

Silber Ag.

Atomgewicht 107,11.

514. Das Silber kommt in der Natur hauptsächlich gediegen, als Schwefel- und als Chlorverbindung vor. Oft begleitet es das Blei in seinen Mineralien. Die metallurgische Verarbeitung des letzteren liefert ein silberhaltiges Blei, das sogenannte Werkblei. Ist der Gehalt an Silber genügend, mehr als 0,5%, so scheidet man das Silber durch Kupellation (Treibarbeit) ab. Dieses Verfahren beruht auf der Tatsache, daß geschmolzenes Blei an der Luft in Oxyd übergeht, während das Silber nicht verändert wird. Das silberhaltige Blei wird auf dem Herd eines Flammofens geschmolzen. Der Herd besteht aus einer porösen Masse tonigen Kalkes (Mergel). Ist das Blei geschmolzen, so leitet man auf die Oberfläche einen starken Luftstrom, das Blei verwandelt sich in flüssiges Oxyd, das obenauf schwimmt. Das Oxyd fließt durch eine ausgehöhlte Rinne des Herdes ab, die der Arbeiter in dem Maße vertieft, wie das Blei sich oxydiert. Gegen Ende der Oxydation wird das Bleioxyd mit den anderen Fremdoxyden durch die Sohle aufgesogen, und man sieht, wie die glänzende, metallische Oberfläche des geschmolzenen Silbers auftaucht. Es ist das die Erscheinung des Silberblicks.

Arme Bleiarten werden entweder durch Pattinsonieren oder durch Zinkentsilberung (Parkesieren) angereichert.

Pattinsonieren. Reines Blei ist schwerer schmelzbar als silberhaltiges (vgl. Legierungen). Man schmilzt das silberhaltige Blei und läßt es dann langsam erkalten. An der Oberfläche des geschmolzenen Metallbades entstehen Kristalle von reinem Blei, die man fortschreitend wegschafft. Das flüssig gebliebene Metall reichert sich so an Silber an. Die entnommenen Kristalle werden einer zweiten Schmelzung unterworfen, die von teilweiser Kristallisation gefolgt ist, um ihnen die Bleisilberlegierung zu entziehen, die sie noch einschließen und die in den ersten Kessel zurückgeführt wird. Die angereicherte Legierung unterzieht man gleichfalls einer fraktionierten Kristallisation und diese Schmelzungen und Kristallisationen setzt man fort, bis man eine Legierung erhält, die reich genug ist, um der Kupellation unterzogen zu werden.

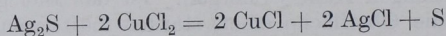
Zinkentsilberung. Dem geschmolzenen, silberhaltigen Blei setzt man 2% Zink zu. Sämtliches Silber geht in eine Legierung von Zink, Blei und Silber über, die einen an der Oberfläche des geschmolzenen Metalles schwimmenden Schaum (Zinkschaum) bildet. Diesen Schaum entfernt und destilliert man. Dadurch wird das flüchtige Zink abgeschieden, das silberhaltige Blei kann kupelliert werden.

515. Man entzieht das Silber seinen Mineralien dadurch, daß man diese mit Blei schmilzt. Silber wird verdrängt und legiert sich mit überschüssigem Blei; diese Legierung kupelliert man. Besteht das Mineral aus natürlichem Metall oder aus Chlorsilber, so behandelt man es mit Quecksilber, mit dem Silber ein Amalgam bildet. Das Chlorsilber wird durch das Quecksilber reduziert, das das freigewordene Silber auflöst. Das silberhaltige Quecksilber wird darauf destilliert, es bleibt ein Silberrückstand.

Ist das Mineral eine Schwefelverbindung, so verwandelt man es in die Chlorverbindung.

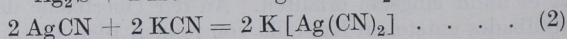
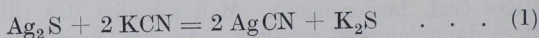
Mexikanisches Verfahren.

Das zerkleinerte Erz wird in einen großen, ebenen, tennenförmigen Raum (patio) gebracht und mit einer Lösung von Kupferchlorid befeuchtet (ein Gemisch von CuSO_4 und NaCl , das man durch Rösten von Schwefelkupfer bei Gegenwart von Chlornatrium erhält, vgl. 509). Der Schlamm wird mehrere Tage durch Maultiere durchgetreten. Das Kupferchlorid verwandelt das Schwefelsilber in Chlorid.



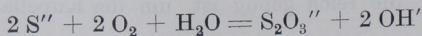
Ist die Umsetzung vollendet, so fügt man Quecksilber hinzu und läßt die Mischung noch mehrere Tage lang durchtreten. Das Silberamalgam wird gesammelt und destilliert.

Dieses Verfahren, das erhebliche Verluste verursacht, wird durch das Cyanirungsverfahren verdrängt. Das sehr fein gepulverte Erz wird durch eine 0,4 prozentige Cyankaliumlösung erschöpft, die in Menge von 1 kg Cyanid auf die Tonne zugegeben wird. Das Schwefelsilber wird dadurch in Cyansilber verwandelt, das sich in überschüssigem Cyankalium unter Bildung eines löslichen Doppelcyanides auflöst.

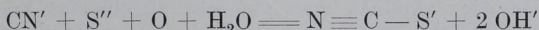


Reaktion 1 ist reversibel. Die fortschreitende Bildung von Schwefelionen sucht die Wiederausfällung von Schwefelsilber herbeizuführen. Daher kommt die Auflösung von Schwefelsilber zum Stillstand, wenn die Konzentration der S'' -Ionen einen gewissen Wert erreicht hat.

Um diese schädliche Einwirkung der Schwefelionen zu vermeiden, oxydiert man sie durch Einleitung von Luft, wobei Thiosulfat entsteht.



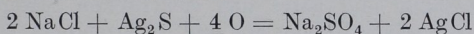
Außerdem geht in Gegenwart von CN' -Ionen und von Sauerstoff ein Teil der Schwefelionen in $\text{N} \equiv \text{C} - \text{S}'$ Ionen über.



Das Kalium-Silber-Doppelcyanid wird durch metallisches Zink zersetzt, wobei Silber ausfällt.

Deutsches Verfahren.

Man röstet das Erz mit Salz.



Das Röstgut wird in Gegenwart von Quecksilber in besonderen Mühlen zerkleinert. Bisweilen beschränkt man sich darauf, die Schwefelverbindung soweit zu rösten, daß man sie in Sulfat umwandelt. Die weniger beständigen Sulfate der anderen Metalle setzen sich in Oxyd um. Das Silbersulfat wird mit kochendem Wasser ausgezogen und mit Kupfer oder Eisen reduziert.

Das rohe Silber reinigt man durch Elektrolyse. Das Verfahren ist dem gleich, das zur Herstellung des elektrolytischen Kupfers dient, nur ist der Elektrolyt eine Silbernitratlösung.

Die Weltproduktion an Silber erreicht 6000 t im Wert von 400 Millionen Mark (1908). Die Vereinigten Staaten und Mexiko produzieren am meisten von diesem Metall. Jedes dieser beiden Länder liefert 1800 t. Deutschland ist mit 500 t an der Produktion beteiligt.

Reines Silber wird in der Industrie zur Herstellung von Destillationsapparaten verwendet. Große Mengen werden zur Versilberung des Kupfers und seiner Legierungen (Christofle) verbraucht.

Die reflektierende Schicht der Spiegel wird heutzutage so hergestellt, daß man durch Reduktion (vgl. weiter unten) eine dünne Lage metallischen Silbers auf der Oberfläche des Glases niederschlägt.

Reines Silber widersteht schlecht der Abnutzung, man legiert es deshalb mit Kupfer bei der Darstellung von Münzen (90% Silber für die Fünffrankstücke, 75% für das kleinere Wechselgeld), des Geschirrs und von Schmuckgegenständen.

Eine große Menge Silber wird in der Photographie verwendet.

516. Silber ist ein weißes Metall vom spezifischen Gewicht 10,55, das bei 955° schmilzt und bei gegen 2000° siedet. Es ist ziemlich weich, seine Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit sind sehr groß. Von allen Metallen leitet es am besten Wärme und Elektrizität.

517. Erhitzt man zitronensaures Silber in einem Wasserstoffstrom oder reduziert man eine sehr verdünnte Silbernitratlösung ($\frac{n}{10000}$) durch Formalin in Gegenwart von Natriumsilikat, so erhält man eine Silbermodifikation, die in Wasser mit prachtvoll purpurroter Farbe löslich ist. In dieser Lösung befindet sich das Silber in kolloidalem Zustand (vgl. 359). Die Lösung kann durch Dialyse gereinigt werden. Andererseits kann man das kolloidale Silber durch Zusatz eines Elektrolyten, vor allem durch Natriumsulfat ausfällen.

Silber ist nicht das einzige Metall, das kolloidale Lösungen gibt, man kennt heute zahlreiche Metalle, die in dieser Form aufgelöst werden können. Bredig verdankt man ein sehr allgemeines Verfahren zur Darstellung kolloidaler Metalllösungen. Es besteht darin, den elektrischen Lichtbogen durch das Wasser gehen zu lassen, wobei die Elektroden aus dem aufzulösenden Metall bestehen. An der Kathode wird das Metall förmlich zerstäubt und dadurch in so kleine Teilchen verwandelt, daß sie den kolloidalen Zustand einnehmen können. Die kolloidalen Metallösungen sind im allgemeinen stark gefärbt, nur in großer Verdünnung sind sie haltbar. In kolloidaler Form hat ein Metall seinen Metallcharakter eingebüßt und leitet den elektrischen Strom nicht mehr. Fällt man es aus seiner Lösung aus und erwärmt man es, so nimmt es wieder die Eigenschaften eines gewöhnlichen Metalles an.

Wasser ist nicht die einzige Flüssigkeit, die Metalle in kolloidalem Zustand auflösen kann. Geschmolzenes Glas besitzt die gleichen Eigenschaften gewissen Metallen gegenüber (Silber, Gold, Kupfer). Da diese Auflösungen ebenfalls gefärbt sind, so benutzt man ihre Entstehung zur Darstellung farbiger Gläser. Silber färbt das Glas gelb, Gold und Kupfer rubinrot.

518. Silber ist an der Luft selbst in der Wärme unveränderlich. Geschmolzen löst es Sauerstoff auf, das Gas entweicht jedoch beim Erstarren des Metalles, indem es die Oberfläche der Schmelze blasenförmig aufwölbt. Diese Erscheinung ist unter dem Namen des Spratzens bekannt. Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Silber in der Kälte nicht an. Konzentrierte heiße Schwefelsäure wird unter Bildung von Silbersulfat und Schwefligsäureanhydrid reduziert. Salpetersäure löst das Silber zu Nitrat.

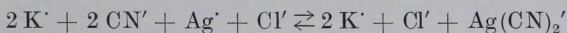
Silber verhält sich wie ein einwertiges Metall. Alle seine wichtigen Verbindungen gehören dem Typus AgR an und leiten sich von einem einwertigen Ion Ag^+ ab. Man kennt einige wenige Verbindungen des Typus Ag_2R und ein Peroxyd Ag_2O_2 .

Das Silber nähert sich sehr den Alkalimetallen. Sein Oxyd ist eine sehr kräftige Base, die Salze sind in Lösungen weitgehend ionisiert, die Lösungen sind nicht wie die der meisten schweren Metalle, vor allem wie die des Kupfers, hydrolysiert. Silber bildet keine basischen Salze. Silbernitrat ist isomorph mit dem Natriumnitrat; mit Ausnahme der Alkalinitrate ist es das einzige Nitrat, das unter Einwirkung der Wärme in Nitrit übergeht. Silbersulfat kann K_2SO_4 in Doppelsalzen ersetzen usw. Jedoch ist die Elektroaffinität des Silbers nur mittelstark (vgl. 502). Sein Ion läßt sich leicht zu Metall reduzieren (vgl. besonders 349). Meistens wird es pulverförmig reduziert, gewisse Reduktionsmittel jedoch (Aldehyde, Tartrate) verursachen die Bildung eines gleichmäßigen, zusammenhängenden metallischen Niederschlages (Silberspiegels).

Silberoxyd Ag_2O . Setzt man einer Silbersalzlösung eine Base zu, so erhält man einen braunen Niederschlag von Silberoxyd, da das Silberhydroxyd AgOH sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Jedoch verhält sich feuchtes Silberoxyd bei vielen Reaktionen wie Silber-

hydroxyd. In Wasser ist es etwas löslich, die Lösung besitzt eine ausgesprochen alkalische Reaktion. Ag_2O ist in NH_4OH löslich, wobei Knallsilber entsteht (vgl. NH_3).

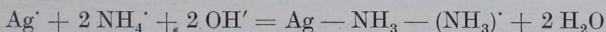
Chlorsilber AgCl ist eine der wichtigsten Silberverbindungen. In Form eines weißen käsigen Niederschlages erhält man es durch Einwirkung des Ions Ag' auf das Ion Cl' . Es schmilzt bei 487° , verflüchtigt sich jedoch schon sehr leicht bei 300° . In Wasser ist es sehr wenig löslich (0,00152 g im Liter), ebenso in Salpetersäure, dagegen löst es sich leichter in konzentrierter Salzsäure (1:336) und vor allem in Ammoniak, den Hyposulfiten und den Alkalicyaniden. Diese Löslichkeit wird durch die Bildung eines komplexen Ions verursacht. Chlorsilber setzt sich beispielsweise mit den Alkalicyaniden folgendermaßen um



2 KCN Cyankalium

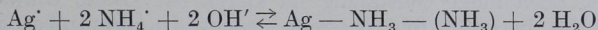
Durch die Bildung des komplexen Ions $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ verschwindet das Silberion so weit, daß das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids nicht mehr erreicht wird.

Mit Ammoniak geht eine Reaktion vor sich, die der der Kuprisalze analog ist.



Chlorsilber zersetzt sich am Licht, Chlor wird frei, und es bildet sich erst ein Silbersubchlorid Ag_2Cl , dann metallisches Silber.

Bromsilber bildet einen käsigen, weißgelben Niederschlag, der durch Einwirkung der Br-Ions auf das Ag-Ion entsteht. Es ist noch weniger löslich als das Chlorid (0,00008 g im Liter) und noch empfindlicher gegen das Licht. Da sein Löslichkeitsprodukt geringer als das des Chlorsilbers ist, so löst es sich schwieriger in Ammoniak auf. Die Reaktion



ist nicht vollständig genug, um das Produkt $\text{C}_{\text{Br}'}$ \times $\text{C}_{\text{Ag}'}$ unter das Löslichkeitsprodukt von AgBr sinken zu lassen, ausgenommen, wenn man einen großen Überschuß von Ammoniak benutzt. — Bromsilber kommt in mehreren Modifikationen vor, die sich durch ihre Farbe und Löslichkeit unterscheiden.

Jodsilber AgJ . Gelber Niederschlag, noch weniger löslich als das Bromid (0,000003 g im Liter). In Ammoniak ist es unlöslich (vgl. Bromid), löst sich jedoch in den Alkalicyaniden. Gegen Licht ist es viel weniger empfindlich als die beiden vorhergehenden Salze. Man kennt zwei kristallinische Modifikationen des Jodsilbers.

Silbersulfat Ag_2SO_4 ist in Wasser wenig löslich.

Silbernitrat AgNO_3 ist das wichtigste Silbersalz; man stellt es durch Auflösen des Silbers in verdünnter Salpetersäure dar. Es ist ein farbloses, in großen, rhombischen Prismen kristallisierendes Salz, das bei 208° schmilzt. In Wasser ist es sehr löslich, 100 Teile Wasser

lösen in der Kälte 200 Teile auf. Durch Licht wird es nicht verändert. Die Industrie der photographischen Platten und Papiere verbraucht beträchtliche Mengen. Silbernitrat ist ätzend und wird daher in der Medizin verwendet (Höllenstein).

Eigenschaften der Silbersalze (des Ag⁺-Ions). Man erkennt sie an dem Niederschlag von AgCl, der in Säuren unlöslich, in NH₃ löslich ist, und der auf Zusatz einer Chlorverbindung entsteht. H₂S fällt schwarzes Ag₂S, KOH braunes Ag₂O aus, NH₃ gibt einen Oxydniederschlag, den ein Überschuß des Reagens wieder auflöst.

Man wiegt das Silber als Chlorid, 100 Teile AgCl entsprechen 75,27 Ag.

519. Photographie. Viele Silbersalze, vor allem das Chlorid und das Bromid, sind lichtempfindlich. Wenn die Belichtung genügend lange gedauert hat, so zersetzen sie sich unter Bildung von metallischem Silber. Nicht alle Lichtstrahlen üben dieselbe Wirkung aus. Die blauen und violetten Strahlen sind die wirksamsten, die roten besitzen im Gegenteil nur eine sehr schwache Einwirkung.

Die Photographie beruht auf dieser Umwandlung der Silbersalze durch das Licht. Da das Bromsilber das empfindlichste Silbersalz ist, wendet man dieses vorzugsweise an. Man fällt es in einer warmen Gelatinelösung aus und erhält so eine Emulsion von Bromsilber, die man einer Reifung unterzieht. Die Reifung ist eine Gesamtheit von Operationen, die das Silbersalz noch empfindlicher machen sollen. Die Emulsion wird darauf abgekühlt, in Stücke geschnitten, kalt gewaschen, darauf von neuem geschmolzen und auf Glasplatten ausgegossen. Bei dem Erkalten wird sie hart und bildet eine anhängende Haut, die lichtempfindliche Schicht. Setzt man die Platte in einer photographischen Kamera einige Augenblicke der Einwirkung des Lichtes aus, so erscheint sie nicht verändert, jedoch hat das Silbersalz eine mehr oder minder tiefgehende molekulare Umwandlung erfahren, über deren Natur man sich noch nicht vollständig im klaren ist. Diese Umwandlung, bei der das latente Bild entsteht, macht das Bromsilber geeignet, durch gewisse reduzierende Körper (Hydrochinon, Pyrogallussäure usw.) abgeschieden zu werden, die dem nicht belichteten Bromid gegenüber wirkungslos sind, und die man als Entwickler bezeichnet. Sie reduzieren das Silbersalz zu metallischem Silber, um so stärker, je stärker die Lichteinwirkung war. Ist die Entwicklung beendet, so muß das nicht verwandelte Bromsilber entfernt werden, da man sonst mit der Platte nicht bei Tageslicht arbeiten könnte. Diesen Vorgang bezeichnet man als Fixierung. Man taucht die Platte in eine Lösung von Natriumhyposulfit. So erhält man ein Negativ. Die Platte ist schwarz und undurchsichtig an all den Stellen, die der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt waren.

Die am meisten angenommene Hypothese über die Entstehung des latenten Bildes besteht darin, daß das Bromsilber teilweise unter dem Einflusse des Lichtes in Silbersubbbromid Ag₂Br und in Brom umgewandelt wird, das von der die Haut bildenden Substanz (Kollodium, Gelatine) gebunden wird. Nur das Silbersubbbromid läßt sich durch die

Entwickler zu metallischem Silber reduzieren. Dieses wirkt auf die Moleküle von Bromsilber, mit denen es in Berührung kommt, ein, verwandelt sie in Silbersubbbromid, das darauf wieder reduziert wird usf.

Man begreift, daß, je leichter die Substanz der Emulsion das durch das Licht freigewordene Chlor oder Brom bindet, desto empfindlicher die Emulsion ist. Die Gelatine ist nach dieser Hinsicht dem Kollodium weit überlegen, daher hat das Bromsilbergelatineverfahren (Emulsion von AgBr in Gelatine) alle andern ersetzt, da die Belichtungsdauer außerordentlich verringert werden konnte (bis auf weniger als 0,001 Sekunde).

Um einen positiven Abzug zu bekommen, legt man unter die Platte ein Papier, das mit einer empfindlichen Schicht bedeckt ist. Überall, wo das Licht durch das Negativ hindurchgeht, wird das Papier beinflußt. Es gibt Entwicklungspapiere und Selbsttonungspapiere. Bei jenen dauert die Belichtung nur einige Augenblicke, das Papier wird wie eine Platte entwickelt. Die schwarzen Teile des Positiv entsprechen den weißen des Negativ, d. h. den Teilen, die nicht belichtet waren.

Bei den Selbsttonungspapieren läßt man das Licht genügend lange einwirken, um so eine tiefgehende, deutlich sichtbare Zersetzung des Silbersalzes zu verursachen (Ag Br, Ag Cl oder Silbercitrat). Die Ablagerung des Silbers erfolgt nicht infolge der Einwirkung eines Entwicklers, sondern infolge der des Lichtes selber. Ist die Einwirkung genügend, so behandelt man das Papier mit einem Gold- oder Platinsalz (Tönung). Das Silber verdrängt diese Metalle, und es entsteht so ein Bild, das durch die Ablagerung von Gold oder Platin gebildet wird, die viel unveränderlicher als Silber sind (der Überschuß an Silbersalz wird durch die Fixierung entfernt).