunst- und Werck-Schul*. Nürnberg 1705, s. 64, J.B. Jugel: *Mineralogischer Hauptschlüssel*. Zittau und Leipzig 1753, s. 65, i 154; M.V. Lomonosov: *Pierwyje osnovanija metalurgiji ili rudnych diel*. Sankt Pietierburg 1763; por. J. Piaskowski: *Podręcznik metalurgii M.W. Łomonosowa z 1763 r.* „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki“ 1962 nr 1—2 s. 15.

<sup>29</sup> „Od innych zaś przymieszanych metalów czyści się złoto przez antimonium. Do dwóch kwintlow takiego złota weźmiesz 6 kwintlow bardzo czystego antimonium. Gdy się złoto w tygielku rozpałi, ale jeszcze nie rozpuści (tj. nie stopi — [przyp. J.P.] wspaniałe antimonium, a stopiwszy w Giespuckel tojem wewnątrz wysmarowany. Po ostygnięciu, objij zwierzchni żużel od dolnego złota. Do żużeli znowu przydaj czwartą tylko część antimonium, podobnież stop i wylej; czyn to póty, póki tylko co złote obsiadać będzie. Nakoniec złoto zebrane stopisz, wraz z węglem dobrze rozżarzając, aż wszystkie antimonium z dymem wyleci. Tak będziesz miał złoto najczyściejsze“. K. Kluk: *Rzeczy kopalnych osobliwie zdalniejszych szukanie, poznanie i zażycie*. Warszawa 1782, t. 2 s. 152. Por. także J. Piaskowski: *Metalurgia w końcu XVIII wieku w świetle dzieła Krzysztofa Kluka „Rzeczy kopalnych osobliwie zdalniejszych szukanie, poznanie i zażycie“*. „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki“ 1959 nr 1, s. 271.

<sup>30</sup> V. Biringuccio: dz. cyt. s. 71.

<sup>31</sup> *Teofila kapłana i zakonnika...*, s. 142.

<sup>32</sup> L. Ercker: dz. cyt., s. 197.



żużel z procesu wytopienia szkła. Po wytopie na dnie tygla zbierał się złoty regulus, a nad nim kamień siarczkowy.

Aby stwierdzić, czy złoto oddzieliło się od srebra odlewano łyżeczką kamień (1 drachmę) do kapelki, gdzie znajdował się roztopiony ołów w ilości 1 uncji t.j. 8 razy większej i otrzymano drogą kupelacji około 1/2 drachmy srebra. Z tego próbkę

T a b l i c a 2

Zestawienie mieszanek siarki oraz chlorków i azotanów do oddzielania srebra od złota (wg G. Agricoli)

| Lp. mieszanek | Składniki mieszanki |              |           |           |  |
|---------------|---------------------|--------------|-----------|-----------|--|
|               | Kwiat siarkowy      | Sól warzonka | Salmiak   | Saletra   | Inne składniki   |
| 1             | 1 2 funta           | 1 6 funta    | 1 8 uncji | 1 4 uncji | 1 2 uncji witrliolu (bezwodnego)<br>1 3 uncji antimonium crudum (spizgiasu)<br>1 4 uncji szkła |
| 2             | 1 funt              | 2 funty      | —         | —         | —  |
| 3             | 1 funt              | 1 2 funta    | 1 4 uncji | —         | 1 uncja minii  |
| 4             | 1 funt              | 1 funt       | —         | —         | 1 funt kamienia wapiennego<br>1 funt boraksu   |
| 5             | 1 część             | —            | 1 część   | 1 część   | 1 część grynszpanu   |

Objaśnienie do tablicy 2 i nast.: 1 funt = 2 marki = 16 uncji = 32 półuncji = 64 silici = 128 drachm;  
funt saksoński = 467,712 gr (G. Agricola: *Zwölf Bücher...*, s. 225)

1/3 funta srebra (chodzi tu niewątpliwie o funt probierczy równy 1/100 drachmy) poddawano działaniu kwasu azotowego w szklanej kolbie, stwierdzając czy na dnie naczynia pozostaje złoto nie rozpuszczające się w tym kwasie.

Dla określenia grubości warstwy tzn. ilości złota w tygielku stosowano pokryty kredą i wysuszony drut żelazny, który zanurzano pionowo w roztopionym metalu. Kamień czernił drut podczas gdy złoto nie chwycyło kredy, pozostawiając drut bez zmian.

Z kolei regulus granulowano i do 1 funta granulek dodawano 1/4 funta siarki i miedzi także w postaci granulek. Po stopieniu w glinianym tyglu wprowadzano te same topniki jak i przy pierwszym stapianiu.

W ten sposób uzyskiwano złoto oraz kamień siarczkowy tj. siarczki miedzi i domieszki innych metali, w których zawartość złota nie powinna przekraczać 0,2% Au; przy wyższej zawartości złota, kamień ponownie przetapiano z dodatkiem miedzi. Wydzielone następnie złoto nie było jednak czyste i G. Agricola przestrzegał przed mieszaniem go ze złotem wyższej próby uzyskanym poprzednio opisanym sposobem (stapianie z siarczkiem antymonu).

Agricola opisał także udoskonaloną metodę rafinacji złota, polegającą na przetapianiu stopu złota i srebra z mieszaniną, zawierającą obok siarki także chlorek sodu, salmiak (sal ammoniacus) t.j. chlorek amonu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oraz inne składniki.

Skład tych mieszanin podano w tablicy 2. Stop złota poddawano najpierw kupelacji dodając do 1 funta szlachetnego metalu  $3/4$  uncji  $3/64$  funta ołowiu, a następnie przetapiano z dodatkiem 2 uncji mieszaniny siarczkowo-chlorkowej.●

Stop taki granulowano, a następnie dodając na 1 miarkę granulek 12 łutów siarki tj. 75% zagrzewano w glazurowanym tyglu. Po ostygnięciu zawartość tygla przekładano do drugiego tygla, który zamieszczano w piecu z ogniskiem wzniesionym miechami. Po stopieniu dodawano nieco żużla szklarskiego (Glasgalle) i granulowanego ołowiu i przelewano do żelaznego moździerza; na jego dnie układał się złoty regulus, a srebro przechodziło do kamienia siarczkowego (Plachmal). Ponieważ część srebra pozostawała jeszcze w zlocie, proces powtarzano jeszcze raz z siarką, a następnie ze spizgłosem.

Przerabiano również kamień, do którego przechodziły pewne ilości złota<sup>33</sup>.

#### WYGRZEWANIE Z DODATKIEM CHLORKÓW

Sposób usuwania domieszek złota przez wygrzewanie z mieszaniną chlorków i — ewentualnie — azotanów i siarczków w obecności materiału absorbującego żużel (mączka ceglana), zwany cementacją, znany był już w starożytności, metoda ta wzmiankowana jest także w źródłach średniowiecznych. Podczas tego procesu tworzył się chlorek miedzi, cyny, cynku lub innych domieszek przez działanie jonów chlorowych, przy czym azotany i siarczany przyspieszały reakcję.

Proces cementacji został dokładnie opisany już w X—XII wieku przez mnicha Teofila<sup>34</sup>. Złoto przekuwano w cienkie blaszki i wybijano w otwory dla uzyskania większej powierzchni kontaktu z mieszaniną do cementacji. Mieszaninę przyrządzano z pokruszonych dachówek lub kafli z pieca (2 części) i soli (1 część) zwilżając ją moczem. Mieszaninę układano na dnie tygla, na niej — blaszki złota i tak na przemian warstwami aż do wypełnienia tygla, który w końcu przykrywano drugim podobnym tygłem uszczelniając gliną.

Po wysuszeniu tygiel wkładano do pieca, którego budowę Teofil dokładnie opisał (rys. 7) i wygrzewano w ciągu doby. Następnego dnia wydobywano złoto, przetapiano i wykuwano na blaszki i powtarzano proces po raz drugi, a następnie dotychczasowy do złota nieco miedzi, po raz trzeci.

Dokładny opis cementacji złota podał także V. Biringuccio<sup>25</sup>, zamieszczając również opis stosowanego do tego celu pieca, który odpowiada rycinie zamieszczonej przez G. Agricolę w jego dziele *De re metallica*.

Na dnie tygla z gliny ogniotrwałej umieszczano warstwę mieszaniny do cementacji (cementum), która składała się z 1 części sproszkowanej cegły lub kafli (dachówek ?) i  $1/3$  części zwykłej soli; niekiedy dodawano jeszcze  $1/8$  część witiolu (prawdopodobnie chodzi tu o siarczan żelaza  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ). Na tym umieszczano złoto w postaci blaszek, „cienkich jak papier“, które zwilżano octem lub moczem

<sup>33</sup> Opis rafinacji złota przy pomocy siarki znaleźć można także w innych dziełach jak G.-B. della Porta: dz. cyt., s. 253 i 255; G.E. Löhneys: dz. cyt., s. 146; B. Caesius: *Mineralogia*. Lugdunum 1636 s. 613; G.-B. du Hamel: dz. cyt., s. 179.

<sup>34</sup> *Teofila kapłana i zakonnika...*, s. 99.

<sup>35</sup> V. Biringuccio: dz. cyt., s. 72.

zawierającym nieco rozpuszczonego salmiaku i przykrywano warstwą mieszaniny; tak układano na przemian złoto i cementum wypełniając tygiel.

Tygiel, szczelnie zamknięty i suszony, umieszczano w piecu i rozniecono ogień, używając miękkiego drewna. Początkowo utrzymywano słaby ogień, a następnie podgrzewano coraz silniej, uważając jednak, aby zawartość tygla nie stopiła się. Po 24 godzinach odkrywano piec i wyjmowano tygiel, otwierano i zawartość studzono w moczu lub zimnej wodzie, a blaszki złota — po wyjęciu czyszczono usuwając przywarłe do powierzchni metalu cząstki cementum.

Po cementacji sprawdzano czystość złota igłą probierczą i — w razie potrzeby — proces powtarzano drugi, a nawet trzeci raz. Po oczyszczeniu złoto przetapiano z dodatkiem boraksu lub salmiaku, wapna lub bliżej nieokreślonego popiołu z pieca. Srebro, które przechodziło do tworzącego się żużla odzyskiwano przy pomocy łożka.

Jeszcze dokładniej opisał proces cementacji złota G. Agricola (rys. 8)<sup>36</sup> podając cały szereg używanych do tego celu mieszanin; zestawiono je w tablicy 3.

Sproszkowane składniki mieszaniny zwilżano najpierw octem lub moczem dodając nieco saletry głównie  $\text{KNO}_3$ . Następnie mieszaninę wraz z granulkami zanieczyszczonego złota umieszczano w tyglu i wygrzewano w temperaturze czerwonego żaru tj. 700—900°C w ciągu 26 godzin.

Następnie zawartość tygla starannie przesiewano i przemywano gorącą wodą, oddzielając cząstki złota. W razie potrzeby proces powtarzano.

G. Agricola podał, że dla uniknięcia zanieczyszczeń złota, przez witról (zawierający siarczany żelaza, miedzi, cynku i in.) i grynszpan (aerungo — zasadowy octan miedziowy) niektórzy zalecali stosowanie mieszaniny składającej się wyłącznie z mączki ceglanej i soli kuchennej.

Wiele miejsca w swym dziele poświęcił cementacji L. Ercker<sup>37</sup> uznając, że metoda ta jest tańsza aniżeli inkwartacja oraz sposób Guss und Fluss, jednak może być zalecana jedynie dla stopu zawierającego powyżej 50% Au. Opisał on także budowę pieca do cementacji (rys. 9) i podał kilka składów mieszanin (tabl. 4).

Pierwszą z tych mieszanin stosowano do rafinacji złota reńskiego otrzymując złoto 23 karatowe (95,8% Au); dla uzyskania złota wyższej klasy L. Ercker zalecał cementum podane w tablicy 4 jako mieszanina nr 2. Następna mieszanina (nr 3) miała być odpowiednia przy cementowaniu małej ilości złota. Uniwersalne zastosowanie („dla każdego złota“) miała mieszanina nr 4; zauważyć należy, że L. Ercker — chyba przez pomyłkę — nie uwzględnił w jej składzie soli. Dla oczyszczenia złota o dość wysokiej próbie odpowiednia była mieszanina nr 5.

Składniki mieszaniny do cementacji, po zmieleniu i wymieszaniu zwilżano moczem lub octem winnym i umieszczano na dnie naczynia (tygla) na grubość 1 palca. Na tym układano kawałki złota, zwilżano je moczem lub octem winnym, a na nich znowu warstwę cementum i tak na przemian aż do wypełnienia naczynia. W końcu naczynie zamykano szczelnie pokrywą i umieszczano w piecu, gdzie wygrzewano je w ciągu 24 godzin w takiej temperaturze, aby nie nastąpiło stopnienie złota. Po ostygnięciu, wyrzucano zawartość naczynia i przemywano gorącą wodą.

<sup>36</sup> G. Agricola: *Zwölf Bücher...*, s. 392.

<sup>37</sup> L. Ercker: dz. cyt., s. 181.

Czas cementacji, jak zaznaczył K. Ercker, mógłby być krótszy, jednak wynik procesu jest wtedy gorszy, jedynie przy oczyszczaniu złota stosunkowo wysokiej próby, przy użyciu mieszaniny nr 5, można było prowadzić proces w ciągu 12 godzin.

Opis cementacji złota podają także autorzy innych dawnych dzieł metalurgicznych<sup>38</sup>, a podobne reakcje chemiczne występują podczas stosowanego później procesu chlorowania złota<sup>39</sup>.

#### ROZPUSZCZANIE DOMIESZEK SREBRA W KWASIE AZOTOWYM

Proces rozpuszczania w kwasie azotowym, zwany inkwartacją (Scheidung durch die Quart) pozwalał oddzielić od złota domieszkę srebra, które rozpuszczało się w tym kwasie w postaci azotanu.

Nazwa pochodzi stąd, że przed przystąpieniem do procesu należało przygotować stop, w którym na 1 część złota przypadły 3 części srebra, to jest zawierający 25% Au (czwartą część) i 75% Ag, gdyż przy wyższej zawartości złota stop nie ulega działaniu kwasu azotowego (aqua fortis), który uzyskiwano w wyniku przeprowadzonej na gorąco reakcji siarczanów (witriolu i ałunu) z saletrą i destylacji produktów tej reakcji w specjalnie do tego celu zbudowanych piecach (rys. 10 i 11)<sup>40</sup>.

Metodę inkwartacji opisał V. Biringuccio<sup>41</sup> dla srebra, zawierającego domieszkę złota nie określając jaką ilość złota może zawierać stop, aby przeprowadzenie procesu inkwartacji było możliwe. Metal na wstępie granulowano odlewając — po stopieniu — do naczynia z zimną wodą, co pozwalało uniknąć przekuwania stopu w cienkie blaszki. Następnie do naczynia dodawano 3 funty stopu i 9—10 funtów kwasu (azotowego), a naczynie umieszczano na łaźni piaskowej (jeśli nie używano łaźni, rozpuszczanie trwało 2 lub 3 dni).

Zwykle rozpuszczano metal we wrzącym kwasie aż do chwili gdy przyjmował on lekko zielonkawe zabarwienie i pojawiały się zielone lub żółte dymy. Podczas tego procesu srebro przechodziło do roztworu, a złoto opadało na dno naczynia w postaci czarnego osadu.

Roztwór zlewano następnie, a złoto przemywano zwykłą wodą i ponownie poddawano działaniu kwasu i wygrzewano na łaźni piaskowej w ciągu 1 godziny lub

<sup>38</sup> Por. A. Libavius: *Commentarii...*, s. 383; G.E. Löhneyas: dz. cyt., s. 151; A. Kircher: dz. cyt. s. 329; *Curieuse Kunst- und Werck-Schul...*, s. 66; J.B. Jugel: dz. cyt., s. 144 i 162.

<sup>39</sup> Metoda polega na stapianiu zanieczyszczonego złota z chlorkiem miedzi lub sublimatem (chlorek rtęci); można także stosować przedmuchiwanie chlorem. Ze względu na występowanie składników szkodliwych dla zdrowia, nie znajduje obecnie zastosowania. F. Zastawnik: *Złotnictwo i probiernictwo*. Kraków 1946, s. 111.

<sup>40</sup> Autorzy podręczników metalurgii z XVI wieku, V. Biringuccio: dz. cyt., s. 69 v, a zwłaszcza G. Agricola: *Zwölf Bücher...*, s. 311 i L. Ercker: dz. cyt., s. 137 podają dokładne opisy wytwarzania kwasu azotowego (aqua fortis), a także wszystkich urządzeń służących do tego celu. W pewnych przypadkach uzyskiwano wtedy również kwas siarkowy, który również rozpuszczał srebro ze stopu o niezbyt dużej zawartości złota. Por. D. Liddle: *Handbook of nonferrous metallurgy*. New York and London 1945, s. 293. W języku polskim wyrób kwasu azotowego Serwasser pierwszy opisał K. Kluk: dz. cyt., t. II, s. 336.

<sup>41</sup> V. Biringuccio: dz. cyt., s. 67 v.

dłużej. Gdy — po krótkim czasie — osad przyjął zabarwienie złota, wówczas naczynie zdejmowano z ognia i zlewano zużyty częściowo kwas, a w jego miejsce wlewano świeży.

Uzyskany osad, będący oddzielnym złotem, przemywano czystą wodą, umieszczano w tyglu i początkowo suszono, po czym umieszczano na silniejszym ogniu. Osad przyjmował wtedy jasne błyszczące zabarwienie, po czym stapiano go pod warstwą boraksu i odlewano w postaci prętów.

V. Biringuccio zaznaczył, że niektórzy złotnicy upraszczają robotę i topią czarny osad, uzyskany już po pierwszym rozpuszczeniu stopu. Wadą opisanej metody było duże zużycie kwasu, co najmniej 4 funty na 1 funt srebra.

Według G. Agricoli<sup>42</sup> inkwartażja (Scheidung durch die Quart) należała do najdoskonalszych metod oddzielania od złota mniej szlachetnych domieszek. Celem

Tablica 3

Skład mieszaniny służącej do oddzielania srebra od złota metodą cementacji (wg. G. Agricoli)

| Lp. mieszanek | Sól                        | Mączka ceglana | Saletra     | Witriol     | Salmiak     | Grynszpan |
|---------------|----------------------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| 1             | 1/2 uncji*<br>1/4 funta**  | 1/2 funta      | 1 uncja     |             | 1/2 uncji   |           |
| 2             | 1/3 funta*<br>1/2 uncji*** | 1/2 funta      | 1 uncja     |             |             |           |
| 3             | 1/2 uncji*<br>1/4 funta*** | 1/2 funta      | 1 1/2 uncji |             | 1 uncja     |           |
| 4             | 1/2 funta*                 | 1 funt         |             | 2 1/2 uncji |             |           |
| 5             | 1/3 funta*                 | 1/2 funta      | 1 uncja     | 1 1/2 uncji |             |           |
| 6             | 1/3 funta**                | 1/2 funta      | 1/2 uncji   | 1/6 funta   |             | 1/2 uncji |
| 7             | 1/2 funta*                 | 1 1/3 funta    | 2 uncje     | 2 1/2 uncji | 2 1/2 uncji |           |
| 8             | 1/3 funta****              | 1 funt         | 1 1/2 uncji |             |             |           |

\* sól kamienna, \*\* sól kuchenna, \*\*\* sól warzonka, \*\*\*\* sól oczyszczona.

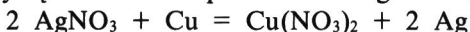
usunięcia miedzi, przed przystąpieniem do rozdzielania dotapiano do stopu tyle srebra, aby zawartość miedzi spadła poniżej 6,2—9,4% Cu, określając skład stopu przy pomocy kamienia probierczego. Następnie przeprowadzano kupelację, stapiając uzyskany stop z ołowiem.

Po usunięciu miedzi przyrządzano stop, w którym na 1 część złota przypadały 3 części srebra, który w postaci granulek, wałeczków lub blaszek poddawano dwu- lub trzykrotnemu działaniu kwasu azotowego.

Po rozpuszczeniu srebra i innych domieszek w kwasie, uzyskany osad złota przemywano gorącą wodą, odfiltrowywano, suszono, przetapiano pod warstwą boraksu i odlewano do żelaznej formy. Srebro odzyskiwano w ten sposób, że roztwór

<sup>42</sup> G. Agricola: Zwölf Bücher..., s. 384.

zawierający azotan srebra wlewano do miedzianego naczynia z zimną wodą. Zachodziło wówczas wytrącanie srebra przez miedź zgodnie z reakcją:



Złoto oddzielone sposobem inkwatacji było bardzo czyste, zawierało bowiem — według G. Agricoli — jako domieszkę jedynie do 0,34% Ag.

Inkwatację opisał także L. Ercker (rys. 12)<sup>43</sup>, jednak mniej dokładnie, nie podając zastrzeżeń odnośnie składu stopu i nie używając nazwy Scheidung durch die Quart, jednak z opisu można wnosić, że chodzi tu o oddzielenie złota od stopu srebra. Podał, że tą metodą można uzyskać złoto o czystości 23 karaty i 7 do 8 granów (98,0—98,2% Au), a niekiedy nawet 23 karaty i 10 do 11 (granów 99,3—99,6% Au)<sup>44</sup>.

Pierwszy opis rozdzielania złota i srebra przy pomocy kwasu azotowego w języku polskim podał K. Kluk<sup>45</sup>.

Podobnie przebiega oddzielanie złota od srebra przy pomocy kwasu siarkowego (affinacja), który znalazł szersze zastosowanie dopiero z początkiem XIX wieku<sup>46</sup>.

#### ROZPUSZCZANIE ZŁOTA W WODZIE KRÓLEWSKIEJ

Oddzielanie złota od innych domieszek przez rozpuszczanie tego szlachetnego metalu w wodzie królewskiej (Aqua regis), składającej się z kwasu solnego (3 części) i kwasu azotowego (1 część) pozwala na uzyskanie złota najwyższej czystości, jednak zawartość srebra w oczyszczanym złocie nie może przekraczać 5%<sup>47</sup>. Pod działaniem wody królewskiej złoto przechodzi do roztworu, natomiast ze srebra tworzy się nierozpuszczalny chlorek, który w postaci osadu opada na dno naczynia.

Pierwszą wzmianką o zastosowaniu wody królewskiej w złotnictwie opublikował, jak się wydaje V. Biringuccio opisując sposoby odzysku złota z przedmiotów złoconych<sup>48</sup>. Nie wymienił on jednak charakterystycznej nazwy kwasu (Aqua regis),

<sup>43</sup> L. E r c k e r: dz. cyt., s. 157.

<sup>44</sup> Proces inkwatacji stosowany jest do dziś przy rafinacji złota zawierającego powyżej 5% Ag. Po stopieniu ze srebrem tak, żeby stosunek złota do srebra wynosił 1:2,5 roztopiony stop granuluje się wlewając go do wysokiego naczynia z wodą, a następnie poddaje działaniu kwasu azotowego o gęstości 1,2 tj. w mieszaninie 1 cz. stężonego kwasu azotowego i 1 cz. wody destylowanej. Uzyskane złoto zawiera 98,0—99,5% Au. Metody tej nie stosuje się w przypadku gdy w złocie występuje znaczna ilość miedzi z powodu dużego zużycia kwasu azotowego. Por. F. Z a s t a w n i a k: dz. cyt., s. 99.

<sup>45</sup> K. K l u k: dz. cyt., t. II, s. 152.

<sup>46</sup> Rafinowanie złota przy pomocy kwasu siarkowego affinacja stosuje się wtedy gdy ilość domieszek ołowiu i srebra nie przekraczają 10%. Już przy zawartości 0,5% Pb usuwa się tę domieszkę metodą kupelacji, natomiast dla usunięcia miedzi stosuje się topienie rafinacyjne z dodatkiem azotanów lub chlorków. Po usunięciu tych domieszek dotapia się do złota srebro w takiej ilości, aby stosunek zawartości tego pierwiastka do ilości złota w stopie wynosił 2,5 do 3:1. Stop ten rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym o gęstości 1,84 w porcelanowym lub kwasoodpornym naczyniu i podgrzewa. Kwas siarkowy rozpuszcza srebro i inne domieszki. Pozostałe w postaci szlamu złoto gotuje się ponownie w stężonym kwasie siarkowym, a po przemyciu gorącą wodą topi w tyglu z dodatkiem boraksu i azotanu octu. Uzyskane złoto zawiera 98,0 do 99,5% Au. F. Z a s t a w n i a k: dz. cyt., s. 100.

<sup>47</sup> Por. F. Z a s t a w n i a k: dz. cyt., s. 96.

<sup>48</sup> V. B i r i n g u c c i o: dz. cyt., s. 141 v.

traktując go jako odmianę aqua fortis, z tym, że do jej wyrobu należało użyć saletry, skały aluowej, witioliu, salmiaku i grynszpanu.

Ten kwas — jak zaznaczył Biringussio — rozpuszcza złoto. Roztwór ten następnie zagęszczano i odparowywano kwas, odzyskując rozpuszczone i oddzielone od innych metali złoto.

O metodzie tej nie wspomniał G. Agricola w swym wyczerpującym podręczniku metalurgii, natomiast dokładnie opisał ją L. Ercker<sup>49</sup>. Wiedział on o tym, że rozpuszczanie w wodzie królewskiej pozwala uzyskać złoto najwyższej próby, podał rów-

Tablica 4  
Skład mieszanin do cementacji złota (według L. Erckera)

| Lp. mieszaniki | Składniki mieszanki |                |           |         |           |  |
|----------------|---------------------|----------------|-----------|---------|-----------|--|
|                | Sól                 | Mączka ceglana | Witriol   | Saletra | Grynszpan | Inne   |
| 1              | 8 łutów             | 16 łutów       | 4 łuty*   |         |           |  |
| 2              | 8 łutów             | 16 łutów       | 4 łuty*   | 1 łut   | 1 łut     |  |
| 3              | 1 część             | 2 części       | 1 część** | 1       | 1 część   | hematyt (1 część)  |
| 4              |                     | 14 łutów       | 6 łutów*  | 3 łuty  | 1 łut     | hematyt (4 łuty)<br>crocus Martis (1 łut)<br>salmiak (1 część) |
| 5              | 1 część             | 4 części       |           |         |           | sal gemmae (1 część)   |

\* witriol biały (prawdopodobnie siarczan cynku)

\*\* witriol czerwony, prażony (uwodniony siarczan miedzi  $\text{CuSO}_4$  i żelaza  $\text{FeSO}_4$ )

\*\*\* niekiedy dodawano do tej mieszaniny antymon i sal gemmae (sól kuchenna)

niez opis tego procesu, zaznaczając na wstępie, że oczyszczane złoto nie może zawierać miedzi, gdyż woda królewska rozpuszcza — obok złota — również i miedź a także ołów, cynę, sublimat i arsenik. W odróżnieniu od wody królewskiej kwas azotowy (Scheidewasser), uzyskany z saletry i witioliu rozpuszcza srebro, rtęć, miedź, żelazo, ołów i cynę, z tym, że przy ołowiu należy kwas bardziej rozcieńczyć wodą.

Wodę królewską uzyskiwano działając 1 częścią kwasu azotowego na 1/4 część soli kamiennej lub salis gemmae (sól kuchenna)<sup>50</sup>.

Przystępując do oczyszczania złota przy pomocy wody królewskiej należało uprzednio stwierdzić odpowiednią próbą, że nie zawiera ono miedzi domieszkę tę trzeba było usunąć innym sposobem, a ponadto metal wyprażyć w tyglu w celu usunięcia ołowiu. Po tym procesie złoto przekuwano w cienkie blaszki i w kolbie szklanej poddawano działaniu wody królewskiej. Złoto przechodziło do roztworu,

<sup>49</sup> L. E r c k e r: dz. cyt., s. 212.

<sup>50</sup> Tamże, s. 211. Przepis ten podał także G.E. L ö h n e y s s: dz. cyt., s. 127 oraz G. B o e r r h a v e: *Elementa chemiae*. Paris 1733 s. 310. Natomiast według innych autorów zamiast soli stosowano salmiak G.-B. du H a m e l: dz. cyt., s. 278. W języku polskim oba te sposoby pierwszy opisał K. K l u k: dz. cyt., t. II, s. 316.

natomiast srebro wydzielało się w postaci białego osadu. Następnie roztwór przelewano do drugiej kolby szklanej, po odparowaniu uzyskiwano na dnie kolby czyste złoto.

Opis uzyskiwania czystego złota przy użyciu wody królewskiej opisują także inni autorzy<sup>51</sup>, proces ten używany jest dzisiaj w celu uzyskania złota najwyższej próby 99,95% Au<sup>52</sup>.

*Recenzenci: Kazimierz Sękowski i Roman Bugaj*

*J. Piaskowski*

#### THE METHODS OF GOLD REFINING AFTER THE WRITINGS OF ANCIENT AUTHORS AND METALLURGICAL TREATISES (TILL THE END OF THE 16TH A.D.)

The methods of removing from gold less precious edditions such as silver, copper, etc., go back to antiquity. Such processes were already described by Plinius and Diodor who mentioned the soaking of liquid gold in the oxidizing atmosphere, as well as cupellation and cementation. It is likely that some methods (the application of sulphur and sulphide of antimony) had been invented by the medieval alchemists.

In the 16th century the technology of gold refining was already fully developed and all the processes connected with it were described in many books, first of all in those by V. Biringucci (1540), G. Agricola (1556), and L. Ercker (1574). Those processes included cupellation, soaking with the sulphide of antimony, with sulphur (or sulphides), soaking in a mixture of chlorides (possibly with an addition of nitrates and sulphides), separation by means of nitric acid and aqua regia.

*Е. Пясковски*

#### МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ЗОЛОТА В РАБОТАХ ДРЕВНИХ АВТОРОВ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТРАКТАТАХ (ДО КОНЦА XVI В.)

Применение методов удаления из золота менее благородных примесей, таких как серебро, медь и т.д берет свое начало в древние времена. Более точные сведения об этих процессах приводили уже Плиний и Диодор, которые описывали нагревание жидкого золота в атмосфере окисления, купелляцию и цементацию. По всей вероятности некоторые методы (применение серы и сернистой сурьмы) были открыты алхимиками средневековья.

В XVII веке техника очистки золота достигла полного расцвета и применяемые процессы были описаны во многих работах, к которым прежде всего относятся книги В. Бирингуччио (1540), Г. Агриколи (1556) и Л. Эркера (1574). На основе этих трудов представлены процессы купелляции, нагревания в смеси солей (с возможным добавлением интратов и сульфатов), разделение при помощи азотной кислоты и „царской водки”.

<sup>51</sup> Por. na przykład A. Libavius: *Alchemia...*, s. 212; G.-B. du Hamel: dz. cyt., s. 279.

<sup>52</sup> Obecnie odzyskuje się złoto z roztworu wody królewskiej w inny sposób. Roztwór odparowuje się do małej objętości dla usunięcia wody królewskiej, a następnie rozcieńcza się zimną wodą i przesącza się (na sączku pozostaje chlorek srebra). Po sprawdzeniu czy w roztworze nie znajduje się także ołów i ewentualnym usunięciu tego pierwiastka wytrąca się złoto z roztworu przez dodatek roztworu wodnego siarczanu żelazowego. Wytrącone złoto kilkakrotnie przemywa się gorącą wodą i dodatkiem kwasu solnego. suszy i przetapia dodając boraks i azotan potasu. F. Zastawniak: dz. cyt., s. 96.





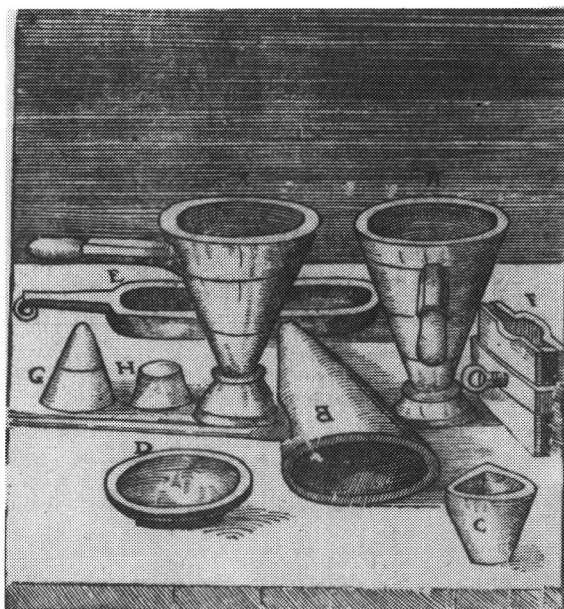
Ryc. 1. Wyrób tygli do kupelacji według V. Biringuccia



Ryc. 2. Laboratoryjny piec do kupelacji według V. Biringuccia



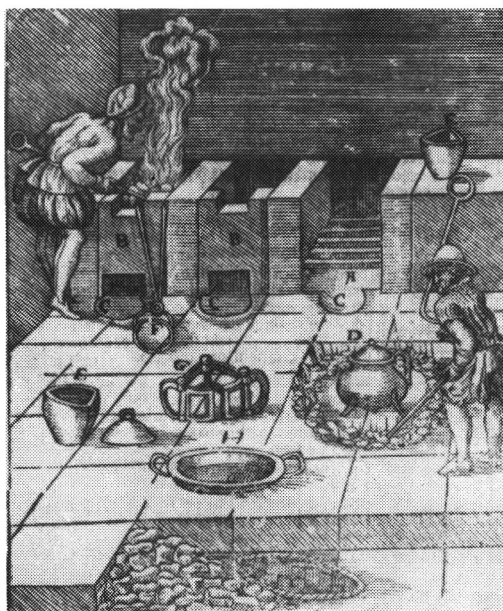
Ryc. 3. Rafinacja złota przy użyciu spizglasu tj. kamienia siarczkowego według G. Agricoli; A — piec z ciągiem naturalnym, B — piec do podgrzewania złota przy przekuwaniu, C — tygiel gliniany, D — forma żelazna do odlewania regulusu, E — podstawa



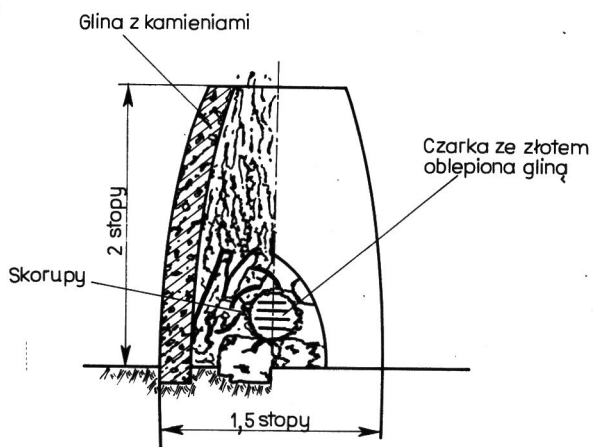
Ryc. 4. Naczynia i tygiel do rafinacji złota przy użyciu spizglasu lub siarki według L. Erckera; A — mosiężne formy — kokile, B — forma wyjęta z podstawy, C — tygiel, D — płaskie naczynie, E — forma do wylewania, F — forma, G — odlany wlewek spizglasu; regulus złota, H — odlany spizglas, bez regulusa



Ryc. 5. Rafinacja złota przy użyciu siarki według G. Agricoli; A — naczynie otoczone rozżarzonymi węglami, B, C — tygiel, D — pokrywa tygla, E — pokrywa naczynia, F — piec z naturalnym ciągiem, G — pogrzebacz



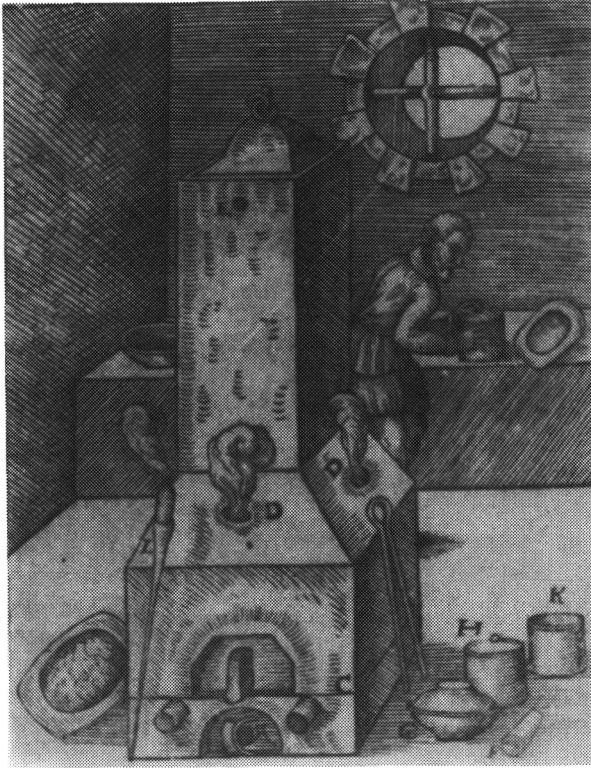
Ryc. 6. Rafinacja złota przy użyciu siarki według L. Erckera; A — wygląd zewnętrzny pieca, B — wygląd wewnętrzny pieca; C — popielnik, D — naczynie, w którym znajduje się złoto i siarka, E — tygiel, F — żelazne kleszcze do wyjmowania tygla, G — naczynie do którego wyrzuca się zawartość tygla po rafinacji



Ryc. 7. Średniowieczny piec do cementacji złota, rekonstrukcja autora na podstawie opisu Teofila



Ryc. 8. Piec do cementacji złota wg G. Agricoli; A — piec, B — naczynie, C — przykrycie naczynia, D — otwór wentylacyjny



Ryc. 9. Piec do cementacji złota według L. Erckera; A — dolny otwór pieca, B — górny otwór pieca, C — trzon pieca wsparty na żelaznych prętach, D — otwory wentylacyjne pieca, E — mały otwór wentylacyjny, F — czop do zamknięcia otworu wentylacyjnego, G — naczynie, H—K — tygle do cementacji, L — pogrzebacz



Ryc. 10. Budowa pieca z łaźnią piaskową do wyrobu destylacji kwasu azotowego według V. Biringuccia



Ryc. 11. Wytworzenie kwasu azotowego według G. Agricoli; A — kolby szklane umieszczone w tyglach, B — kolba na stojaku żelaznym, C → kolby na łaźni piaskowej, D — kolby na łaźni piaskowej, E — podstawa na której znajdują się kolby, w których zbiera się kwas azotowy, F — trójnóg żelazny do podtrzymywania kolby, w której oddziela się niewielka ilość złota i srebra, G — tygiel



Ryc. 12. Laboratorium probiercze, m.in. do oddzielania złota od srebra przy pomocy kwasów według L. Erckera; A — piec probierczy; B — blacha żelazna, na którą wylewa się próbki, C — drewniana deszczułka ze szczeliną, przez którą obserwuje się wnętrze pieca, D — kolba probiercza, E - wążenie srebra w wodzie