

## Kapitel II.

# Silber.

### 1. Geschichtliches und Verbreitung.

Neben dem Gold wird auch das Silber bereits in den ersten historischen Urkunden erwähnt, und vorgeschichtliche Funde weisen auf noch frühere Verwendung zur Herstellung von Schmuck. Die ältesten Spuren in Europa führen nach Spanien als Ursprungsland, woher es die Ägypter durch die seefahrenden Phönizier empfangen. Zur Zeit Abrahams ist Silber bereits Tauschmittel gegen Waren, spielt also schon die Rolle unseres Geldes. Homer erwähnt silberne Trinkgefäße und nennt als Ursprungsort den sagenhaften Ort Alyba oder Salybe, von dem sich der deutsche Name des Metalls ableiten soll.

Die alten Griechen gewannen es in den staatlichen Blei- und Silberbergwerken in Laurion, die heute noch durch eine französische Gesellschaft betrieben werden. Sie nannten es „Argyron“ (*ἀργύρον* von *ἀργός*, glänzend); hieraus machten die Römer, denen es anfangs unbekannt war, „argentum“. Auch sie bezogen ihr Silber aus Spanien, ferner später aus den Karpathen, aus Dacien und den Blei-Silber-Gruben der Eifel (Call, Commern) usw.

Im Mittelalter gewann man es seit dem 8. Jahrhundert in Böhmen und Schweden (Sala), 922 begann der Bergbau in Mittweida und Frankenberg i. Sa.; es folgten Markkirch i. Elsaß, die Gruben des Harzes (Rammelsberg 968, Andreasberg) und im sächsischen und böhmischen Erzgebirge (Freiberg 1163), später Příbram i. Böhmen und Joachimsthal, deren höchste Entfaltung ungefähr in das 16. Jahrhundert fällt. Auch Schlesien (Beuthen und Tarnowitz), Ungarn (Schemnitz), Mähren und Norwegen (Kongsberg) waren damals von Bedeutung.

Bei Entdeckung Amerikas fand man es reichlich in Mexiko, das heute noch eines der reichsten Silberproduktionsländer ist, später in Südamerika (Bolivien, Peru, Chile, Argentinien); diese Länder übernahmen nach Einführung des Amalgamationsverfahrens (1557 durch Bartholomé de Médina), das erst in diesen brennstoffarmen Gegenden eine rationelle Gewinnung ermöglichte, die Führung in der Silberproduktion und lieferten Spanien die Mittel zu seiner Machtentfaltung.

In der Neuzeit treten dann Rußland mit Sibirien (Anfang des 18. Jahrhunderts), später vor allem die Vereinigten Staaten (Nevada mit dem berühmten Comstock lode seit 1859, Montana), Kanada (Cobaltdistrikt) und Australien (Broken Hill seit 1885) als wichtigste Produzenten auf.

Hauptfundstätten sind heute Mexiko (Pachuca, Zacatecas, Oaxaca, Cananea usw.), die Vereinigten Staaten (die Staaten Idaho mit Butte und Coer d'Alene, Utah, Colorado mit Denver, Nevada mit Tonopah), Kanada mit dem berühmten Cobaltdistrikt; in Südamerika Peru mit Cerro de Pasco, Bolivien mit Huanchaca; in Australien New South Wales mit Broken Hill; in Europa sind am bedeutendsten das Mansfelder Gebiet und Linares in Spanien, daneben sind noch das Erzgebirge (Freiberg), der Harz (Rammelsberg) und Böhmen (Příbram) zu erwähnen. Asien und Afrika sind sehr arm. (Vgl. Tafel IV „Geographische Verteilung des Silbers“). Interessant ist ein Vergleich mit dem Vorkommen des Goldes: obgleich Gold stets silberhaltig ist, ist doch die Silberproduktion des Hauptlieferanten der Erde an diesem Metall (Transvaal) verschwindend gering; andererseits ist der Hauptproduzent für Silber (Mexiko) nur bescheiden an der Goldproduktion beteiligt.

## 2. Produktion.

(Vgl. beifolgendes Schaubild, Fig. 41.)

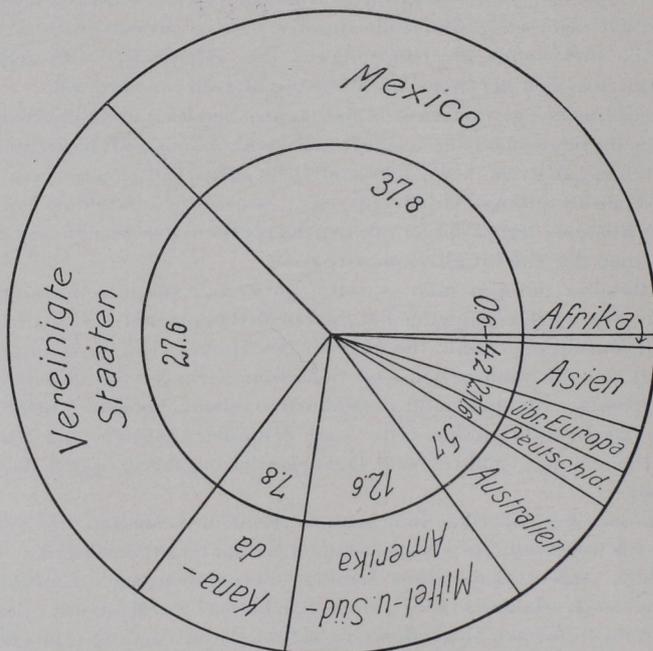


Fig. 41.

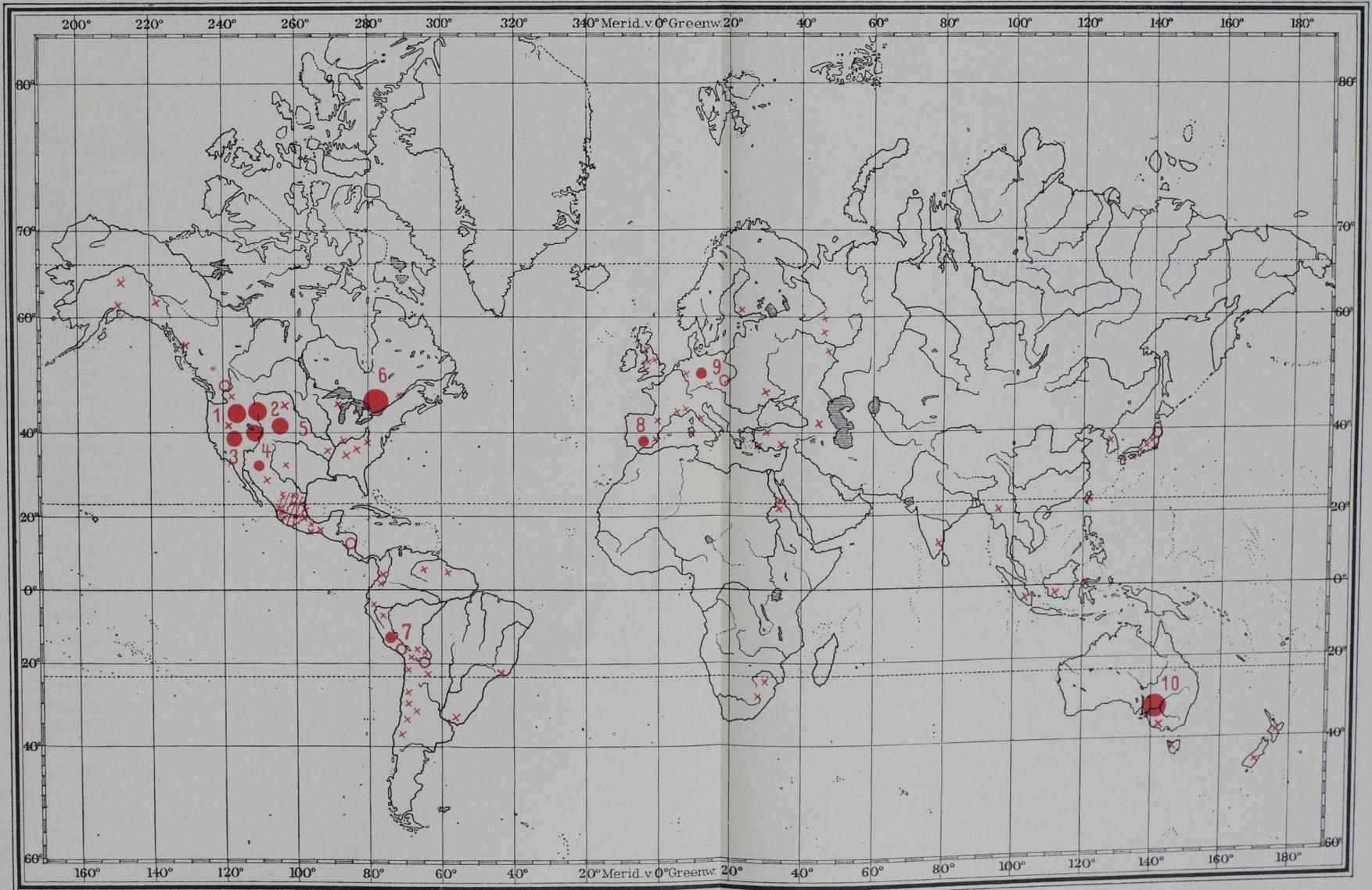
Nach den statistischen Zusammenstellungen der Metallgesellschaft (Frankfurt a. M.) verteilt sich der Silberinhalt der Bergwerkproduktion im Jahre 1923 in folgender Weise auf die verschiedenen Produktionsländer, wobei die Werte von 1912 zum Vergleich danebengesetzt sind:

# Geographische Verbreitung des Silbers.

## Zeichenerklärung:

- x unter 1% der Weltproduktion,
- zirka 1% der Weltproduktion,
- über 1% der Weltproduktion.

1. Coer d'Alene. 2. Butte. 3. Tonopah. 4. Park City. 5. Denver. 6. Cobalt. 7. Cerro de Pasco. 8. Linares. 9. Mansfeld. 10. Broken Hill.





	1912		1923	
	metr. Tonnen = % der Gesamtproduktion		metr. Tonnen = % der Gesamtproduktion	
Deutschland . . . . .	155,0	2,2	116,7	1,6
Spanien und Portugal . . . . .	166,7	2,4	88,4	1,2
Türkei . . . . .	46,9	0,7	0,2	} 0,1
Deutsch-Österreich (bzw. Öst.-Ungarn)	57,2	0,8	0,3	
Griechenland und Rumänien . . . . .	25,0	0,4	8,2	} 0,1
Frankreich . . . . .	16,2	0,2	6,6	
Italien . . . . .	13,9	0,2	9,5	0,1
Norwegen . . . . .	7,7	0,1	9,3	0,1
Rußland . . . . .	6,2	} 0,2	6,0	} 0,1
Großbritannien . . . . .	3,5		1,1	
Schweden . . . . .	1,0		0,5	
Serbien . . . . .	0,8		0,8	
Tschechoslowakei . . . . .	—		28,0	0,4
<b>Europa</b> . . . . .	<b>500,1</b>	<b>7,2</b>	<b>275,6</b>	<b>3,7</b>
Japan (einschl. Korea) . . . . .	153,8	2,2	110,6	1,5
Indien mit übrigem Asien . . . . .	17,4	0,2	200,1	2,7
<b>Asien</b> . . . . .	<b>171,2</b>	<b>2,4</b>	<b>310,7</b>	<b>4,2</b>
<b>Afrika</b> . . . . .	<b>37,8</b>	<b>0,5</b>	<b>48,0</b>	<b>0,6</b>
Mexiko . . . . .	2321,6	33,3	2824,2	37,8
Vereinigte Staaten . . . . .	1983,4	28,4	2057,6	27,6
Kanada . . . . .	983,7	14,1	578,5	7,8
Mittel- und Südamerika . . . . .	523,4	7,5	944,0	12,6
<b>Amerika</b> . . . . .	<b>5812,1</b>	<b>83,3</b>	<b>6404,3</b>	<b>85,8</b>
<b>Australien</b> . . . . .	<b>458,4</b>	<b>6,6</b>	<b>429,3</b>	<b>5,7</b>
<b>Weltproduktion</b> . . . . .	<b>6979,6</b>	<b>100,0</b>	<b>7467,9</b>	<b>100,0</b>
Durchschnittspreis in New York in Cents per Unze (31,1 g) . . . . .	60,835		67,873	
Desgl. in \$/kg . . . . .	19,561		21,824	
Wert der Produktion in Millionen Doll. = Millionen Mark . . . . .	136,5		163,0	
	573,3		684,6	

### 3. Ausgangsmaterialien.

Wie bei den Golderzen muß man auch hier zwischen eigentlichen Silbererzen und silberhaltigen Erzen unterscheiden. Ein Unterschied besteht insofern, als die silberhaltigen Erze weitaus überwiegen, da Silber primär fast ausschließlich in Form von silberhaltigem Bleiglanz auftritt, ferner als Nebenbestandteil von Zinkblende, Schwefel- und Kupferkies, Fahlerz; die Gehalte können außerordentlich stark schwanken von einigen Gramm je Tonne bis zu 1% und darüber. Daß Silber ein ständiger Begleiter von Gold, und zwar ebenfalls in sehr schwankendem Verhältnis, ist, wurde bereits früher erwähnt. Eine Anreicherung des Silbers erfolgte meist in der Zementationszone der primären Lagerstätten; diese enthält dann gediegen Silber (das übrigens, wie Silberglanz, selten auch primär auftritt), Silberglanz, Sulfantimonite und -arsenite des Silbers (Rotgültig- und Fahlerze, Stephanit) sowie (selten) Antimon- und Arsen Silber. In der Oxydationszone schließlich ist Silber gediegen und als Kerat (Chlorsilber, seltener Brom- oder Jodsilber) vorhanden. Diese eigentlichen Silbererze enthalten ebenfalls sehr schwankende Mengen des Me-

tales; bis zu welchem Gehalt herab sie noch verarbeitet werden können, hängt von dem Verhältnis der entstehenden Kosten zu dem Wert des gewinnbaren Silbers (und evtl. der Nebenprodukte) ab; als untere Grenze gilt 0,1 bis 0,2%.

Als drittes Ausgangsmaterial seien auch hier die Abfälle der Edelmetalle verarbeitenden Industrie erwähnt („Krätzen“, Legierungsabfälle, photographische Papiere usw.), die in den Gold- und Silberscheideanstalten auf Gold, Silber und evtl. Platin verarbeitet werden.

**Die wichtigsten Silbererze bzw. -minerale** sind in der Reihenfolge ihrer Wichtigkeit für die Silbergewinnung:

1. Silberhaltiger Bleiglanz mit 0,03 bis über 1,0% Ag, Blende und Schwefelkies, ferner Kupferglanz und Kupferkies (Mansfeld) mit 0,01 bis 0,015% Ag.

2. Silberglanz oder Argentit, Glaserz,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , mit 87,2% Ag (Freiberg i. Sa., meist mit anderen Schwefelerzen zusammen, Mexiko, Peru, Chile, Norwegen).

3. Dunkles Rotgültigerz, Pyrargyrit, Antimonsilberblende,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  bzw.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$ , mit theoretisch 60% Ag. Das wohl am meisten verbreitete eigentliche Silbermineral (Freiberg, Westfalen, Schemnitz, Nevada, Mexiko).

4. Leichtes Rotgültigerz, Proustit, Arsensilberblende,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  bzw.  $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$ , mit 65,4% Ag.

5. Fahlerze, speziell Antimonfahlerz, mit bis 31% Ag; weitverbreitet.

6. Chlorsilber, Silberhornerz,  $\text{AgCl}$ , mit 72,5%  $\text{Ag}^1$ .

7. Gediegen Silber, meist Pt-, Au-, Cu-, auch Hg-haltig, mit 72 bis 100% Ag; weit verbreitet, doch meist nur in geringer Menge; sehr selten kommen große Stücke bis zu mehreren tausend Kilogramm vor (Johanngeorgenstadt).

Von geringerer Bedeutung sind: Stephanit,  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ ; Polybasit ( $\text{Ag, Cu}_9(\text{Sb, As})\text{S}_6$ ; Diskrasit,  $\text{Ag}_2\text{Sb}$ ; Miargyrit,  $\text{AgSbS}_2$ ; Bromsilber,  $\text{AgBr}$  Embolit,  $\text{Ag}(\text{Cl, Br})$ ; Jodsilber,  $\text{AgJ}$ ; Silberamalgam,  $\text{Ag}_m\text{Hg}_n$ , und einige andere.

#### 4. Für die Gewinnung wichtigste allgemeine Eigenschaften.

##### a) Metallisches Silber.

Spez. Gewicht: 10,5.

Schmelzp.:  $960,5^\circ$ , bei Luftzutritt  $955^\circ$  (vielleicht infolge eines Gehaltes von Sauerstoff oder  $\text{Ag}_2\text{O}$  in gelöstem Zustande).

Siedep. bei 760 mm:  $1950^\circ$ .

Wie andere Metalle ist Ag schon bei niedrigeren Temperaturen flüchtig, vor allem bei Anwesenheit gewisser Substanzen, wie met. Pt, Pd, Ir, Fe, Ni, Co sowie der Oxyde von z. B. Cu, Pb, Zn, Cd, Sn, Fe, Ni, Co, Mo, W, Cr, Si usw. (Nach neueren Untersuchungen soll die Flüchtigkeit auf die Bildung von Silberoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , zurückzuführen sein [?]; die erwähnten Stoffe würden dann als Sauerstoffüberträger dienen.) Hierauf sind die zum Teil hohen Ag-Verluste beim Rösten, z. B. von Ag-haltiger Blende, zurückzuführen, desgleichen die rötlichen, silberreichen Beschläge an den Arbeitstüren der Treiböfen usw.

<sup>1)</sup> Die in der Natur vorkommenden Halogenverbindungen des Silbers werden auch „Kerate“ genannt.

Geschmolzenes Silber vermag bis zum 20fachen seines Volumens an Sauerstoff aufzunehmen (andere Gase nicht!), und zwar ist dessen Löslichkeit beim Schmelzpunkt am größten und nimmt mit steigender Temperatur ab. Beim Abkühlen solchen sauerstoffhaltigen Silbers findet zunächst ein Temperaturabfall bis auf  $937^{\circ}$  statt; bei dieser Temperatur beginnt der Sauerstoff heftig zu entweichen unter gleichzeitigem Erstarren der Schmelze und Temperaturanstieg auf den Schmelzpt. ( $955^{\circ}$ ). Dabei wird die Oberfläche des erstarrenden Metalles durchbrochen und, unter Herausschleudern von Silbertröpfchen, stark zerklüftet: „Spratzen“ des Silbers. (Die Erscheinung soll durch Anwesenheit von Salpeter oder Osmium begünstigt, kann durch Fernhalten der Luft verhindert werden.) Ob der Sauerstoff als solcher oder als  $\text{Ag}_2\text{O}$  (das wieder zerfällt) in der Lösung vorhanden ist, ist noch nicht aufgeklärt. Das Spratzen ist um so stärker, je reiner das Silber ist und kann zur Feststellung von dessen Reinheitsgrad dienen.

Die Legierbarkeit des Silbers ist im allgemeinen sehr groß.

Nach Guertler ist Ag in allen Verhältnissen legierbar und bildet (spröde) Verbindungen mit den Alkali- und Erdalkalimetallen, mit Mg, Al, Hg, Zn, Cd, Sn, Sb; desgleichen ohne Verbindungen zu bilden mit Cu, Pb, Bi, den Pt-Metallen, Au, Be, Si. Nicht oder nur begrenzt legierbar ist es mit C, B, V, Mo, W, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

Hüttenmännisch von Wichtigkeit sind die Legierungen mit:

**Quecksilber.** Nach den neuesten Untersuchungen existiert nur eine Verbindung:  $\text{Ag}_3\text{Hg}_4$  mit 28,7 Gew. % Ag. Silber ist in Quecksilber bei Zimmertemperatur bis zu 0,08% löslich, Hg in Ag bis zu 17% (vgl. Fig. 41 a). Die Trennung beider Metalle erfolgt durch Abpressen und Abdestillieren des Quecksilbers.

**Zink.** Nur eine chemische Verbindung:  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  mit 52,4% Ag, Schmelzpt.  $665^{\circ}$ , möglicherweise außerdem noch  $\text{AgZn}$  mit 62,3% Ag, sonst Mischkristalle, kein nachweisbares Eutektikum. (Das Schmelzdiagramm hat große Ähnlichkeit mit dem der Cu-Zn-Legierungen.) Vgl. Fig. 42. Die Trennung beider Metalle erfolgt auch hier durch Abdestillieren des Zinkes.

**Zinn:** Bei  $480^{\circ}$  scheidet sich aus Ag-reichen Mischkristallen  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  mit 73,1 Gew. % Ag aus. Eutektikum mit 3,5% Ag, Schmelzpt.  $220^{\circ}$ . Löslichkeit von Sn in Ag (fest) bis ca. 18%; keine Löslichkeit von Ag in festem Sn.

**Antimon:** Eine Verbindung  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  mit 72,9 Gew. % Ag, Schmelzpt.  $559^{\circ}$ ; Eutektikum mit ca. 55% Ag, Schmelzpt.  $483^{\circ}$ . Ag enthält im festen Zustand ca. 15% Sb gelöst, Ag in festem Sb unlöslich.

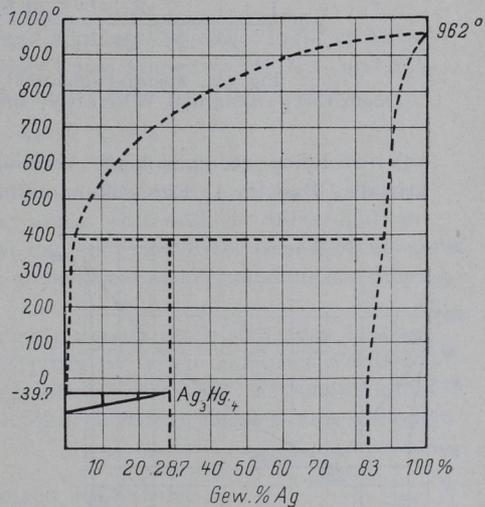


Fig. 41 a. Zustandsschaubild der Ag-Hg-Legierungen. (Nach Tammann & Stassfurth, Z. anorg. u. allgem. Ch. Bd. 143, S. 357.)

Kupfer: Bildet mit Silber keine chemische Verbindung, wohl aber ein Eutektikum mit 72% Ag, Schmelztp. 778°. Festes Silber kann bis 6% Cu gelöst enthalten, Cu bis ca. 2% Ag. Vgl. Fig. 43.

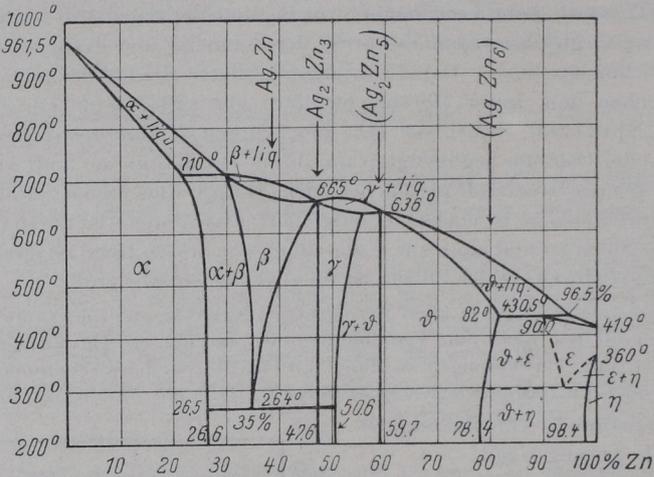


Fig. 42. Zustandsschaubild der Ag-Zn-Legierungen. (Nach Carpenter und Whiteley, Internat. Z. f. Metallgr. Bd. 3, S. 145.)

Blei: Bildet ebenfalls keine Verbindung mit Silber, auch keine Mischkristalle. Das Pb-Ag-Eutektikum enthält 2,5% Ag, Schmelztp. 304°. Vgl.

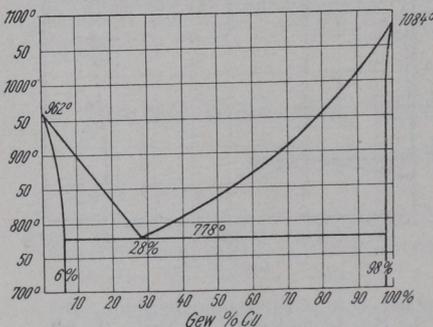


Fig. 43. Zustandsschaubild der Ag-Cu-Legierungen. (Nach Friedrich und Leroux, Metallurgie Bd. 2, S. 198.)

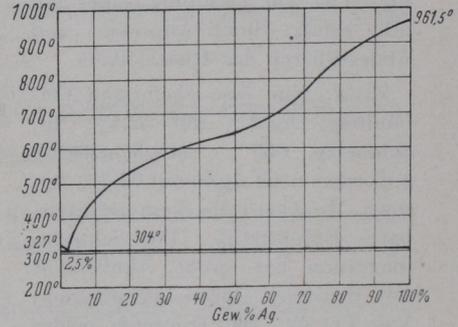


Fig. 44. Zustandsschaubild der Ag-Pb-Legierungen. (Nach Friedrich, Metallurgie Bd. 3, S. 396.)

Fig. 44. (Die Trennung von reinen Bleikristallen vom Pb-Ag-Eutektikum erfolgt nach dem Pattinsonverfahren, s. d.)

Wismut: Keine chemische Verbindung, Eutektikum mit 2,4% Ag, Schmelztp. 262°. Festes Ag enthält bis 1,5% Bi, Ag in festem Bi unlöslich.

Gold: Lückenlose Reihe von Mischkristallen mit Silber. Vgl. Fig. 2, S. 6.

Die Tatsache, daß Silber mit Zink eine chemische Verbindung bzw. Mischkristalle bildet, mit Blei jedoch nicht, gestattet die Entfernung des Silbers aus Blei durch Zusatz von met. Zink (Parkesprozeß, s. d.).

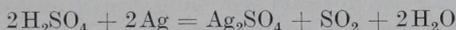
Die vollkommene Löslichkeit von Silber in Quecksilber, Kupfer und Blei im flüssigen bzw. geschmolzenen Zustande erklärt die Tatsache, daß es von diesen leicht aufgenommen wird und sich in ihnen ansammelt: Amalgamationsprozeß, Verwendung von Blei und Kupfer als „Sammler“.

Reines Silber ist in seiner Eigenschaft als Edelmetall beim Erhitzen an der Luft praktisch unveränderlich. (Bei Gegenwart mancher anderer Substanzen entsteht anscheinend etwas  $\text{Ag}_2\text{O}$ , jedoch ist diese Annahme bis heute noch nicht einwandfrei erwiesen, vgl. oben.)

In Berührung mit Schwefel oder  $\text{H}_2\text{S}$  entsteht  $\text{Ag}_2\text{S}$ , Schwefelsilber, schon bei Zimmertemperatur. Mit Arsen bilden sich in der Hitze Mischkristalle mit bis 18,9% As, die sich beim Abkühlen zum Teil wieder zersetzen; festes Silber kann bis 6% As gelöst enthalten. Gasförmiges Chlor, HCl-Gas und chlorabgebende Stoffe erzeugen in der Hitze  $\text{AgCl}$ , Chlorsilber (siehe chlorierende Röstung).

Verhalten gegen Lösungsmittel:

In Salpetersäure (konzentriert und verdünnt) ist Silber leicht zu Silbernitrat,  $\text{AgNO}_3$ , löslich unter gleichzeitiger Entwicklung von  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$ . Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Hitze nach der Reaktion:



(beide Lösungsmittel dienen zur Gold-Silber-Trennung); dagegen wirkt verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kaum ein. Beim Verdünnen der Lösung von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Wasser fällt das sehr wenig wasserlösliche Silbersulfat aus. Wässrige Salzsäure wirkt sehr träge und nur in der Hitze unter Bildung von  $\text{AgCl}$ . Alkalien, auch geschmolzene, greifen nicht an (Verwendung von Silberiegeln für Alkalischmelzen).

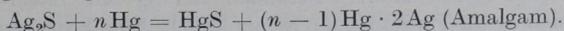
In den zur Laugung von Silbererzen an erster Stelle stehenden Lösungsmitteln Cyankalium bzw. Cyannatrium ist es nur in feinsten Verteilung wesentlich löslich. Andere Lösungsmittel, wie z. B. Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), besitzen für met. Silber ebenfalls nur ein sehr geringes Lösungsvermögen.

## b) Verbindungen des Silbers.

Schwefelsilber,  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Schmelzp.  $825^\circ$ . Zerfällt beim Erhitzen an der Luft schon bei schwacher Rotglut in met. Ag und  $\text{SO}_2$ .  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  entsteht beim Rösten Ag-haltiger Sulfide offenbar nur auf dem Umweg über met. Ag durch Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf dieses.

In Berührung mit Hg bilden sich  $\text{HgS}$  und Ag-Amalgam:



Bei Gegenwart von NaCl-Lösung wird dieser Umsatz ungefähr der Konzentration dieser Lösung entsprechend beschleunigt. In  $\text{NH}_4\text{OH}$  und wässrigem

Thiosulfat nicht merklich löslich, in verdünnter NaCN- und KCN-Lösung nur in Gegenwart von Sauerstoff bei längerer Einwirkung und sehr feiner Verteilung oder Anwendung stärkerer Lösung. In  $\text{HNO}_3$  bei einer Konzentration von über 5% löslich.

#### Silbersulfat, $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

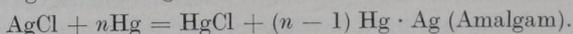
Schmelzp. ca.  $660^\circ$ . Zerfällt zum Teil schon bei  $750^\circ$  in Ag,  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$ ; der Zerfall ist vollständig bei  $1108^\circ$ ; Zersetzung durch Oxyde des Ca, Mg und Pb beschleunigt, so daß sie bereits zwischen  $300$  und  $800^\circ$ , unter Umständen explosionsartig, erfolgt. Beim Erhitzen mit Chloriden der Schwermetalle entsteht AgCl.

In Wasser schwer löslich (100 Tle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  0,7 Tle., bei  $100^\circ$  1,5 Tle).

#### Chlorsilber, AgCl.

Eine der wichtigsten Silberverbindungen, da sowohl in der Natur vorkommend, als auch bei der Verhüttung der eigentlichen Silbererze und gewisser Zwischenprodukte künstlich erzeugt. Schmelzp.  $449^\circ$ . Bei Anwesenheit von Wasserdampf findet zum Teil Hydrolyse unter Bildung von HCl und Abscheidung von Ag statt. Verdampft unzersetzt; der Siedepunkt wird meist zu ca.  $1000^\circ$  angenommen, liegt jedoch nach den neuesten Untersuchungen (Lorenz & Herz) viel höher:  $1827^\circ$ ; indessen findet im Luftstrom auch schon bei  $1000^\circ$  eine nennenswerte Verdampfung statt. Zusammen mit flüchtigen Verbindungen anderer Metalle entweicht es schon bei bedeutend niedrigeren Temperaturen.

Mit Hg erfolgt Umsetzung nach der Gleichung:



Durch Sauerstoff findet auch in der Hitze keine Veränderung statt, auch nicht durch  $\text{SiO}_2$ .

Die Löslichkeit in Wasser ist praktisch gleich Null, dagegen gut in wässrigem KCN,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und anderen Thiosulfaten,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; wesentlich geringer, jedoch trotzdem von praktischer Bedeutung, in Chloridlösungen, aus denen es beim Verdünnen wieder ausfällt:

1 Tl. AgCl löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in:

2122	Tln. gesättigter	KCl-Lösung	
1075	„	„	CaCl <sub>2</sub> - „
1050	„	„	NaCl- „
634	„	„	NH <sub>4</sub> Cl- „
584	„	„	MgCl <sub>2</sub> - „

#### Sulfosalze.

Sie gehen beim Rösten zunächst in die beständigste Form (Pyrargyrit,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , Proustit,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) über, die bei Steigerung der Temperatur Silberantimonat bzw. -arsenat bilden. Die hierbei entweichenden flüchtigen Oxyde ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) reißen unter Umständen viel Ag mit. Silberantimonat und -arsenat sind in Na-Thiosulfat nur wenig löslich. Eine Einwirkung von Hg auf die Sulfosalze findet nicht statt; in wässriger KCN-Lösung sind sie nur teilweise löslich.

## Cyanverbindungen.

Bei Behandlung der Erze mit KCN-Lösung in Gegenwart von Sauerstoff entsteht das wasserlösliche Doppelcyanid  $KAg(CN)_2$  bzw. mit  $NaCN$   $NaAg(CN)_2$ ; Säuren fällen aus solchen Lösungen einfaches Cyanid,  $AgCN$ ; dieses ist in Wasser praktisch nicht, wohl aber in wässrigem  $KCN$ ,  $KOH$ ,  $NH_4OH$  und  $Na_2S_2O_3$  löslich.

Bei der Ausfällung des Silbers aus seinen Lösungen ist zu beachten, daß es mit den meisten Lösungsmitteln (z. B.  $KCN$ ,  $KSCN$ , Thiosulfate,  $NH_4OH$ , Metallchloride) komplexe Ionen bildet, die eine wesentlich andere, meist elektropositivere Stellung in der Spannungsreihe einnehmen als das einfache Ion ( $Ag^+$ ), z. B. als  $AgNO_3$ , in wässriger Lösung. Vgl. „Gold“ S. 9.

In manchen Fällen genügt eine Verdünnung ( $Ag_2SO_4$  aus  $H_2SO_4$ -Lösung,  $AgCl$  aus Chloridlösung), nämlich dann, wenn die Verbindung in Wasser nicht oder nur wenig löslich ist; in weitaus den meisten Fällen nimmt man die Fällung als Metall durch Kupfer, Zink oder den elektrischen Strom vor, seltener (z. B. zur Regenerierung der Laugen) durch  $H_2S$  bzw. Alkali- oder Erdalkalisulfide und -polysulfide.

## 5. Gewinnungsmethoden.

## Allgemeines.

Infolge der geringen Menge, in der das Silber in den Erzen und Zwischenprodukten vorhanden ist, wird man zunächst eine Anreicherung anstreben; diese kann auf trockenem Wege unter Benutzung eines „Sammlers“ oder durch Herauslösen des Silbers erfolgen. Als Sammler dient in erster Linie Blei, daneben kommen auch Kupfer, Stein und Speise in Betracht. Als Lösungsmittel stehen Quecksilber (die Amalgamation wird also hier, wie beim Gold, zu den Laugeprozessen gerechnet) und KCN-Lösung zur Verfügung, in untergeordnetem Maße Lösungen von Thiosulfaten, Chloriden usw. Häufig ist noch eine Vorbehandlung erforderlich, um das Silber in die für die Laugung geeignetste Verbindung überzuführen; außerdem ist bei Wahl des Lösungsmittels auf den Goldgehalt Rücksicht zu nehmen. Handelt es sich nicht um eigentliche Silbererze, also um silberhaltige Erze, so ist hier, wie beim Gold, für die Wahl des ersten Arbeitsganges das Hauptmetall maßgebend. Zwischen- und Abfallprodukte, die bereits einen höheren Silbergehalt besitzen, werden an der ihrer Zusammensetzung entsprechenden Stelle dem Verhüttungsprozeß eingefügt.

Infolge des ähnlichen Verhaltens der verschiedenen Edelmetalle (Silber, Gold, Platin) führen die hier besprochenen trockenen Verfahren, soweit nicht anderes ausdrücklich erwähnt wird, stets zur Gewinnung eines alle diese Edelmetalle enthaltenden Produktes, das schließlich noch einem Trennungs- („Scheide“-) Verfahren zu unterziehen ist.

Welcher der verschiedenen denkbaren Wege nun einzuschlagen ist, hängt außer von der Zusammensetzung des Erzes und dessen Edelmetallgehalt auch von örtlichen Verhältnissen ab und ist in weitgehendem Maße Kalkulations-sache. Wegen des hohen Wertes der in Betracht kommenden Metalle ist das

Hauptaugenmerk auf deren restlose Erfassung und möglichst rasche Realisierung zu richten, und zwar in um so höherem Maße, je reicher das betreffende Material ist. So kommt es, daß oft ein zwar teureres, aber rasch oder mit geringen Verlusten arbeitendes Verfahren einem billigeren vorzuziehen ist, bei dem höhere Verluste oder ein längerer Arbeitsweg zu erwarten sind. Aus demselben Grunde ist auch auf eine möglichst scharfe Zusammenfassung der edelmetallhaltigen Produkte zu achten, eine Vermischung edelmetallreicher mit edelmetallarmen oder gar -freien Materialien zu vermeiden, da eine solche fast stets gleichbedeutend mit Erhöhung der Verluste und der Realisationsdauer ist.

Vor allem spielen die Verzettlungsverluste eine nicht unwesentliche Rolle, während solche infolge Verdampfung sich durch besonders sorgfältige Kondensation vermeiden und die durch Verschlackung bei scharfer Zusammenfassung, evtl. ständiger Repetition der reichen Schlacken, sich stark herabmindern lassen. Ein besonderes Augenmerk ist auf den Gehalt der sonstigen Abgänge und Verkaufsprodukte an Edelmetallen zu richten (Hartblei, Speise!).

Eine gewisse Kompensation für die genannten Verluste bietet der sog. „unbezahlte“ Edelmetallgehalt, da ja die eine gewisse untere Grenze unterschreitenden Mengen zwar nicht bezahlt werden können, sich jedoch schließlich, wenigstens zum Teil, in den Sammlern angereichert wiederfinden. Daher soll — buchmäßig — bei Verarbeitung edelmetallhaltiger (Blei-, Kupfer- usw.) Erze ein Goldverlust überhaupt nicht und nur ein ganz geringer Silberverlust entstehen.

Wo irgend möglich, wird man den trockenen Weg einschlagen, und zwar, mit Ausnahme der Kupfererze mit nicht allzu hohem Silbergehalt, den der „Verbleiung“ oder der „Eintränkarbeit“. Unter Verbleiung versteht man das Verschmelzen (evtl. nach vorhergehender Röstung) in Anwesenheit bleihaltigen Materials unter Erzeugung eines silberhaltigen Werk- oder Reichbleies („Reichblei“ ist so edelmetallreich, daß es direkt abgetrieben werden kann, „Werkblei“ muß noch einen Anreicherungsprozeß durchmachen), beide sind hier unter der Bezeichnung „Rohblei“ zusammengefaßt. Silberreichere Materialien werden direkt in ein Bleibad eingetränkt, mit oder ohne Zusatz von Bleiglätte, wobei der Edelmetallgehalt von dem Bad aufgenommen wird; auch Stein und Legierungen mit Kupfer können diesem Prozeß unterworfen werden (vgl. später). Eine feste Gehaltsgrenze zwischen beiden Methoden besteht nicht, die Entscheidung hängt zum Teil von den Verunreinigungen und sonstigen Bestandteilen ab und ist im wesentlichen Kalkulationssache unter besonderer Berücksichtigung der entstehenden Verluste, der Verarbeitungskosten der fallenden Zwischenprodukte sowie der Geschwindigkeit des Ausbringens (Zinsverluste!).

Der Weg der Verbleiung bzw. Eintränkarbeit kommt natürlich in erster Linie in Betracht für die große Menge der silberhaltigen Bleierze sowie aller silberbleihaltigen Zwischenprodukte; auch reine Silbererze werden dort ohne weiteres der Bleiarbeit zugeführt, wo sich die Transportkosten zur nächsten Bleihütte noch lohnen; dasselbe gilt von allen Zwischen- und Abfallprodukten, die Silber, wie dies meistens der Fall ist, in metallischer oder sulfidischer Form enthalten, und zwar unter Umständen, wie bereits erwähnt, auch dann, wenn das Silber mit Kupfer legiert oder in einem Stein in großer Menge enthalten ist; so z. B. wenn eine Kupferhütte nicht zur

Verfügung steht oder der Weg über den Elektrolytenschlamm (s. unten) zu weit erscheint. Bei Verarbeitung komplexer Blei-Zink-Silber- usw. Erze findet sich das Silber auch bei nassen Prozessen im allgemeinen in dem bleihaltigen Zwischenprodukt, bei dessen Weiterverarbeitung auf trockenem Wege es in der Hauptsache schließlich wieder in das fallende Rohblei geht.

Sehr bleiarmer oder -freie Kupfererze und -produkte mit Silbergehalt verarbeitet man prinzipiell auf Stein bzw. met. Kupfer, bei dessen elektrolytischer Raffination es sich in dem die unlöslichen Bestandteile aufnehmenden Schlamm (Elektrolytenschlamm) wiederfindet; bei Verarbeitung des Kupfers auf Vitriol gewinnt man ebenfalls edelmetallreichen Schlamm; wo Blei zur Verfügung steht, werden diese Schlämme in ein Bleibad eingetränkt, so daß also auch in diesem Falle das Blei schließlich der Träger der Edelmetalle ist. S. auch Verarbeitung der Kupferelektrolytenschlämme S. 111.

Ist der trockene Weg aus irgendeinem Grunde (z. B. zu hohe Transportkosten, Brennstoffmangel) nicht anwendbar, so benutzt man heute grundsätzlich das Verfahren der Cyanlaugung und nur noch für sehr reiche, das Silber als Metall oder Kerat (Chlorid, Bromid, Jodid) enthaltende Erze und für solche, welche einen hohen Goldgehalt besitzen oder in denen schließlich das Gold und Silber in größerer Form als Metall vorkommt, den Amalgamationsprozeß. Sulfide der Unedelmetalle und Antimon- oder Arsenverbindungen enthaltende Erze werden vorher chlorierend geröstet. Die Thiosulfat- und anderen Laugeprozesse kommen daneben weniger oder nicht mehr in Betracht.

### I. Trockene Verfahren.

Da auch in den Fällen, wo Kupfer, Speise oder Stein zunächst als Sammler dienen, die Edelmetalle sich schließlich in einem Produkt finden, das mit Hilfe von Blei weiterverarbeitet werden kann, und da ferner der Verarbeitungsgang der edelmetallhaltigen Kupfererze bis zu diesen Produkten im Kapitel „Kupfer“ ausführlich behandelt wird, können wir uns hier auf die Beschreibung der Verfahren beschränken, die zur Überführung der Edelmetalle in ein treibwürdiges Reichblei bzw. zur Gewinnung der Edelmetalle aus diesem führen. Die Trennung von Silber und Gold (bzw. Platin) geschieht dann auf nassem Wege.

Die trockenen Verfahren zerfallen in folgende Prozesse:

A. Herstellung eines edelmetallhaltigen Rohbleies (Verbleien und Eintränkarbeit);

B. Anreicherung des Edelmetallgehaltes des Werkbleies in einem Reichblei (Entsilberung des Werkbleies);

C. Abtreiben des Reichbleies unter Gewinnung von Blicksilber bzw. Feinsilber.

#### A. HERSTELLUNG EINES EDELMETALLHALTIGEN ROHBLEIES.

Ob verbleiend verschmolzen oder eingetränkt wird, hängt, wie erwähnt, in der Hauptsache vom Gehalt an Edelmetallen ab und ist Kalkulations-, häufig auch Geschmackssache. Arme Erze wird man stets verbleien, reiche Krätzen und Zwischenprodukte werden prinzipiell eingetränkt, da man hierbei die Edelmetalle zum größten Teil in sofort greifbarer Form gewinnt; ein Nachteil ist

dabei allerdings der Umstand, daß man zur Verschlackung der erdigen Bestandteile nur Bleiglätte zur Verfügung hat, da die zur Bildung anderer als Bleischlacken erforderliche Temperatur nicht ausreicht.

### 1. Verbleiendes Schmelzen.

Es geschieht fast ausschließlich im Schachtofen und unterscheidet sich in nichts von der normalen Bleiarbeit bzw. ist mit dieser identisch (vgl. Kap. „Blei“ Bd. 2). Enthalten die Erze nicht genug oder kein Blei, so wird bleihaltiges Material zugeschlagen. Die Produkte sind neben Schlacke und Rohblei evtl. Stein und Speise, die natürlich einen Teil der Edelmetalle aufnehmen. Ein Vorteil ist die Möglichkeit, die erdigen Bestandteile, z. B. die Gangart, in Form einer armen Schlacke abzusondern.

In sehr seltenen Fällen ist der Silbergehalt des Erzes so hoch, daß es sich lohnt, den teuersten, dafür mit den geringsten Verlusten arbeitenden hüttenmännischen Apparat, den (Graphit- oder Ton-)Tiegel zu benutzen. Das Einschmelzen erfolgt unter Zusatz von Blei; bei Anwesenheit von Sulfiden oder Arseniden wird metallisches Eisen zugefügt, das infolge seiner größeren Affinität zum Schwefel und Arsen gegenüber Blei einen blei- und damit auch verhältnismäßig silberarmen Stein bzw. eine Speise bildet. Weil beide Produkte, vor allem die Speise, nicht sehr angenehm sind, da sie zur Verzettelung eines immerhin nicht unbeträchtlichen Teiles der Edelmetalle führen, sucht man ihre Menge möglichst gering zu halten.

Zur Verschlackung der Gangart setzt man Pottasche oder Glas zu.

### Die Weiterverarbeitung der fallenden Produkte.

#### a) Schlacke (engl. slag).

Mit welchem Silbergehalt (der Goldgehalt ist bei guter Arbeit so gering, daß er keine Rolle spielt) man sie noch absetzen kann, ist eine Frage des Verhältnisses zwischen dem Wert des bei einer Repetition gewinnbaren Metalles und den dabei entstehenden Kosten. Hat man Arbeiten auf Werk- und Reichblei nebeneinander auszuführen, wird man grundsätzlich die bei der Reicharbeit fallende Schlacke der gewöhnlichen Bleiarbeit zusetzen und dafür lieber etwas reiche Schlacke von dieser Arbeit absetzen.

Bei Herstellung sehr reichen Reichbleies (z. B. beim verbleienden Schmelzen des Niederschlages von der Cyanlaugung) wird wohl auch die fallende Schlacke gemahlen, wobei sich darin enthaltene Metallkörner plattdrücken und durch Absieben oder Aufbereitung entfernt werden können.

#### b) Stein (engl. matte).

Es handelt sich um einen sog. Bleistein, der also nicht unbeträchtliche Mengen Blei, in der Hauptsache wohl als Metall gelöst<sup>1)</sup>, enthält. Sehr reiche Steine, die das Pb als PbS enthalten, kann man mit metallischem Eisen (am besten bleihaltigem Gußschrott des eigenen Betriebes) im Schachtofen herunter-schmelzen, also eine Art Niederschlagsarbeit ausführen (vgl. diese im Kap. „Blei“ Bd. 2); man erhält ein Rohblei, das die Hauptmenge der Edelmetalle aufgenommen hat, und einen bleiarmeren Stein, der auf Anodenkupfer weiter-

<sup>1)</sup> Die Frage, in welcher Form das Pb im Bleistein enthalten ist, ob und wann als Metall, als PbS oder beides, ist noch nicht einwandfrei geklärt.

zu verarbeiten ist. Vielleicht etwas rascher kommt man zum Ziele, wenn man sehr reichen Stein in fein gemahlenem Zustande in ein Bleibad eintränkt (vgl. später), was wegen der Unvollständigkeit der Umsetzung mehrere Male hintereinander zu geschehen hat. Derartig reiche Steine kommen jedoch selten vor, die Verfahren werden daher auch selten angewandt.

Ärmere Bleisteine werden nach einem der S. 288 genannten Verfahren weiterbehandelt, am besten wohl verblasen, wobei ein großer Teil des Silbers sich in der Flugstaubkondensation wiederfindet, während das weniger flüchtige Gold mehr im Konverter zurückbleibt.

c) Speise (engl. speiss).

Sie kann nach Abröstung eines Teiles des Arsens zusammen mit bleiischen schwefelhaltigen Zuschlägen, z. B. Bleikammerschlamm, im Schachtofen verschmolzen werden unter Erzeugung eines edelmetallreichen Werkbleies, eines die Hauptmenge des Kupfers aufnehmenden Steines und einer an Nickel und Kobalt angereicherten konzentrierten Speise, die auf diese Metalle weiterzuverarbeiten ist. Dabei geht allerdings ein Teil der Edelmetalle meist verloren bzw. wird, falls man gezwungen ist, diese Speise zu verkaufen, nicht bezahlt. Bildung von Speise ist daher stets mit empfindlichen Edelmetallverlusten verbunden, weshalb schon beim Einkauf der Erze auf die Anwesenheit von As und Ni + Co zu achten ist. (Bei der Kupferarbeit fallende Speise wird wohl auch einer Art Treibprozeß im Flammofen unterworfen, „gespleißt“, wobei die Edelmetalle sich in der Hauptsache in dem schließlich übrigbleibenden unreinen Kupfer vorfinden; vgl. S. 327).

d) Rohblei (engl. lead bullion).

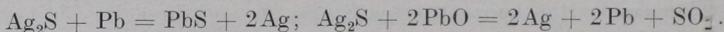
Wie bereits erwähnt, unterscheidet man zwischen gewöhnlichem Werkblei und Reichblei. Dieses wandert direkt in die Treibarbeit, man erzeugt also daraus zunächst nicht Weichblei, sondern der Bleiinhalt wird in Glätte übergeführt, dient also nur als Träger für die Edelmetalle. Aus dem Werkblei dagegen werden die Edelmetalle zunächst entfernt, es wird „entsilbert“ und liefert dann ein verkaufsfähiges „Weichblei“. Auf diesen Unterschied ist vor allem bei der Entscheidung über den Weg der Weiterverarbeitung des Rohbleies zu achten unter Berücksichtigung aller im einen und anderen Falle entstehenden Kosten, Metall- und Zinsverluste. Im allgemeinen wird man die Grenze bei ca. 1% Ag bzw. einem gleichwertigen Goldgehalt ziehen, doch kann sie auch noch tiefer liegen, falls die Möglichkeit nicht besteht, das Reichblei durch Verdünnen mit edelmetallarmem Werkblei in ein solches mit mittlerem Edelmetallgehalt überzuführen, was häufig vorgezogen wird. Von größter Bedeutung ist hierbei aber auch der Gehalt an Wismut. Dieses Metall ist bekanntlich eine sehr gefürchtete Verunreinigung des Weichbleies; im allgemeinen ist ein solches mit einem höheren Gehalt als 0,01% Bi nicht verkäuflich, ob mit oder ohne Recht, mag dahingestellt sein. Eine Trennungsmöglichkeit von Blei und Wismut liegt, abgesehen von dem sehr kostspieligen und umständlichen Pattinsonverfahren und dem der elektrolytischen Bleiraffination nach Betts, nur im Treibprozeß (hierbei oxydiert sich zunächst das Blei allein, und erst gegen Schluß findet unter all-

mählicher Anreicherung der Glätte an Bi dessen Oxydation statt; d. h. es erfolgt eine Konzentration dieses Metalles in der zuletzt fallenden Glätte, aus der es gewonnen werden kann). Aus dem angeführten Grunde, d. h. um eine Verseuchung des Weichbleies mit Wismut zu vermeiden, ist alles Bi-haltige Material allen den Arbeiten ängstlich fernzuhalten, die auf die Gewinnung von Weichblei hinauslaufen; man muß solches daher prinzipiell einer Arbeit zuführen, die ein treibewürdiges Reichblei liefert und häufig ist so der Bi-Gehalt maßgebend für die Entscheidung, ob ein Rohblei als Reich- oder als Werkblei anzusprechen ist.

Über die Verarbeitung des Reichbleies vgl. „Treibarbeit“ S. 98, über die des Werkbleies s. Bd. 2 und weiter unten „Entsilberung des Werkbleies“.

## 2. Eintränkarbeit.

Sie beruht neben der starken Aufnahmefähigkeit von Blei für Edelmetalle auf der Fähigkeit des Bleies und der Glätte, Silberverbindungen zu zerlegen:



Außerdem wird  $\text{Ag}_2\text{S}$  bereits bei relativ niedriger Temperatur dissoziiert in Schwefel, der verbrennt und als  $\text{SO}_2$  entweicht, und Silber, das so frei wird und in das Bad übergeht. Schließlich vermag das Blei auch aus Ag-Cu-Legierungen das Silber an sich zu ziehen. ( $\text{DaAgCl}$  mit Pb das schon bei  $954^\circ$  siedende  $\text{PbCl}_2$  bildet, ist dessen Eintränkung mit Bleiverlusten verknüpft und daher nicht zu empfehlen.)

Zur praktischen Ausführung benutzt man meist einen deutschen Treibofen (vgl. später C, Treibarbeit), in dem das direkt anschließende Abtreiben des erzeugten Reichbleies stattfindet. Doch kann man natürlich auch, falls es zweckmäßiger erscheint, die Eintränkarbeit im Bleiraffinierofen ausführen und das an Edelmetall angereicherte Blei nach einem der unter B) genannten Verfahren entsilbern. Notwendig ist vor allem eine vorhergehende feine Vermahlung des einzutränkenden Gutes, falls es nicht, wie Elektrolysenschlamm, bereits pulverförmig ist oder aus einer Metallegierung besteht. Beim Vermahlen werden größere Metallkörner plattgedrückt und können durch Absieben von dem ärmeren Feinen getrennt werden. Wenn die erdigen Bestandteile bei der im Ofen herrschenden Temperatur (die zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten nicht übermäßig gesteigert werden soll) nicht schmelzen, muß gemahlene Glätte zugesetzt werden, die ja ein starkes Verschlackungsvermögen für  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besitzt. Schließlich ist alles zu vermeiden, was zu Verstäubungsverlusten des eingeführten reichen Materials führt. Beim Eintränken von Legierungen der Edelmetalle mit anderen Metallen, die ebenfalls vom Bade aufgenommen werden, soll der (Ag- + Au-) Gehalt des Bades unter dem der Legierungen liegen.

Die Arbeit erfolgt so, daß man zunächst eine Portion Blei (möglichst Reichblei) auf dem Herd einschmilzt bzw. ein Bleibad durch Einschmelzen eines Gemisches von reicher oder Bi-haltiger Glätte mit Reduktionskohle erzeugt und nach dem Entfernen der Schlicker bei geschlossenem Schieber (zur Vermeidung von Verstäubungsverlusten) die einzutränkenden Produkte in kleinen Portionen und in dünner Schicht mit der Schaufel über das Bad

verteilt. Es bildet sich eine Schlacke, die neben den erdigen Bestandteilen noch alle in Oxydform vorhandenen Verunreinigungen sowie PbO aufnimmt und flüssig über die Brust abgezogen wird, natürlich so, daß metallisches (edelmetallreiches) Blei möglichst nicht mitgerissen wird. Nach dem Abziehen dieser Schlacke, die man zum Unterschied von den Abstrichen der Bleiraffination „Abzüge“ (engl. sharp slags) nennt, wird eine zweite Portion aufgegeben usf.; und zwar gibt man die ärmsten Krätzen usw. zuerst, die reichsten zuletzt bzw. erst dann auf, wenn bereits eine weitere Anreicherung der Edelmetalle durch das nun anschließende normale Treiben (s. d.) stattgefunden hat. Reiche Legierungen werden ganz zum Schluß eingetragen.

Die Abzüge<sup>1)</sup> sind natürlich sehr reich, und ihre Verarbeitung verursacht häufig Kopfzerbrechen. Für gewöhnlich wird man sie zusammen mit edelmetallreichen, Bi-haltigen Glätten, Herd und Ofenbruch von der Treibarbeit und anderen reichen Materialien im Schachtofen auf Reichblei verschmelzen, in dessen ist der Gehalt an anderen Unedelmetallen außer Blei häufig so hoch, daß man andere Methoden ausarbeiten muß.

Beispiel der Verarbeitung von Schlämmen der elektrolytischen Kupferraffination:

Zusammensetzung: 5 (bis 25)% Ag, 500 (bis 1000)g/t Au, 14,5% Cu, 11,0% Pb, 0,4% Bi, 10,3% Sb, 4,9% As, 1,0% Sn, 0,7% Zn, 1,0% Fe, 4,4% Ni, 18,5% SO<sub>3</sub>.

Einsatz: auf 8t Schlamm 5t Werk- oder Reichblei bzw. eine entsprechende Menge Ag- und Bi-reicher Glätte, die zunächst mit 3½ bis 4% Kohle reduziert wurde. Darauf wurde der oberflächlich getrocknete Schlamm eingetränkt.

Zusammensetzung der fallenden Abzüge: 0,59% Ag, 110g/t Au, 3,70% Cu, 50,0% Pb, 0,3% Bi, 6,6% Sb, 5,4% Sn, 1,3% Ni.

Nach dem Seigern mit geringem Kohlezusatz enthielt dieser Abzug noch 1060g/t Ag, 20g/t Au, 1,7% Cu, 30,0% Pb, Sp.Bi, 8,0% Sb, 13,0% Sn, 1,6% Ni, während die Hauptmenge der Edelmetalle in das Seigerblei ging, das der Treibarbeit zugeführt wurde. Wegen des hohen Sn-Gehaltes mußte dieser Abzug einer besonderen Arbeit auf zinnhaltiges Werkblei zugeführt werden.

## B. DIE ENTSILBERUNG DES WERKBLEIES.

Während früher alles edelmetallhaltige Blei zur Gewinnung von Ag + Au abgetrieben werden mußte unter gleichzeitigem Verzicht auf direkte Gewinnung von Weichblei, ist man seit ca. 100 Jahren in der Lage, diese Edelmetalle in einer geringen Menge Reichblei anzureichern und den Rest des Bleies direkt auf verkaufsfähiges Weichblei zu verarbeiten. Von den hierfür in Betracht kommenden Verfahren besitzt das von Pattinson ausgearbeitete und nach ihm benannte heute nur noch sehr lokale Bedeutung, während prinzipiell der sog. Parkes- oder Zinkentsilberungsprozeß angewendet wird.

### 1. Das Zinkentsilberungsverfahren nach Parkes.

(Bereits 1842 von Karsten vorgeschlagen, 1850 durch Parkes in die Praxis eingeführt.)

<sup>1)</sup> Natürlich gibt es noch andere Bezeichnungen für dieses Produkt, wie ja überhaupt jede deutsche Hütte ihre besonderen Namen für Zwischenprodukte besitzt.

Das Verfahren beruht auf folgender Tatsache, deren Erklärung erst bedeutend später erfolgte: Wenn man metallisches Zink in edelmetallhaltiges geschmolzenes Blei bei einer über dem Schmelzpunkt des Zinkes liegenden Temperatur einrührt und dann die Schmelze abkühlen läßt, so scheidet sich an der Oberfläche des Bades eine feste Ag-Zn-Pb-Legierung ab, die unter gewissen Voraussetzungen das gesamte Silber (und Gold) enthält. Der so gebildete „Schaum“ läßt sich leicht entfernen und durch Abdestillieren des Zinkes auf ein treibewürdiges Reichblei verwandeln.

#### Theoretische Erklärung.

Blei und Zink sind (vgl. Fig. 45) nicht, wie die meisten anderen Metalle, in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen mischbar, sondern es bilden sich bei mittleren Konzentrationen zwei scharf gesonderte Schichten: zinkhaltiges Blei

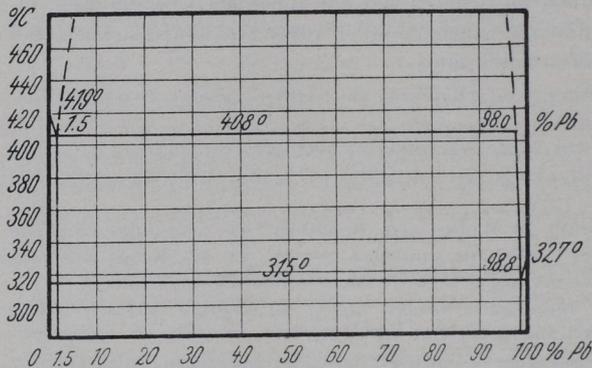


Fig. 45. Zustandsschaubild der Pb-Zn-Legierungen. (Nach Spring und Romanow u. a.)

und bleihaltiges Zink, deren Gehalte an dem anderen Metall von der Temperatur abhängig sind; erst bei einer Temperatur, die weit über dem Schmelzpunkt des (schwerer schmelzbaren) Zinkes (419°) liegt, findet vollständige Schließung dieser „Mischungslücke“ statt. Beim Abkühlen auf 408° scheidet sich Zink mit 1,5% Pb fest

aus und schwimmt infolge seines geringeren spezifischen Gewichtes auf dem noch flüssigen Blei, das bei dieser Temperatur noch ca. 2% Zn gelöst enthält. Diese gelöste Zinkmenge nimmt bei weiterer Abkühlung ab, bis schließlich bei ca. 315° ein Eutektikum mit 1,2% Zn, 98,8% Pb erstarrt.

Das System Zn-Ag (Fig. 42) zeigt die Bildung wenigstens einer chemischen Verbindung,  $Ag_2Zn_3$ , und einer größeren Anzahl von Mischkristallen, kein Eutektikum; in flüssigem Zustand herrscht vollständige Mischbarkeit.

Das System Pb-Ag (Fig. 44) besitzt einen sehr einfachen Verlauf der Erstarrungskurve: vollständige Mischbarkeit im flüssigen, Unmischbarkeit im festen Zustand und Bildung eines Eutektikums mit 2,5% Ag.

In dem ternären System Ag-Pb-Zn (Fig. 46 u. 47) läßt sich die Mischungslücke zwischen Zn und Pb sehr weit bis in die Ag-reichen Legierungen hinein verfolgen, d. h. es scheiden sich auch bei höheren Silbergehalten beim Abkühlen zunächst Ag-Zn-Mischkristalle mit sehr geringem Pb-Gehalt aus unter gleichzeitiger Annäherung der Zusammensetzung der noch flüssigen Schmelze an die eutektische, sehr Pb-reiche Rinne  $a-b$ ; erst bei Erreichung des Schmelzpunktes des Pb-Zn-Eutektikums ( $a$ ) findet vollkommene Erstarrung statt. Bei den in

Betracht kommenden geringen Ag-Konzentrationen handelt es sich hier nur um  $\eta$ - bzw.  $(\eta + \vartheta)$ -, höchstens noch  $\vartheta$ -Mischkristalle. Die Temperatur primärer Erstarrung steigt mit dem Gehalt an Ag (und Cu), desgleichen der Zn-Gehalt der noch flüssigen Schmelze. Ein ternäres, also Ag-haltiges Eutektikum existiert nicht. Man erhält also beim Abkühlen nach Zusatz von Zink eine feste, theoretisch Pb-arme Ag-Zn-Legierung von schwankender Zusammensetzung, die natürlich stark mit anhaftendem Blei verunreinigt ist und als „Schaum“ abgehoben werden kann, während es theoretisch möglich ist, den Rest des Bleies silberfrei mit der dem Pb-Zn-Eutektikum entsprechenden Zusammensetzung zu gewinnen. Voraussetzung ist natürlich, daß die Menge des zugesetzten Zinkes so groß ist, daß man nicht in dem auf der Bleiseite liegenden Bereich  $Pbabc$  der primären Abscheidung von Pb bleibt (Fig. 47). Ferner erkennt man ohne weiteres, daß nur von

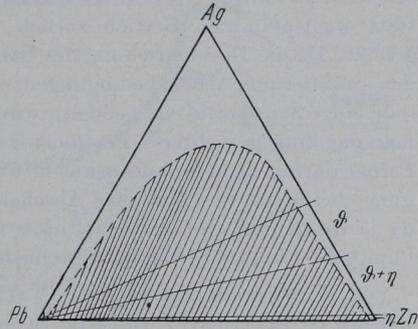


Fig. 46. Zustandsschaubild der Ag-Pb-Zn-Legierungen. (Nach Kremann und Hofmeier, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 120, S. 283.) Schraffierte Fläche: Mischungslücke.

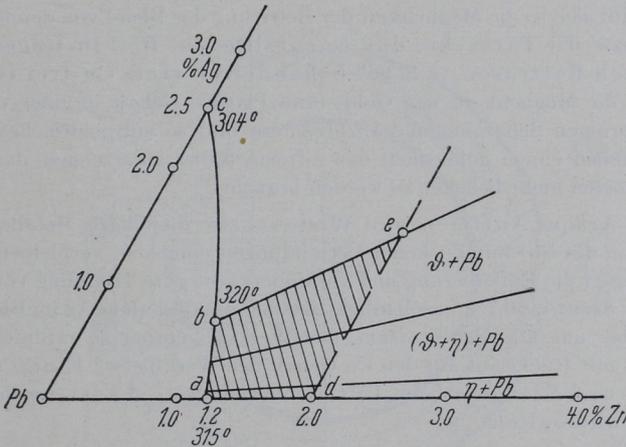


Fig. 47. Die Bleiecke des Ag-Pb-Zn-Erstarrungsdiagrammes. (Nach Kremann und Hofmeier.)  $abc$  eutektische Rinne; schraffierte Fläche  $abed$  Konzentrationsbereich der Vorgänge beim Zinkentsilberungsprozeß.

derjenigen Zinkmenge eine Wirkung erzielt wird, die sich vollständig im Blei löst, d. h. die so groß oder geringer ist, als dem Konzentrationsgebiet unvollständiger Löslichkeit bei der in Betracht kommenden Höchsttemperatur entspricht; die Vorgänge spielen sich also in dem Konzentrations-

bereich *abcd* ab. Trotzdem gibt man zum Schluß noch einen reichlichen Überschuß an Zink, um sicherzugehen, die Sättigungsgrenze nicht unterschritten zu haben. Diese überschüssige Zinkmenge wandert als „Zinkschaum“ stets wieder in den Betrieb zurück bzw. wird der folgenden Charge zugesetzt. Da die Durchmischung des Bleibades mit dem zugesetzten Zink unter den praktischen Arbeitsbedingungen nur unvollkommen ist (will man nicht sehr lange Zeit darauf verwenden), wird man bessere Resultate erzielen, wenn man das Zink in mehreren Portionen zusetzt, als wenn dies auf einmal erfolgt. Ferner darf es nicht wundernehmen, wenn auch schon vor vollständiger Sättigung des Bleies mit Zink eine Abscheidung von Ag-haltigem Schaum erfolgt, da ja die Konzentrationsverhältnisse innerhalb des Bades an verschiedenen Punkten trotz guten Rührens verschieden sind.

Von Wichtigkeit ist ferner das Verhalten anderer Bestandteile des Bleies: Gold, Kupfer und Platin gehen ebenfalls in den Schaum, und zwar, im Gegensatz zum Silber, vollkommen bereits vor Sättigung des Bleies mit Zink; bei dessen Zusatz bildet sich also zunächst ein Schaum, der das gesamte Au, Cu und Pt enthält; es genügt hierzu eine sehr geringe Zinkmenge, während zur vollständigen Entfernung des Ag die Sättigungsgrenze des Bleies an Zn mindestens erreicht werden muß. (Ähnlich verhalten sich Ni und Co, die ebenfalls mit Zn intermetallische Verbindungen bilden. Eine wichtige Rolle spielen sie allerdings wegen der geringen Aufnahmefähigkeit des Bleies für diese Metalle nicht.)

Es ergibt sich so die Möglichkeit der Befreiung des Bleies von den letzten Cu-Resten bzw. die Tatsache, daß so entsilbertes Blei im Gegensatz zu dem nach Pattinson (s. S. 96) behandelten stets Cu-frei ist. Ferner hat man die Möglichkeit, den Gold- (und Platin-) Gehalt in einer verhältnismäßig geringen Schaummenge anzureichern und so ein goldreiches, scheidefähiges neben einem goldarmen bzw. -freien Silber zu erzeugen, das mit den Scheidekosten nicht belastet zu werden braucht.

Zinn, Arsen, Antimon und Wismut, also diejenigen Metalle, die (mit Ausnahme des Sb) mit Zn keine Verbindungen eingehen, verbleiben im Blei; As verzögert die Entsilberung und verhindert eine gute Trennung von Schaum und Blei; Sb ist bis 0,7% unschädlich, darüber hinaus hält es Ag im Blei zurück; es ist aber auf alle Fälle ratsam, das Werkblei vorher zu raffinieren. Dies gilt auch mit Rücksicht auf den Cu-Gehalt des Werkbleies. Eine Trennung von Bi und Blei (wie beim Pattinsonverfahren, s. d.) ist nach diesem Prozeß unmöglich.

#### Praktische Ausführung.

Um die erforderlichen Arbeiten des Einrührens von Zink und des Abhebens der Schäume bequem ausführen zu können, verwendet man ganz allgemein offene Kessel; diese müssen aus bestem Stahlguß sein, während solche aus Grauguß zwar bedeutend billiger, jedoch weniger haltbar sind. Wegen der hohen Kosten für die Kessel und wegen der durch ihre Auswechslung entstehenden meist unangenehmen Unterbrechungen des Betriebes ist auf ihre Haltbarkeit

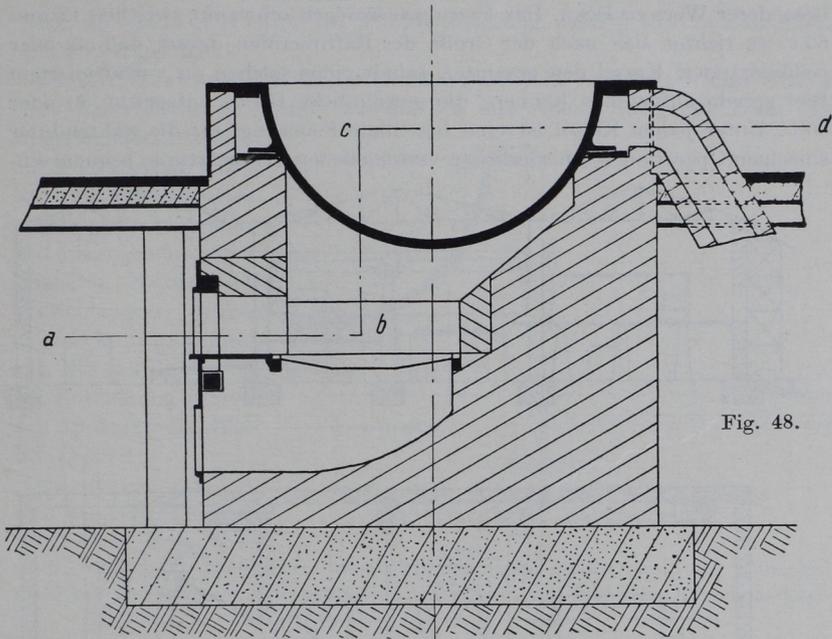


Fig. 48.

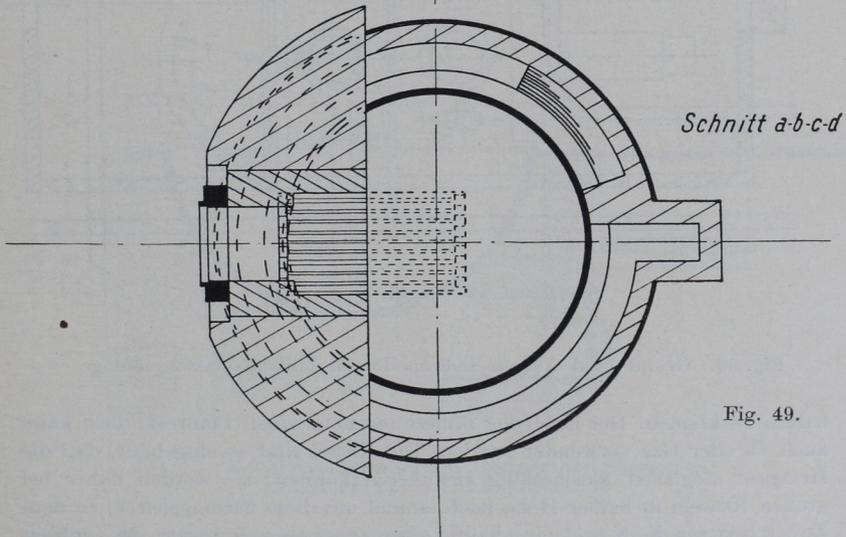
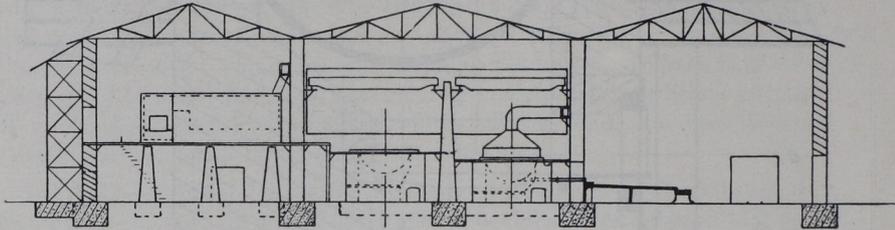


Fig. 49.

Fig. 48. Entsilberungskessel mit Feuerung; Aufriß. (Nach Schnabel, Hdb. Bd. I; geändert.)

Fig. 49. Entsilberungskessel Schnitt *a b c d*. (Nach Schnabel, Hdb. Bd. I.)

besonderer Wert zu legen. Das Fassungsvermögen schwankt zwischen 12 und 60 t; es richtet sich nach der Größe der Raffinieröfen derart, daß ein oder (seltener) zwei Kessel den gesamten Inhalt eines solchen an vorraffiniertem Blei gerade aufnehmen können; die gewöhnliche Größe entspricht 30 oder 50 t. Unter jedem Kessel ist eine besondere Feuerung, um die während der einzelnen Operationen erforderlichen verschiedenen Temperaturen bequem ein-



Schnitt a-b.

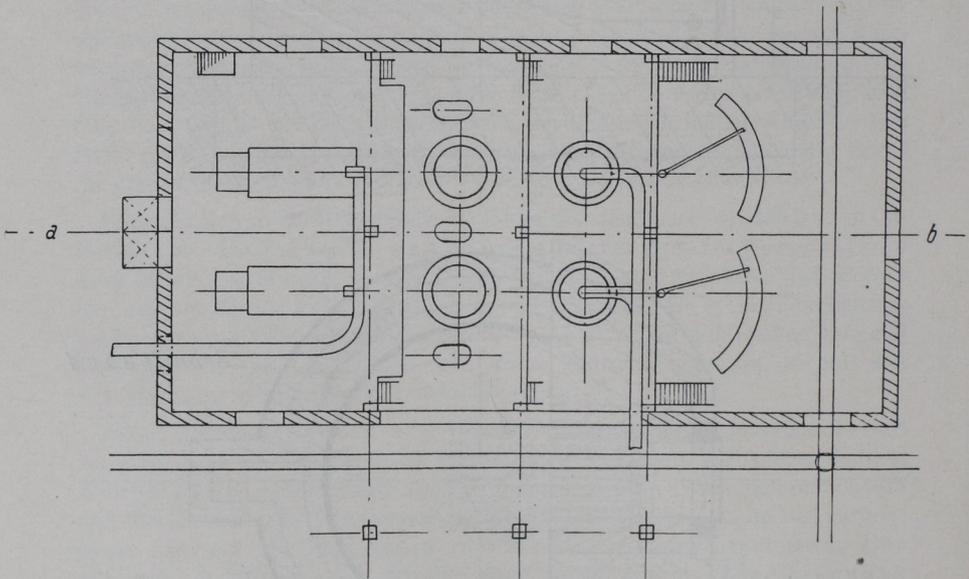


Fig. 50. Grund- und Aufriß einer modernen Zinkentsilberungsanlage.

halten zu können. Die Feuerung besitzt meistens einen Planrost, doch kann auch Öl oder Gas verwendet werden. Die Kessel sind so eingebaut, daß die Heizgase möglichst gleichmäßig zirkulieren können; sie werden daher bei großen Kesseln in halber Höhe noch einmal um diese herumgeleitet; zu dem Zweck besitzen die Kessel dann häufig einen angegossenen Ansatz, der zugleich mit zur Stützung dient. Die Verbindung zwischen dem unteren Feuerraum und dem umlaufenden Heizkanal erfolgt durch einen Schlitz im Ansatz und in dem diesen tragenden Mauerwerk (Fig. 48 u. 49).

Brennstoffverbrauch bei Planrostfeuerung ca. 5% des Einsatzes an minderwertiger Kohle.

Die Entleerung des entsilberten Bleies aus den Kesseln erfolgt mittels eines heberförmig gebogenen Eisenrohres mit einem Hahn am Ende des längeren Schenkels oder durch Abzapfen durch einen am Boden des Kessels angegossenen Auslauf mit angeschraubtem heizbaren Hahn; beide Vorrichtungen tragen in eine kräftige Rinne<sup>1)</sup> aus, die das Blei in den zur Entzinkung führenden Apparat (vgl. „Blei“ Bd. 2) leitet.

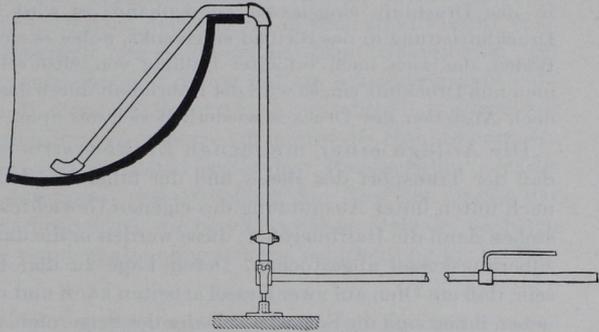


Fig. 51. Entsilberungskessel mit Bleiheber.  
(Aus Borchers, Hüttenwesen.)

Der Heber (Fig. 51) wird vor Verwendung im entsilberten Bade angewärmt und durch Eintauchen bei geöffnetem Hahn gefüllt, dann der Hahn geschlossen und nun der Heber mittels Zangen bzw. mit Hilfe des Kranes in Lage

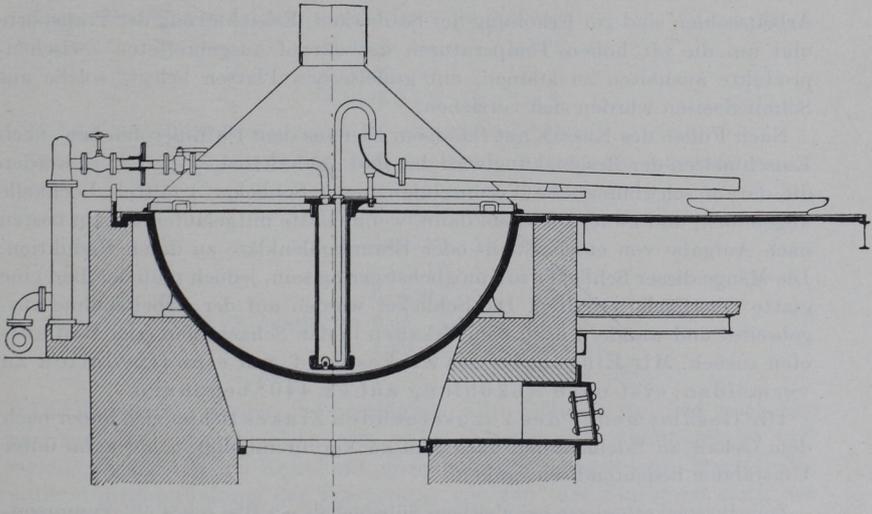


Fig. 52. Entsilberungskessel mit Rösingscher Bleipumpe.  
(Aus Borchers, Hüttenwesen.)

gebracht, hier durch Böcke gestützt, und nun sofort mit dem Abhebern begonnen. Bei Verwendung eines Auslaufes wird vor dem Abzapfen der Hahn mitsamt

<sup>1)</sup> Als Rinne verwendet man zweckmäßig nicht ein U-Eisen, das sich in der Hitze und unter dem Gewicht des Bleies leicht durchbiegt, sondern ein I-Eisen.

dem aus der Ummauerung herausragenden Ansatz durch ein darunter angebrachtes kleines Feuer erwärmt, so daß das Blei im Zapfkanal schmilzt.

Die früher häufig angewandte Rösingsche Bleipumpe (Fig. 52) kann auch zum Entleeren auf gleiches Niveau dienen.

Sie besteht aus einem weiten, oben geschlossenen, schweren, gußeisernen Rohr, in das Druckluft eingelassen werden kann; es wird zunächst bei geschlossener Druckluftleitung in das Bleibad eingesenkt, wobei es sich durch ein Kugelventil am Boden, das sich nach erfolgter Füllung von selbst schließt, mit Blei füllt. Leitet man nun Druckluft ein, so wird der Rohrinhalt durch das Steigrohr herausgedrückt; nach Abstellen des Druckes wiederholt sich das Spiel.

Die Anlage einer modernen Zinkentsilberung ist etagenförmig, so daß der Transport des Bleies und der fallenden Zwischenprodukte von oben nach unten unter Ausnutzung des eigenen Gewichtes erfolgen kann. Zu oberst stehen dann die Raffinieröfen; diese werden in die darunter angeordneten Entsilberungskessel abgestochen. Deren Lage zu den Raffinieröfen muß derart sein, daß ein Ofen auf zwei Kessel arbeiten kann und umgekehrt. Zwischen oder neben ihnen sind die Seigerkessel oder der Seigerofen aufgestellt. Auf der nächst niedrigen Sohle stehen dann die Entzinkungskessel oder -öfen und auf der tiefsten (Arbeits-)Sohle die Formen für die Aufnahme des fertigen Weichbleies. Die Kessel sind in Reihen angeordnet, deren Längsachse je ein kräftiger Laufkran zum Auswechseln der Kessel bestreicht, der auch deren Transport nach und von außerhalb des Gebäudes bewerkstelligen kann (Fig. 50). Sämtliche Arbeitssohlen sind zur Erhöhung der Sauberkeit, Erleichterung der Transporte und um die oft hohen Temperaturen der darauf ausgebreiteten Zwischenprodukte aushalten zu können, mit gußeisernen Platten belegt; solche aus Schmiedeeisen würden sich verziehen.

Nach Füllen des Kessels mit flüssigem Blei aus dem Raffinierofen bzw. nach Einschmelzen der Beschickung wird das Bad „geschlickert“, d. h. es werden die darauf schwimmenden Verunreinigungen („Schlicker“) mittels Lochkelle abgehoben, und zwar, vor allem dann, wenn Glätte mitgelaufen ist, am besten nach Aufgabe von etwas Stein- oder Braunkohlenkläre zu deren Reduktion. Die Menge dieser Schlicker soll möglichst gering sein, jedoch muß das Bad eine glatte Oberfläche erhalten. Die Schlicker werden auf der Arbeitsbühne ausgebreitet und wandern nach dem Erkalten in den Schachtofen oder Raffinierofen zurück. Mit Einrühren des Zinkes wird, um eine Oxydation zu vermeiden, erst nach Abkühlung auf ca. 440° begonnen.

Die Gesamtmenge des zuzusetzenden Zinkes richtet sich außer nach dem Gehalt an Edelmetallen nach dem an Verunreinigungen und kann unter Umständen bedeutend schwanken.

Zum Beispiel erforderte bei gleichem Silbergehalt ein Blei mit 4,5% Verunreinigungen 2,87% Zink gegen 1,7% für raffiniertes Blei.

Die verbrauchte Zinkmenge setzt sich zusammen aus einer konstanten Größe, nämlich der zur Sättigung des Bleies erforderlichen Menge von 1,2%, und einer Variablen, die je nach der Bleisorte, dem Raffinationsgrad usw. schwankt und für jeden Betrieb empirisch festgelegt werden muß; alle Versuche, sie formelmäßig zu berechnen, sind fehlgeschlagen bzw.

haben Formeln ergeben, die nur für das betreffende Werk Gültigkeit hatten. Einen gewissen Anhalt für den Anfang liefert folgende Faustregel: Zinkverbrauch = 1,2% der Bleimenge + 150% des Silberinhalts<sup>1)</sup> (gilt z. B. für die Freiburger Hüttenwerke).

In wieviel Portionen das Zink eingeführt wird, richtet sich einmal nach dem Silbergehalt, daneben aber auch nach dem Gehalt an Gold (und Platin), d. h. danach, ob deren Menge ausreicht, um sie im ersten, dann „Goldschaum“ genannten Schaum zu konzentrieren und diesen auf ein scheidewürdiges Guld-silber zu verarbeiten. In diesem Falle setzt man zunächst eine geringe, zur Sättigung des Bleies ungenügende Zinkmenge zu, darauf die Hauptmenge des Zinkes in einer bis (seltener) zwei Portionen (ergibt den „Reichschaum“, der die Hauptmenge des Silbers aufnimmt) und schließlich den Rest des Zinkes, der den „Zinkschaum“ liefert; dieser wird, wie bereits erwähnt, stets der nächsten Charge wieder zugegeben, wandert also ohne weitere Verarbeitung in den Prozeß zurück.

Bezogen auf den Kesselinhalt beträgt die gesamte zugesetzte Zinkmenge in den Freiburger Hüttenwerken bei einem Gehalt von:

0,096% Ag	1,34%
0,382% Ag	1,84%
0,508% Ag	1,96%
0,840% Ag	2,45%

Nach Angaben von Illing braucht man für Blei mit

0,025% Ag	1,25%
0,100% Ag	1,5 %
0,3 bis 0,4% Ag	2,0 %.

Der Zusatz erfolgt hier wie dort in mindestens 3 Sätzen.

Für eine amerikanische Hütte werden folgende Zinkmengen genannt:

1. Zusatz bei	0,0003% Au	0,375%
	0,0009% Au	0,450%
	0,0015% Au	0,524%
	0,0021% Au	0,600%
	0,0027% Au	0,675%;
2. Zusatz bei	0,45 % Ag	0,75 %
	1,20 % Ag	0,80 %;
3. Zusatz		0,6 bis 0,9%.

Die Zinkplatten werden gleichmäßig von allen Seiten in das Bad geschoben und zunächst eingeschmolzen; um währenddessen eine Abkühlung zu vermeiden, deckt man den Kessel mit einer flachen Blechhaube zu. Dann findet unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 440° das Einrühren statt, das früher von Hand mittels großer gelochter Kellen erfolgte. Diese Arbeit war anstrengend und zeitraubend (Rühdauer  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Std.). Heute benutzt man daher einen mechanischen Rührer (nach Howard, der den früher in Deutschland an manchen Orten benutzten Hasseschen Rührer verdrängt hat).

<sup>1)</sup> Es ist stets zu unterscheiden zwischen „Gehalt“, der in Prozent oder g/t angegeben wird, und „Inhalt“, dessen Angabe in kg oder g, also in absolutem Gewicht erfolgt.

Der Rührer von Howard (Fig. 53) besteht aus einem weiten gußeisernen Zylinder, der vermittels des Kranes in das Bad eingesenkt wird und im Innern ein durch einen kleinen Motor angetriebenes Rührwerk besitzt. Der obere Rand des Zylinders soll gerade vom Blei bedeckt sein. Die genaue Fixierung in dieser Lage erfolgt durch ein Rahmenwerk, das an drei Punkten auf dem Kesselrand aufliegt und mittels Stellschrauben hier gehoben oder gesenkt werden kann.

Während des Einrührens wird das unten aus dem Zylinder austretende geschmolzene Zink ständig von Hand nach dessen oberem Rande geschoben. Nach einer Rührdauer von 10 bis 15 Min. läßt man langsam abkühlen (durch

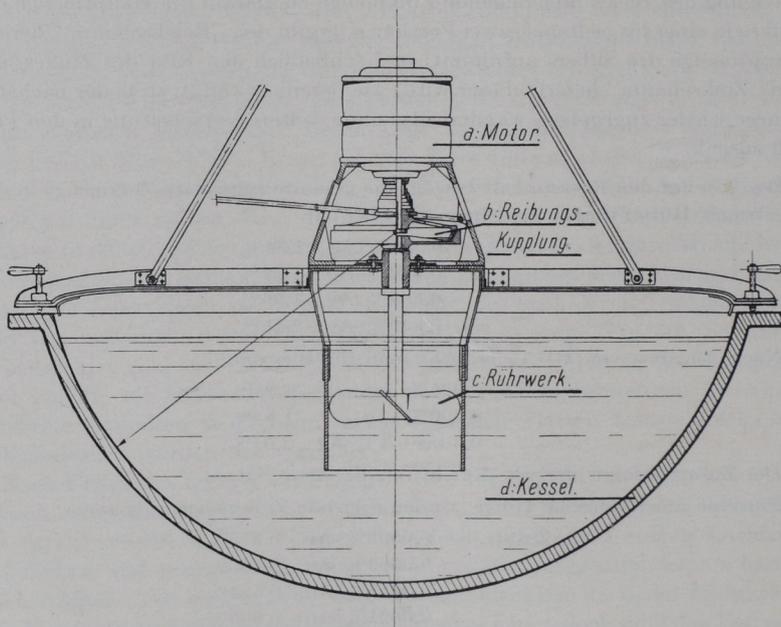


Fig. 53. Howardscher Rührer mit direkt gekuppeltem Motor.

Herausreißen oder Übertragen des Feuers auf den Rost eines anderen Kessels bzw. Abstellen des Gases oder Öles) und beginnt, den sich auf der Oberfläche des Bades absondernden Schaum mit gelochten Kellen abzuschöpfen. Diese Arbeit wird so lange fortgesetzt, bis das Blei anfängt, sich am Rande des Kessels in einer festen Kruste abzuschneiden. Es erfolgt nun Wiederhochfeuern und Einrühren des zweiten Zinkzusatzes in genau derselben Weise usw. Vor Aufgabe von weiterem Zink ist jedesmal der Silbergehalt des Kessels in einer sorgfältig genommenen Probe zu ermitteln, die Zinkmenge danach zu berechnen. Die Entsilberung ist bei normalem Betrieb beendet, wenn das Blei noch 8 g/t Ag oder weniger enthält.

Die Arbeit des Schäumens muß sehr sorgfältig ausgeführt werden, so daß die Schäume schon möglichst „trocken“, d. h. mit möglichst wenig anhaftendem

Blei, abgehoben werden. Außerdem ist darauf zu achten, daß die bei fortschreitender Abkühlung sich an den Kesselrändern abscheidenden Krusten beim Wiederhochfeuern jedesmal sorgfältig abgestemmt und dem Bade wieder zugeführt werden, da ihr Silberinhalt, falls sie in das fertig entsilberte Blei gelangen, verloren ist.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist diese Vorsichtsmaßregel bei der Herstellung von Probierblei, das einen Ag-Gehalt von 0,2 bis höchstens 0,7 g/t besitzen soll. Hierbei darf natürlich zum Schluß nur mit peinlichst sauberem Gezähe gearbeitet werden. Außerdem muß die Abkühlung vor dem Schäumen bedeutend langsamer erfolgen als bei normaler Arbeit. Die Anzahl der Zinkzusätze ist höher (mindestens vier).

Beispiel: Entsilberung von Werkblei mit 4g/t Au und 0,1% Ag in Muldenhütten.

Kesseleinsatz: 16 t Werkblei,  
4 t Seigerblei (vom Seigern der Schäume, Zn-haltig!).  
20 t.

1. Zinkzusatz: 50 kg + Zinkschaum von der vorigen Charge,  
2. „ 60 kg,  
3. „ 50 kg,

zusammen 160 kg Zink = 1% des eingesetzten frischen Werkbleies.

Gehalte:	Au g/t	Ag %
eingesetztes Werkblei . . . . .	4	0,100
nach dem 1. Zinkzusatz . . . . .	Sp.	0,025
nach dem 2. Zinkzusatz . . . . .	—	0,002
nach dem 3. Zinkzusatz . . . . .	—	0,0007
1. Schaum . . . . .	180	3 bis 5
2. Schaum . . . . .	16	2,5
3. Schaum . . . . .	Sp.	bis 1

Die verschiedenen Arbeiten beanspruchen bei Einrühren von Hand folgende Zeiten:

	Std.	Min.	Std.
Einschmelzen des Bleies: . . . . .			5
Heißfeuern . . . . .	1	15	
Einschmelzen des Zinkes . . . . .	—	45	
Einrühren des Zinkes . . . . .	—	30	
Abkühlenlassen und Ausscheiden des Schaumes . . . . .	2	—	
Abheben des Schaumes . . . . .	—	30	
1. Zusatz zusammen . . . . .	5	—	5
2. Zusatz wie vor. . . . .			5
3. Zusatz wie vor. . . . .			5
andere und Nebenarbeiten . . . . .			4

Gesamtdauer 24 Stunden.

Bei Füllen des Kessels mit flüssigem Blei und Verwendung eines mechanischen Rührers muß es möglich sein, diese Zeitdauer auf 17 bis 18 Stunden zu verkürzen.

Ausbringen:	% des Einsatzes
Schlicker . . . . .	0,35
1. und 2. Schaum . . . . .	2,25
entsilbertes Blei . . . . .	97,40.

Nach amerikanischen Angaben soll die Menge des 1. und 2. Schaumes bei einem Ag-Gehalt von

100 oz./t (= 3430 g/t)	2,45%	und bei
200 oz./t (= 6860 g/t)	3,7%	

des Eintrages nicht überschreiten; diese Zahlen beziehen sich allerdings auf ge-seigerten bzw. abgepreßten Schaum (s. unten „Seigerprozeß“).

Über die Weiterverarbeitung des entsilberten Bleies vgl. Kap. „Blei“ Bd. 2.

Es muß noch von seinem Zinkgehalt befreit werden, was durch „Polen“ (Einleiten von Wasserdampf oder Wasser) oder nach dem Harrisprozeß geschieht.

#### Die Weiterverarbeitung der Schäume (engl. zinc crusts).

Die abgehobenen Schäume bestehen im wesentlichen aus Zn-Ag-Mischkristallen (bzw. Au-Zn-, Cu-Zn- usw. Verbindungen im Goldschaum), in denen geringe Bleimengen gelöst sind, und viel mechanisch anhaftendem Blei mit geringem Zinkgehalt. Endziel der Weiterverarbeitung ist die Erzeugung eines treibewürdigen Reichbleies, das alles Edelmetall enthält. Um dies zu erreichen, muß ein Teil des Bleies entfernt werden und möglichst alles Zink. Dies geschieht durch Seigern mit anschließendem Abdestillieren des Zinkes, letzteres wenigstens, soweit es sich um Reichschaum handelt.

Durch das Seigern erreicht man außer einer Edelmetallkonzentration eine wesentliche Verminderung der Schaummenge und damit eine Verbilligung des sehr teuren Destillationsprozesses sowie eine Zurückführung eines Teiles des Bleies in die direkte Weichbleiarbeit, das sonst beim Treiben Glätte bilden würde, die erst wieder auf dem Umweg über den Schachtofen in metallisches Blei verwandelt werden kann. Der Destillationsprozeß bezweckt nicht nur die Zurückgewinnung eines Teiles des verbrauchten Zinkes, sondern auch eine Erleichterung der Treibearbeit, bei der die Anwesenheit von Zink nicht erwünscht ist. Die Weiterverarbeitung der Schäume auf Reichblei zerfällt also in den Seiger- und evtl. den Destillationsprozeß. Eine getrennte Weiterverarbeitung erfolgt nur für den Gold- und die vereinzelter Reichschäume, der Zinkschaum geht, wie erwähnt, ohne Seigerung in den Betrieb zurück.

#### a) Der Seigerprozeß (engl. liquation).

Da durch den Gehalt an Silber, Kupfer usw. der schon an und für sich über dem des Bleies liegende Schmelzpunkt des Zinkes weiter erhöht wird, ist es leicht möglich, einen großen Teil des den Schäumen mechanisch anhaftenden Bleies bei einer Temperatur zur Abscheidung zu bringen, die zwischen den Schmelzpunkten des Pb und der Zn-Ag-Mischkristalle liegt. Diese Trennung kann entweder rein mechanisch durch Abpressen der flüssigen Phase bei erhöhter Temperatur in einer sog. Schaumpresse erfolgen oder dadurch, daß man die erkalteten Schäume allmählich über den Schmelzpunkt des Bleies erhitzt (eigentliches Seigern). Dabei findet zwar das Abfließen des Bleies um so vollkommener statt, je höher die Temperatur ist, gleichzeitig aber auch (entsprechend der Natur der Mischkristalle) nach Überschreiten des Schmelzpunktes des Pb-Zn-Eutektikums die Ausscheidung einer flüssigen Zn-Ag-Legierung, deren Ag-Gehalt mit steigender Temperatur zunimmt, bis schließ-

lich vollkommene Verflüssigung erfolgt. Die Schwierigkeit besteht nun darin, ein Seigerblei zu gewinnen, das möglichst alles Blei, aber auch nur dieses enthält. Praktisch kommt man diesem Ziele beim eigentlichen Seigerprozeß dadurch am nächsten, daß man zunächst auf eine weit über dem Schmelzpunkt des Bleies liegende Temperatur erhitzt, das so gewonnene Seigerblei aber bei einer niedrigeren Temperatur auskellt; es hat dann die Möglichkeit, wieder feste Zn-Ag-Mischkristalle auszuscheiden, welche der nächsten Charge des Seigerapparates zugesetzt werden und deren Menge verhältnismäßig gering ist. Immerhin wird das auf die eine oder andere Weise gewonnene Seigerblei stets noch Zn-Ag-Mischkristalle enthalten, die bei Wiedervereinigung mit dem Inhalt eines Entsilberungskessels in der Lage sind, sich an Ag weiter anzureichern und daher noch „wirksames“ Zink enthalten.

Natürlich ist es notwendig, während des Seigerprozesses eine Oxydation von Zink und Blei nach Möglichkeit zu vermeiden. Dies (wie überhaupt die eben skizzierte Arbeitsweise) ist bei der Schaumpresse kaum möglich, weshalb man hier bei viel niedrigerer Temperatur (460 bis 465°) arbeiten muß als bei den anderen Verfahren. Bei ihnen hilft man sich durch Zusatz von etwas Reduktionskohle, sowie durch Bedecken des Kessels mit einer gut schließenden Haube, die noch mit Lehm abgedichtet wird bzw. durch Arbeiten mit stark rußender, d. h. reduzierender, Flamme im Seigerofen.

Die Frage, wie weit man die Konzentration des Silbers im geseigerten, „trockenen“ Schaum treiben darf, wird noch sehr verschieden beantwortet. Die Menge des schließlich abzutreibenden Reichbleies soll gering, d. h. dieses soll sehr silberreich sein. Das ist jedoch nur zu erreichen, wenn man bei sehr hoher Temperatur seigert, wobei man Gefahr läuft, einen größeren Teil des Silbers in Gestalt von Seigerblei in den Prozeß zurückzugeben, also dessen Realisierung zu verzögern. Außerdem wächst die Menge des oxydierten Zinkes trotz aller Vorsichtsmaßregeln mit der Seigertemperatur und erzeugt bei der Destillation, bei der wohl eine Reduktion des Bleioxydes, nicht aber eine solche des Zinkoxydes erfolgt, eine große Menge sehr edelmetallreicher Rückstände, deren Weiterverarbeitung unangenehm ist und die Repetition von edelmetallhaltigen Zwischenprodukten zur Folge hat. Aus diesem Grunde dürfte es sich empfehlen, über einen Silbergehalt von 5 bis 8% im Reichblei nicht hinauszugehen.

Die Schaumpresse (engl. press) (Fig. 54).

Die Einrichtung ist aus der Figur ohne weiteres zu erkennen. Im Betrieb wird der Zylinder mit den abgehobenen Schäumen gefüllt, der Stempel gesenkt, gehoben und nach einer Drehung nochmals gesenkt, wobei das Seigerblei durch die Öffnungen im Boden abläuft. Schließlich läßt man den trockenen Inhalt durch Aufklappen des Bodens auf die Arbeitssohle herausfallen. Die Zerkleinerung des Kuchens erfolgt infolge der durch die Zähne am Boden des Stempels erzeugten Eindrücke sehr leicht. Die Temperatur des Bades soll 460 bis 465° betragen, der Stempeldruck wird mit 10 kg/qcm angegeben, die Zeit zum Schäumen mit 10 Min.

Die Howardsche Schaumpresse wird in den Vereinigten Staaten ganz allgemein angewandt, hat jedoch bis heute in Deutschland keinen Eingang ge-

funden. Es mag dies in erster Linie daran liegen, daß es wohl kaum möglich ist, damit einen so konzentrierten Schaum zu erzielen wie bei sorgfältigem Seigern im Kessel oder Ofen. Außerdem ist anzunehmen, daß infolge der hohen Tem-

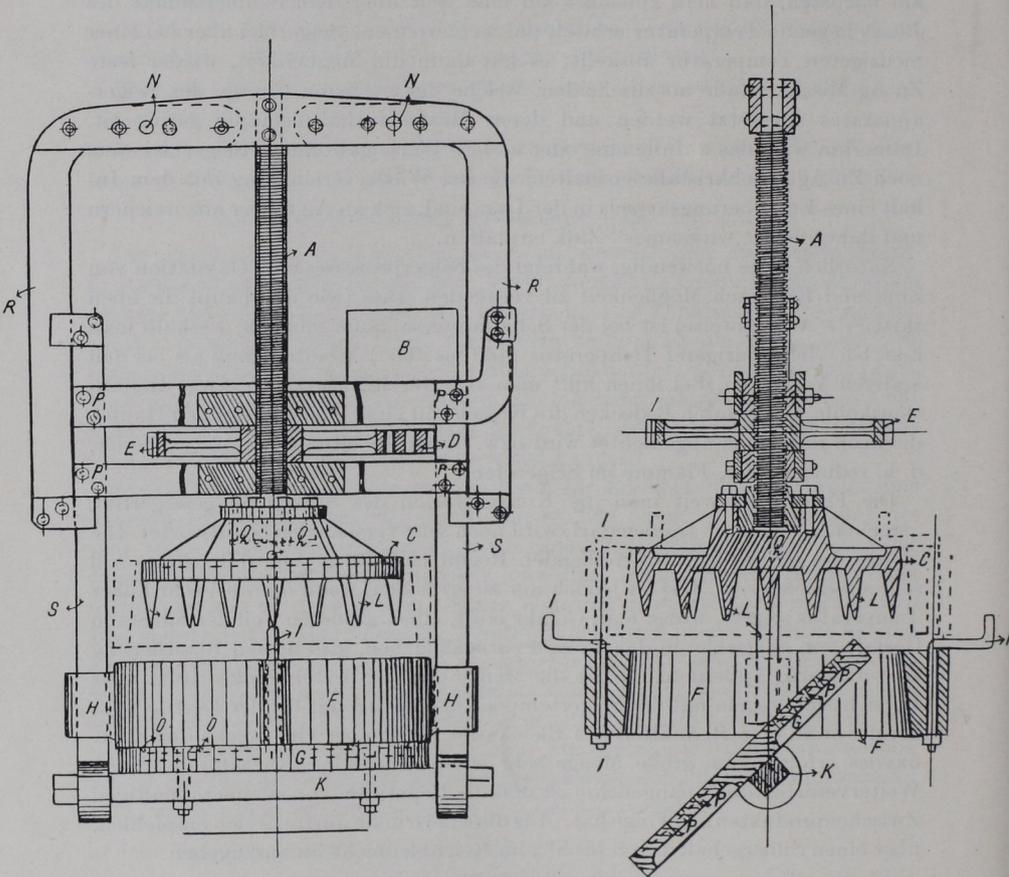


Fig. 54. Schaumpresse nach Howard. (Aus Collins, Metallurgy of Lead.) Besteht aus einem in das Bad versenkbaren schweren gußeisernen Zylinder *F* mit aufklappbarem Boden *G*, in dem sich Öffnungen *P* von 12 mm Durchmesser befinden. Der mit Zähnen *L* versehene Stempel *C* kann durch einen Motor, ein Handrad o. dgl. gehoben und gesenkt werden. Das Ganze hängt mittels des Bügels *R* an einem Laufkran oder Flaschenzug.

peratur, bei der sonst geschäumt werden müßte, die Oxydation eines Teiles des Zinkes nicht zu vermeiden ist.

Die Seigerkessel (engl. liquating kettles).

Es existieren zwei Typen, solche, deren Innenraum durch eine nicht ganz bis zum Boden reichende Scheidewand in zwei ungleich große Abteilungen unter-

teilt ist und bei denen das Seigerblei direkt aus der kleineren Abteilung ausgekelt wird, während die größere die Schäume aufnimmt; und solche (Fig. 55) ohne Scheidewand, aus denen das Seigerblei in einen kleineren Kessel abgestochen wird. Beide Arten besitzen eine besondere Feuerung und einen dicht schließenden Deckel. Der das Seigerblei aufnehmende Kessel der an zweiter Stelle genannten Art wird durch die Abhitze des Seigerkessels geheizt.

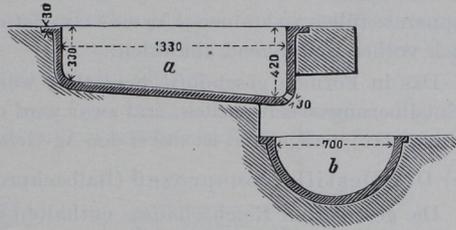


Fig. 55. Seigerkessel (a) mit Stechkessel (b).  
(Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.)

Welcher von beiden Seigermethoden der Vorzug gegeben

wird, ist im allgemeinen Geschmackssache. Die Kessel mit Abstich besitzen den Nachteil, daß mit Rücksicht auf den kleineren Kessel ihr oberer Rand höher liegen muß, weshalb die Schäume beim Einfüllen auch höher gehoben werden müssen.

Der Seigerofen (engl. liquating furnace) (Fig. 56).

Er besteht aus einem kleinen Flammofen mit zum Stich geneigter, häufig V-förmig gestalteter gemauerter Sohle von z. B. 3,00 m Länge, 1,50 m Breite.

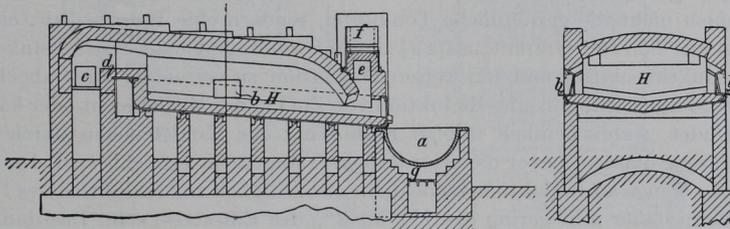


Fig. 56. Seigerofen. (Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.) H Herd; c Feuerung; b, b Arbeits- bzw. Füllöffnungen; e Fuchs; f Kanal; a Stechkessel mit Feuerung.

Der Eintrag erfolgt durch eine seitliche Arbeitstüre von Hand, der Abstich in einen kleinen heizbaren Kessel an der der Feuerung entgegengesetzten Schmalseite.

Der abgebildete Ofen zu Port Pirie seigert in 4 Std. je 1,6 bis 1,8 t Schaum mit einem Kohlenaufwand von  $140 \text{ kg} = 0,1\%$  des Einsatzes. 1 Arbeiter je Schicht.

Seigeröfen kommen hauptsächlich für sehr große Werke in Betracht, bei denen man die Schäume mehrerer Kessel zusammenkommen läßt, während bei kleineren Anlagen ein Dauerbetrieb damit nicht möglich wäre. Sie besitzen den großen Vorteil der ständigen Überwachungsmöglichkeit des Prozesses und erzeugen bei Anwendung einer rußenden Flamme und möglicher Vermeidung des Eintrittes von Oxydationsluft weniger Oxyde als die Kessel.

Die auf die eine oder andere Weise erzeugten geseigerten Schäume werden stets nach Entfernung aus dem Seigerapparat auf der Arbeitssohle ausgebreitet und in Stücke von höchstens Faustgröße zerteilt, um sie bequem in die Destillierapparate füllen zu können. Um eine Oxydation zu vermeiden, müssen sie natürlich vorher weitgehend abkühlen.

Das in Formen geschöpfte Seigerblei wandert, wie bereits erwähnt, in die Entsilberungsarbeit zurück, und zwar wird es meist vor dem ersten Zinkzusatz eingesetzt; maßgebend ist dabei der Ag-Gehalt.

b) Der Destillationsprozeß (Balbachprozeß; engl. distillation process).

Die geseigerten Reichschäume enthalten das Zink, soweit es nicht oxydiert ist, fast ausschließlich in Form von Mischkristallen, aus denen es verhältnismäßig leicht durch Erhitzen abdestilliert werden kann. Wie bereits erwähnt, ist seine Entfernung vor Ausführung des Treibeprozesses nicht nur deshalb notwendig, weil es hierbei in Oxyd übergeführt und so verlorengehen würde, sondern auch deshalb, weil die beim Treiben entstehenden unschmelzbaren Oxyde die Glätte zähflüssig machen, so daß sie noch viel Reichblei mechanisch festhält, dessen Edelmetallgehalt so der direkten Gewinnung entgeht; außerdem verstopft das sehr voluminöse ZnO die Abzugskanäle des Treibofens.

Aus den im Kapitel „Zink“ (Bd. 2) auseinandergesetzten Gründen muß das Abdestillieren des Zinkes, will man es als Metall zurückgewinnen, in einer geschlossenen Muffel erfolgen. Wegen der stark fressenden Wirkung des meist in den geseigerten Schäumen enthaltenen Bleioxydes benutzt man dazu im allgemeinen nicht die gewöhnliche Tonmuffel, sondern eine Retorte bzw. einen Tiegel aus Ton mit Graphitzusatz (1:1); außerdem gibt man etwas Feinkohle als Reduktionsmittel und um weitere Oxydation zu vermeiden zu. Dabei hat, sich herausgestellt, daß eine Reduktion von ZnO in der Muffel nicht oder kaum stattfindet, wahrscheinlich infolge Einhüllung der Kohleteilchen durch geschmolzene Massen, bevor die erforderliche Temperatur erreicht wird. Die zugesetzte Menge an Reduktionskohle dient also lediglich zur Reduktion des PbO und kann daher sehr gering (ca.  $1\frac{1}{2}$  bis 3% des Einsatzes) sein. Das dampfförmig entweichende Zink wird in einer Vorlage flüssig aufgefangen. Das Edelmetall findet sich zum Schluß in der Retorte zusammen mit dem Blei als Reichblei. Daneben bilden sich aus unzersetztem ZnO und mechanischen Verunreinigungen Krätzen, sog. „Rückstände“, die noch Edelmetalle mechanisch zurückhalten. Außerdem gewinnt man einen Teil des Zinkes in Gestalt von Staub.

Zur Destillation verwendet man heute allgemein sog. Faber du Faurekippöfen (tilting furnaces, Fig. 57), in welche eine große, gut vorgetrocknete, starkwandige flaschenförmige Graphitretorte in schräger Lage eingebaut ist. Fassungsvermögen ca. 500 bis 680 kg; Heizung mit Koks oder (Vereinigte Staaten) Öl; im ersteren, in Deutschland häufigeren Falle wird der gesamte Ofenraum nach vorsichtigem Anwärmen der Retorte mit Koks gefüllt; dabei ist dafür Sorge zu tragen, daß Stichflammen nicht entstehen bzw. daß die Retorte nicht mit überschüssigem Sauerstoff in Berührung kommt, da sonst ein vorzeitiges Ausbrennen des Graphits erfolgt, was zu Undichtwerden der Re-

torte führt. Auch die Zusammensetzung der Koksasche ist von Wichtigkeit, da sie z. B. bei hohem Eisengehalt mit der oberflächlich von Graphit befreiten Tonsubstanz der Retorte Schlacke bildet; je ascheärmer daher der Koks ist, um so mehr eignet er sich für diesen Zweck. Überhaupt ist auf möglichste Schonung der Retorte Sorge zu tragen, da sie sehr teuer ist und die Rentabilität des Verfahrens in erster Linie von ihrer Haltbarkeit abhängt.

In manchen Betrieben versucht man, die Haltbarkeit durch gelegentliches Drehen zu erhöhen, wodurch die am meisten gefährdete Unterfläche durch eine

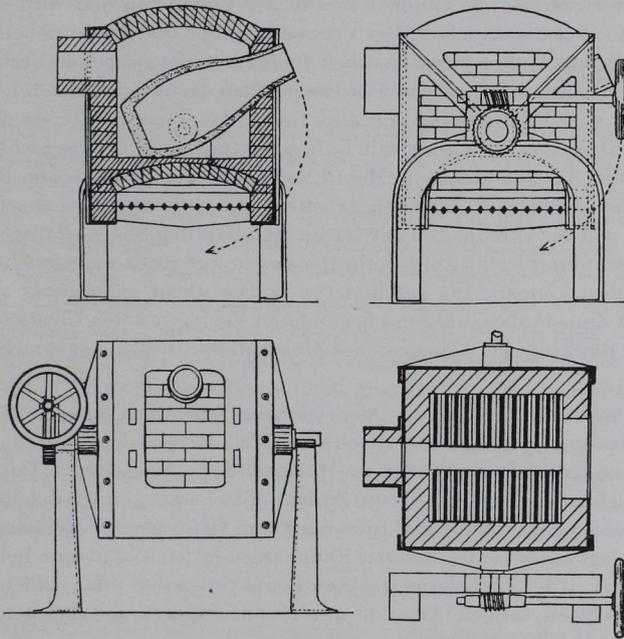


Fig. 57. Kippofen zur Reichschaumdestillation. *Faber-de-Tour*  
(Aus Collins, Metallurgy of Lead.) Aufriß, Ansicht von der Seite,  
Ansicht von vorn und Schnitt in Höhe des Fuchses.

frische ersetzt wird; indessen ist dabei die Gefahr einer mechanischen Zertrümmerung sehr groß. Auch Versuche mit einem Außenanstrich aus einer Carborundum oder Zirkon enthaltenden Masse sind bis heute nicht restlos gelungen.

Als Vorlage (condenser) benutzt man häufig den unteren Teil einer alten Retorte, der mit einem dichtschießenden Deckel und einer Abstichöffnung am Boden versehen wird; außerdem muß noch eine Öffnung für die entweichenden Gase vorhanden sein; die Verbindung mit der Retorte erfolgt durch ein zwischengeschaltetes Graphitrohr. In anderen Betrieben findet man als Vorlagen auf fahrbarem Untergestell montierte ausgemauerte Blechkästen usw. Sehr gut bewährt hat sich auch ein weites, mit einem Gemisch von Ton und Lehm ausgestampftes starkwandiges Blechrohr, das ebenfalls mittels eines nach außen

geneigten Graphitrohres mit der Retorte verbunden ist und auf einem Ständer ruht. Am Ende befindet sich eine enge Öffnung, durch welche die Gase entweichen können.

Nach dem Einsetzen wartet man, bis ein Teil eingeschmolzen und so Platz zum Nachsetzen geschaffen ist und bringt die Vorlage erst an ihren Platz, wenn alles darinnen. Temperatur: 1000 bis 1300°, je höher, um so besser das Ausbringen an geschmolzenem Zink (bei niedriger Temperatur entsteht mehr Staub), um so rascher verläuft der Prozeß.

Das kondensierte Zink sammelt sich in der Vorlage an und wird aus dieser von Zeit zu Zeit abgestochen. Bei Verwendung der oben beschriebenen zylindrischen Vorlage läuft es kontinuierlich an der zu tiefst gelegenen Verbindungsstelle mit dem Anschlußrohr zur Retorte in einen daruntergesetzten Löffel oder eine Form; eine Verbrennung von Zink findet dabei nicht statt, da der dünne Metallstrahl sich in Berührung mit Luft sofort mit einer Oxydschicht umgibt, durch welche das geschmolzene Metall wie durch eine geschlossene Röhre abläuft. Sache des beaufsichtigenden Arbeiters ist es, für ständiges ungehindertes Abfließen und für Offenhalten der Gasaustrittsöffnung Sorge zu tragen, da bei deren Verstopfung leicht Zinkstaubexplosionen mit recht unangenehmen Folgen entstehen können. Die geschilderte Vorlage dient gleichzeitig zum Auffangen des Zinkstaubes, während bei anderen Vorlagen unter Umständen noch besondere Blechtüten („Allongen“ des Zinkmuffelprozesses) angebracht werden müssen.

Nach Nachlassen der Zinkdampfentwicklung wird die Vorlage entfernt, der Staub herausgeklopft und das Reichblei durch Kippen des ganzen Ofens in Formen ausgegossen, zum Schluß die Rückstände herausgekratzt. Dabei findet noch ein lebhaftes Ausstoßen von Zinkdämpfen statt; es ist daher die Anbringung einer gut ziehenden Haube über dem Ofen sowie Unterbringung der ganzen Anlage in einem besonderen Raum angebracht, so daß eine Belästigung anderer, z. B. in der Entsilberung tätiger Leute vermieden wird. Außerdem sind die beim Kippen tätigen Arbeiter mit Mundschützern zu versehen, da die Dämpfe stets bleihaltig und daher giftig sind.

Der heutige Kippofen ist aus dem alten Morganofen hervorgegangen, bei dem die Retorte durch einen stationären, aufrechtstehenden Tiegel mit gut schließendem Deckel ersetzt war. Diese Konstruktion hatte den großen Nachteil, daß zum Schluß das Reichblei von Hand ausgekellt werden mußte, eine sehr heiße und ungesunde Arbeit; außerdem entstanden leicht bei Undichtheiten des Deckels Zinkverluste.

In manchen Betrieben, in denen es anscheinend gelingt, einen PbO-armen ge-seigerten Schaum herzustellen, sind gewöhnliche liegende Zinkmuffeln mit Erfolg in Benutzung, von denen dann mehrere in einem Ofen nebeneinander untergebracht sind; im Gegensatz zu den Muffeln der Zinkfabrikation liegen diese vorne höher als hinten.

Die erzeugten Produkte sind:

1. Reichblei mit ca. 3 bis 12 (gewöhnlich 5 bis 8)% Ag + Au, 0,75 bis 1,00% Zn; geht in die Treiarbeit.

2. Met. Zink; geht in die Zinkentsilberung zurück.
3. Zinkstaub; wird abgesiebt, Feines verkauft, Grobes zu 2.
4. Rückstände; werden gemahlen und, evtl. mit Glättezusatz, im Treibofen eingetränkt.

Chargendauer: 6 bis 12 Stunden. Belegschaft: 1 Mann je Schicht für 2 bis 4 Öfen mit einem Helfer während des Kippens. Brennstoffverbrauch: 50 bis 60% des eingesetzten Schaumes an Koks, 15 bis 26% Öl. Dieses greift im allgemeinen die Retorte mehr an als Koks, indessen müssen dessen Aschen und Rückstände, da stets reich, den Schachtofen passieren, was besondere Kosten verursacht.

Beispiel; 500 kg geseigertem Schaum ergeben: 390 kg Reichblei, 70 bis 75 kg met. Zink, 20 bis 25 kg Rückstände, 5 bis 8 kg Zinkstaub.

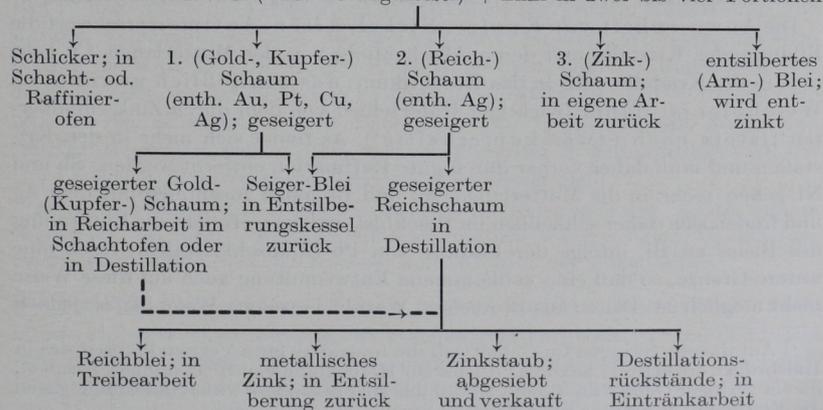
Von dem Zinkgehalt des Reichschaumes werden 75 bis 90% in metallischer Form wiedergewonnen, von dem überhaupt bei der Entsilberung verbrauchten Zink 50 bis 80%.

Infolge der geringen Haltbarkeit der Retorten (im Durchschnitt 35 bis 40 Chargen) und der vielen Handarbeit gehört die Destillation zu den teuersten Arbeiten. Da ferner die aus Gold- bzw. Kupferschaum gewonnene Zinkmenge an und für sich meist recht gering ist und außerdem, soweit chemisch gebunden, anscheinend unter den hier herrschenden Bedingungen überhaupt nicht wieder gewonnen werden kann, so verlohnt es sich häufig nicht, diese Schäume zu destillieren. Sie müssen dann geseigert und im Schachtofen verbleiend auf Reichblei niedergeschmolzen werden, wobei das Zink natürlich verlorenght.

Die Scherben zerbrochener Tigel können nach dem sauberen Abpicken der inneren, reichen Schicht (die eingetränkt wird), an die Tiegelfabriken verkauft werden, welche solches Material bei Herstellung neuer Tigel gerne zusetzen.

#### Stammbaum der Zinkentsilberung.

Vorraffiniertes Werkblei (Entsilberungskessel) + Zink in zwei bis vier Portionen



## 2. Das Pattinsonverfahren (Hugh Lee Pattinson, 1833).

Das Verfahren ist noch älter als das vorige, wird jedoch heute nur noch an wenigen Orten, wahrscheinlich sogar allein in Halsbrücke bei Freiberg i. Sa., ausgeführt. Es beruht auf folgender Tatsache: Beim Abkühlen eines edelmetallhaltigen Werkbleies scheidet sich zunächst ein Blei mit niedrigerem Edelmetallgehalt in Kristallform aus, während eine entsprechend reichere Legierung flüssig bleibt. Trennt man die Produkte und wiederholt (nach erfolgtem Einschmelzen der Kristalle) das Verfahren, so ist es schließlich möglich, praktisch reine Bleikristalle und eine Schmelze mit bis zu 2% Ag zu gewinnen, die außerdem, und das ist von besonderer Wichtigkeit, die Hauptmenge des Wismuts enthält.

Die Theorie ergibt sich ohne weiteres aus dem Erstarrungsdiagramm der Pb-Ag-Legierungen (Fig. 44, S. 68). Beim Abkühlen einer solchen Legierung mit unter 2,5% Ag, deren Ag-Gehalt also unter dem des Eutektikums liegt, scheidet sich zunächst auf dem Bleiast theoretisch reines Blei aus, während die zuletzt bei 304° erstarrende Schmelze die eutektische Zusammensetzung 2,5% Ag, 97,5% Pb besitzt. Es ist also auf diese Weise theoretisch möglich, 100 kg Blei mit z. B. 0,1% Ag in 4 kg einer treibewürdigen Pb-Ag-Legierung mit 2,5% Ag und 96 kg reines Blei zu zerlegen.

Praktisch kann man so, schon infolge der starken Annäherung des Erstarrungspunktes des Bleies an den des Eutektikums bei steigendem Silbergehalt, höchstens auf einen solchen von 1,5 bis 2% gelangen, und auch die Entsilberung des Bleies findet bei 10 g/t (0,001%) ihre wirtschaftliche Grenze. Man erhält also dann in dem angeführten Beispiel rechnermäßig 6,6% des Vorlaufens in Gestalt eines Reichbleies mit 1,5% Ag und 93,4% Weichblei mit 10 g/t Ag. Außerdem gelingt es infolge der praktischen Unmöglichkeit einer sauberen Trennung von Kristallen und Mutterlauge nicht, dieses Endresultat auf einmal zu erzielen, sondern die Arbeit muß in der eingangs erwähnten Weise häufig wiederholt werden. Ferner ist das Verfahren natürlich nur auf Blei, dessen Ag-Gehalt zwischen den angegebenen Grenzen liegt, anzuwenden; die Wirtschaftlichkeit erreicht in Halsbrücke bei ca. 90 g/t ihre untere Grenze.

Die Anwesenheit von Kupfer, Nickel, Arsen, Antimon erschwert die Bildung der Kristalle und deren Abscheidung von der Mutterlauge. Cu geht teils in die Kristalle, teils in das Eutektikum; das schließlich gewonnene Weichblei ist daher (wichtiger Unterschied von dem durch Zink entsilberten!) stets noch etwas kupferhaltig<sup>1)</sup>. As findet sich mehr in den Kristallen und muß daher vorher durch gute Raffination entfernt werden. Sb und Ni gehen mehr in die Mutterlauge. Au und Bi gehen zusammen mit dem Ag und finden sich daher schließlich im Reichblei; indessen erreicht die Entarmung des Bleies an Bi, infolge der Bildung von Pb-Bi-Mischkristallen, rasch eine untere Grenze, so daß eine vollkommene Entwismutung auch auf diese Weise nicht möglich ist. Das so aus Bi-reichem Werkblei erzeugte Weichblei ist jedoch

<sup>1)</sup> Auf diesem geringen Cu-Gehalt soll die besonders gute Verwendbarkeit des in Halsbrücke erzeugten „Saxonia“-Bleies zur Herstellung von Bleikammern beruhen, da ein geringer Gehalt an diesem Metall das Blei besonders widerstandsfähig gegen die Einflüsse verdünnter Schwefelsäure macht.

für die meisten Zwecke (ausgenommen vielleicht die Herstellung von Bleiweiß) noch gut zu gebrauchen.

Die Trennung von Kristallen und Lauge findet heute noch von Hand statt („Handpattinson- oder Aushebeverfahren“), doch hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese schwere und kostspielige Arbeit durch ein mechanisches Verfahren, so z. B. durch den Luce-Rozanprozeß (vgl. später), zu ersetzen.

#### Das Handpattinson- oder Aushebeverfahren.

Man verwendet eine größere Anzahl (bei dem heute allein noch ausgeführten „Drittelfahren“ 15) in einer Reihe aufgestellter kleinerer gußeiserner Kessel von ca. 1,80 m Durchmesser und 0,90 m Tiefe, Fassungsvermögen je 15 t, jeder mit besonderer Feuerung versehen. Das gut vorraffinierte Blei wird z. B. in dem mittelsten Kessel eingeschmolzen, abgekühlt und  $\frac{2}{3}$  des Inhaltes (daher die Bezeichnung „Drittelfahren“) in Form von Kristallen mittels schwerer Lochkellen in den nächsten Kessel übergeschöpft; der noch flüssige Rest ( $\frac{1}{3}$ ) gelangt in den sich in entgegengesetzter Richtung anschließenden Kessel. Das Spiel wiederholt sich mit der nächsten Füllung des mittleren Kessels, indessen muß nun  $\frac{1}{3}$  des Inhaltes in Form von Kristallen zunächst beiseite gelegt werden und dient bei der dritten Operation zur Auffüllung des ersten anschließenden Kristallkessels. Sobald ein Kessel so gefüllt ist, wird er genau so behandelt wie der erste usf. Schließlich sind sämtliche Kessel in Betrieb, und zwar erhält jeder stets Blei mit demselben Ag-Gehalt, der von der Mitte aus nach dem einen (Kristall-) Ende bis auf 0,001 bis 0,0015% abnimmt, nach dem anderen (Lauge-) Ende bis auf 1,5 bis 2,0% zunimmt; man kann also an den Enden der Anlage laufend entsilbertes Weichblei und treibwürdiges Reichblei entnehmen, d. h. der Prozeß arbeitet kontinuierlich. Der Einsatz frischen Bleies erfolgt stets in den dem Ag-Gehalt entsprechenden Kessel.

Der große Vorteil des Verfahrens, weshalb es trotz seiner Nachteile heute in Halsbrücke noch nicht abgeschafft ist, besteht in der teilweisen Entfernung des Wismuts. Von großem Nachteil ist dagegen die außerordentlich schwere Handarbeit, die Notwendigkeit, stets einen großen Stock an edelmetallhaltigem Blei zu halten und die Verwendung vieler Kessel mit großem Raumbedarf und starkem Verschleiß infolge häufigen Temperaturwechsels. Wo daher die Möglichkeit besteht, den Bi-Gehalt durch Zumischen anderen Bleies herabzudrücken, oder wo der Bi-Gehalt so hoch ist (über  $\frac{1}{2}\%$ ), daß er die elektrolytische Bleiraffination bezahlt macht, oder wo Bi-haltiges Blei durch Eintränkarbeit so weit angereichert werden kann, daß es treibwürdig wird, hat das Pattinsonverfahren keine Existenzberechtigung mehr.

Außer dem beschriebenen Drittelsystem wurde früher auch das „Achtel“-system angewandt, bei dem  $\frac{7}{8}$  des Kesselinhaltes in Form von Kristallen,  $\frac{1}{8}$  als Lauge ausgeschöpft wurde, was eine raschere Konzentration des Silbers ergab.

**Das Verfahren von Luce und Rozan** (Abzapfverfahren, Dampf-pattinsonieren) bildete seinerzeit einen Versuch, die kostspielige Handarbeit zu vermeiden. Das Blei wurde in einem von zwei hochgelegenen kleinen Kesseln von 3 t Inhalt eingeschmolzen und nach dem Schlickern in einen tiefer gelegenen größeren Kessel von 18 t Fassung abgestochen. Hier erfolgte die Abkühlung durch Einleiten von

Wasserdampf; sie wurde, wie beim Arbeiten mit Hand, auch durch Aufspritzen von Wasser beschleunigt. Nach dem Abscheiden der Kristalle ( $\frac{2}{3}$ ) konnte die Mutterlauge ( $\frac{1}{3}$ ) abgestochen werden. Inzwischen war in dem zweiten kleinen Kessel Blei mit demselben Silbergehalt wie die erzeugten Kristalle eingeschmolzen worden und wurde nach dem Aufheizen des großen Kessels mit dessen Inhalt vereinigt. Beim Einleiten von Dampf erhielt man Kristalle von geringerem Ag-Gehalt und eine entsprechend ärmere Lauge; diese Arbeit wurde so lange wiederholt, bis schließlich der große Kessel nur noch reines Weichblei aufwies. Die abgezapften Laugemengen gleichen Silbergehaltes mehrerer Arbeiten wurden, in Formen gegossen, vereinigt und wie das Ausgangsblei behandelt bzw. dienen zum Auffüllen der kleinen Kessel.

Trotz vieler Bemühungen, vor allem in Frankreich, ist es nicht gelungen, dieses gut ausgedachte Verfahren auf die Dauer zu halten, hauptsächlich wegen des großen Stockes an reichem Blei, der ständig vorhanden sein muß, und wegen der langen Dauer, die zur Realisierung des Edelmetallinhaltes erforderlich ist.

Auch ein Vorschlag von Treddinik, mit heb- und senkbaren Kesseln nach Art des Handpattinsonierens zu arbeiten und so den Massentransport von einem Kessel zum anderen zu erleichtern, hat keinen dauernden Erfolg gezeitigt.

Ein weiteres Verfahren zur Trennung von Blei einerseits, Edelmetall und Wismut andererseits durch elektrolytische Raffination des Werkbleies (nach Betts) wird im Kapitel „Blei“ Bd. 2 näher beschrieben. Die Verarbeitung der hierbei fallenden, die Edelmetalle und die Verunreinigungen, also auch das Wismut, enthaltenden Schlämme ist meist derart umständlich und kostspielig, daß das Verfahren sich nur bei einem hohen Bi-Gehalt von mindestens  $\frac{1}{2}\%$  oder bei Fehlen anderer Verunreinigungen lohnen soll.

### C. DAS ABTREIBEN DES REICHBLEIES (engl. cupellation).

Das Verfahren, Blei und Edelmetalle durch Abtreiben zu trennen, ist uralte; vor Einführung des Pattinson- und später des Zinkentsilberungsprozesses mußte alles edelmetallhaltige Werkblei, wollte man Gold und Silber daraus gewinnen, abgetrieben werden; heute wird das Verfahren nur noch auf Reichblei angewendet.

Es beruht auf der Tatsache, daß beim Überleiten von Luft über ein hoch erhitztes Bad von geschmolzenem edelmetallhaltigem Blei dieses sich oxydiert und das erzeugte Bleioxyd (PbO), die „Glätte“, in flüssiger Form abgezogen werden kann, während die Edelmetalle fast unverändert zurückbleiben. Es handelt sich also um einen normalen Raffinationsprozeß, bei dem das Blei als leichter oxydierbare Verunreinigung der Edelmetalle aufzufassen ist. Der Prozeß wird noch durch die Eigenschaft der Glätte, in der Hitze Sauerstoff zu lösen und wieder an das Bad abzugeben, unterstützt.

#### Rolle der Verunreinigungen.

Kupfer geht allmählich in die Glätte; sind große Mengen davon vorhanden, so wird ein Teil sehr zähe festgehalten und geht erst ganz zum Schluß heraus. Geringe Mengen  $\text{Cu}_2\text{O}$  bilden mit PbO ein Eutektikum, welches ein Treiben bei herabgesetzter Temperatur ermöglicht und so günstig wirkt.

Arsen und Antimon werden zum Teil verflüchtigt, zum anderen Teil gehen sie als Abstrich zu Beginn des Prozesses ab.

Wismut reichert sich gegen Schluß des Prozesses in der Glätte an, diese ist daher, je mehr man sich dem Ende des Prozesses nähert, um so wismutreicher, worauf bei deren Verarbeitung zu achten ist; die letzten Reste an Bi sind nur schwer zu entfernen. Da auch der Herd nicht unerhebliche Mengen Bi gegen Schluß aufnimmt, ist auch bei dessen Weiterverarbeitung Vorsicht am Platze.

Tellur ist am schwierigsten von allen Verunreinigungen zu entfernen; dies gelingt vollständig nur durch wiederholten Zusatz von Weichblei und dessen Abtreiben beim Fertigmachen oder durch Zugabe von Salpeter oder kaustischer Soda. Es gelingt so schließlich, 60% des Vorlaufens in Glätte überzuführen, 37 bis 38% zu verflüchtigen, während 2 bis 3% stets im Metall bleiben.

Die Temperatur ist während des Treibens so hoch zu halten, daß die erzeugte Glätte leicht flüssig bleibt, da sie sonst metallisches Blei und damit  $\text{Ag} + \text{Au}$  mechanisch festhält; bei einem Schmelzpunkt des  $\text{PbO}$  von  $879^\circ$  muß das Bad daher auf mindestens  $900$  bis  $1000^\circ$  erhitzt werden; zum Schluß muß die Möglichkeit einer Steigerung über den Schmelzpunkt des Silbers ( $960^\circ$ ), also auf  $1000$  bis  $1100^\circ$ , gegeben sein.

Bei Ermittlung des unteren Edelmetallgehaltes, der ein Blei noch treibewürdig erscheinen läßt, bei dem also die entstehenden Kosten durch den Gewinn im Vergleich zu anderen (Anreicherungs-) Methoden mehr als ausgeglichen werden, ist zu berücksichtigen, daß das gesamte, in nicht verkaufsfähige Glätte übergeführte Blei wieder einem Reduktions- („Frisch“-) Prozeß unterworfen werden muß, also im allgemeinen in den Schachtofen zurückgeht, und daß das hierbei gewonnene Werkblei den gesamten Entsilberungsbetrieb durchzumachen hat; andererseits hat man den großen Vorteil, die Edelmetalle auf dem kürzesten Wege zu gewinnen. Es ist also Sache des Betriebsleiters, unter genauer Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Faktoren für den speziellen Fall seines Betriebes diese untere Grenze zu ermitteln. Die allgemeine Angabe von 1% Ag (bzw. einem entsprechenden Gehalt an Au) dient daher nur zur Charakterisierung der Größenordnung.

Die Menge des schließlich als Roh- oder „Blicksilber“ (engl. silver bullion) übrigbleibenden Silbers hängt natürlich von dem Edelmetallgehalt des Vorlaufens ab und muß in einem gewissen Verhältnis zu der Größe des Ofenherdes stehen; man ist daher meistens gezwungen, mit „Nachsetzen“ zu arbeiten, d. h. man gibt so lange frisches Reichblei in demselben Maße zu, in dem Glätte abläuft, bis sich die erforderliche Silbermenge im Ofen befindet; dabei erfolgt eine allmähliche Anreicherung des Bades bei ungefähr konstant bleibender Badtiefe (denselben Zweck kann man auch durch Eintränken reichen Materials — siehe S. 76 — erreichen).

Durch das Nachsetzen führt man dem Bade fortgesetzt wieder Verunreinigungen zu, falls man das zugesetzte Reichblei nicht vorher raffiniert; dieser Umstand ist von Einfluß auf die Zusammensetzung der fallenden Zwischenprodukte. Diese entsprechen, solange nicht nachgesetzt wird, zunächst den bei der Werkbleiraffination auftretenden (Kupferschlicker, Zinn-, Arsen-, Antimonabstrich); nach ihrer restlosen Entfernung bildet sich anfangs theoretisch reine Bleiglätte, die sich mit zunehmender Edelmetallkonzentration des Bades mehr und mehr an Silber und schließlich an Wismut anreichert; und

zwar steigt der Ag-Gehalt auch dann, wenn eine Verunreinigung durch mechanisch mitgerissenes Metall (als Träger der Edelmetalle) nicht vorliegt. Dieser Umstand und die Tatsache, daß im Gegensatz dazu Gold in metallfreien Glätten nur spurenweise vorhanden ist, deutet auf die Bildung von Silberoxyd, wahrscheinlich infolge Sauerstoffübertragung durch Glätte (s. S. 66). Andererseits läßt ein nennenswerter Goldgehalt der Glätten auf unsauberes Arbeiten schließen.

Die Erzeugung reiner, verkaufsfähiger Glätte, die ja ein wertvolles Verkaufsprodukt bildet, ist also nur möglich, solange der Silbergehalt des Bades noch niedrig und dieses außerdem frei von anderen Verunreinigungen bzw. Zwischenprodukten der Raffination ist. Wird nachgesetzt, so gehen diese natürlich laufend in die Glätte, und man erhält ein Mischprodukt, die sog. „Abzüge“; auf keinen Fall ist es dann möglich, Verkaufsglätte zu erzeugen.

Da die Treibarbeit bezweckt, die Edelmetalle möglichst weitgehend im Blicksilber auszubringen, so ergibt sich als eine der wichtigsten Forderungen für die Ausföhrung ein sauberes Abziehen der fallenden Zwischenprodukte, so daß diese metallisches (edelmetallreiches) Blei nicht enthalten. Da ferner die Gehalte der verschiedenen Glätteprodukte an Silber und Wismut für den Gang ihrer Weiterverarbeitung ausschlaggebend ist, so ist es ebenso unerläßlich, daß diese gewissenhaft getrennt gehalten werden (siehe das bereits S. 75 über Bi-haltige Produkte Gesagte); dies ist jedoch nur dann möglich, wenn die Form des Ofens die Bildung von Ansammlungen in „toten“ Ecken verhindert, die restlose Entfernung von Krusten u. dgl. gestattet. Schließlich ist zur raschen Realisierung der eingesetzten Edelmetalle deren Anhäufung im Ofenmauerwerk möglichst zu verhindern.

#### DIE TREIBÖFEN (engl. cupelling furnaces).

Zur Erzielung einer intensiven Oxydationswirkung wählt man die Form des Flammofens mit besonderer Luftzufuhr. Die erreichbare Temperatur soll mindestens 1000 bis 1100° betragen, viel höhere Temperaturen sind unnötig und wegen der dann eintretenden übermäßigen Verdampfungsverluste zu vermeiden. Die übrigen Forderungen, leichte Entfernung der Zwischenprodukte und geringe Anhäufung von Metall im Mauerwerk, kann man auf zweierlei Art erfüllen. Entweder man baut den Ofen sehr klein und versieht ihn mit einem leicht auswechselbaren Herd („englischer“ Treibofen); oder man baut den Ofen zwar größer, macht aber den Querschnitt rund oder rechteckig mit stark abgerundeten Ecken und versieht ihn außerdem mit einem eingestampften Herdfutter, das leicht und ohne große Kosten erneuert werden kann („deutscher“ Treibofen).

##### I. Der deutsche Treibofen (Fig. 58a u. b).

Es handelt sich hier um einen runden, seltener quadratischen oder rechteckigen Flammofen mit stark abgerundeten Ecken. Unterbau heute meist hohl gelagert aus mit Kanälen (zum Abziehen der Feuchtigkeit des Herdes) versehenem Ziegelmauerwerk; oberste Schicht der Sohle und Seitenwände aus Schamottesteinen, auf die der Herd derart aufgestampft wird, daß das Bad stets nur mit Herdmaterial in Berührung kommt. Der Ofen besitzt eine Arbeits-

tür zum Einführen von Eintränkmaterial, eine oder zwei Öffnungen für den Gebläsewind, dazwischen oder daneben schmale verschließbare Öffnungen zum Nachsetzen der Reichbleiblöcke. Gegenüber, neben der Feuerung, befindet sich die Arbeitstür zum Abziehen der fallenden Zwischenprodukte; sie reicht beinahe bis zum tiefsten Punkt des Herdes herab und wird vor Inbetriebnahme mit Herdmaterial gut ausgestampft, so daß die Möglichkeit besteht, ihre obere

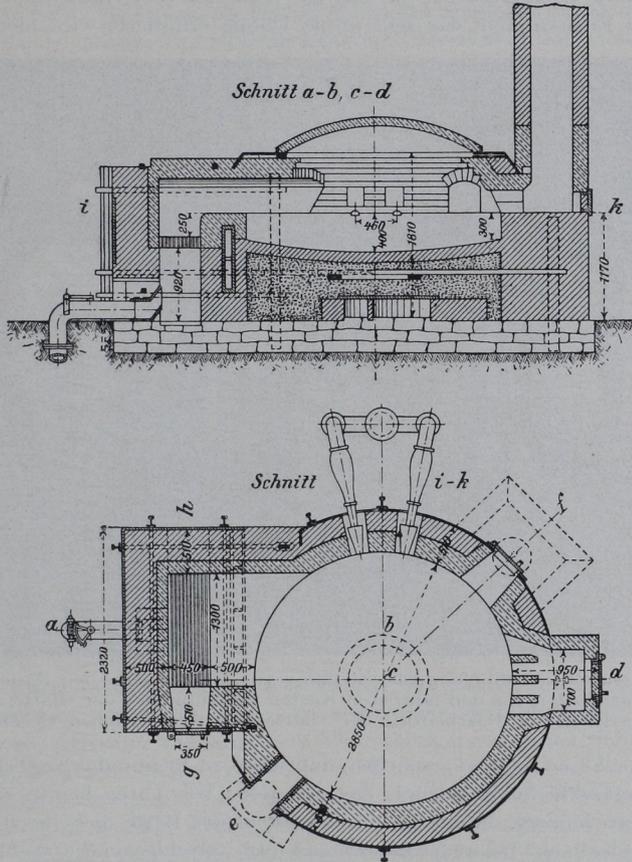


Fig. 58a. Deutscher Treibofen, Aufriß und Grundriß.  
(Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.)

Kante stets auf fast gleicher Höhe mit der Badoberfläche zu halten und die flüssigen Zwischenprodukte (Abzüge, Glätte usw.) darüber durch eine hier mittels des „Glätthakens“ angebrachte Rinne, die „Glättgasse“, ablaufen zu lassen (Arbeiten mit „offener Brust“). Auf diese Weise ist es möglich, mit einiger Sorgfalt ein mechanisches Mitreißen von Metall zu vermeiden. Das Gewölbe bildet ein mittels Kranes abhebbare oder auf Rollen und Schienen ausfahrbare Haube aus Schamotte.

Lichte Maße:

runder Ofen . . . 2,50 bis 3,60 m Dm., Fassung 10 bis 20 t  
 quadratischer Ofen 3,50 × 3,50 m Querschnitt, Fassung 20 bis 25 t,  
 rechteckiger Ofen 4,00 × 2,65 m Querschnitt, Fassung ca. 25 t.

Gesamtdurchsatz (mit Nachsetzen): 50 bis 80 t.

Tiefe des Herdes: 0,35 bis 0,50 m.

Von größter Wichtigkeit ist die richtige Wahl der Herdmasse und deren sorgfältiges Einstampfen, das sehr große Übung erfordert; wird hierbei ein

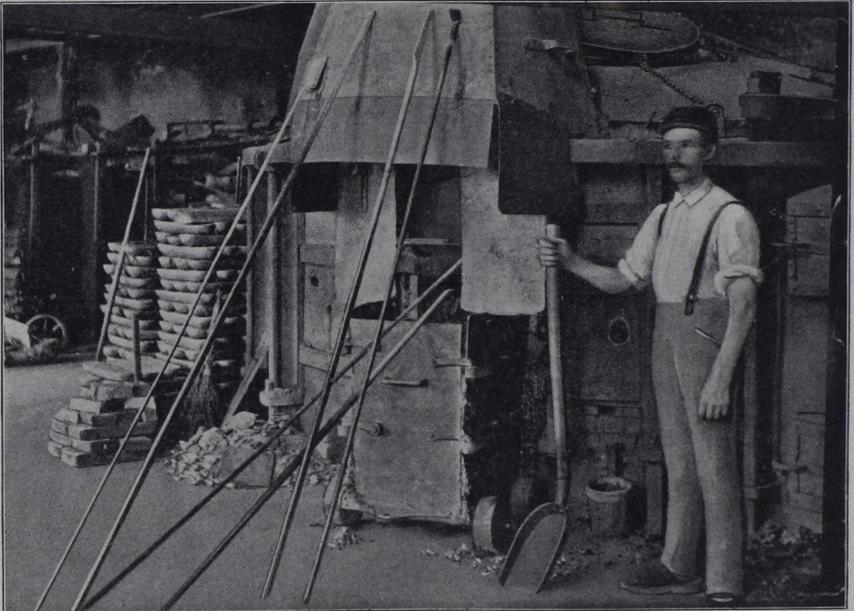


Fig. 58b. Deutscher Treibofen, Ansicht von vorn. Man erkennt den Rauchabzug vor dem Glätteloch sowie den fahrbaren Kasten für Aufnahme der Glätte und die verschiedenen zur Bearbeitung der Glättégasse erforderlichen Gezáhe.

Fehler gemacht, so kann es geschehen, daß schon zu Beginn des Treibens Blei auf die gemauerte Sohle gelangt, das den Herd von unten her in einzelne Schollen zertrümmert, die hochgehoben werden (der Herd „geht hoch“); die Herdmasse darf auf PbO weder reduzierend noch verschlackend wirken, in der Hitze nicht so stark schwinden, daß sich Sprünge bilden, und soll trotzdem porös sein, um möglichst viel von den Verunreinigungen aufzusaugen und dadurch das Treiben zu beschleunigen.

Beispiele von Herdmassen:

1. Dolomit . . . . .	75%	2. (Ver. St.) Kalkstein	6 Raumteile
Ton . . . . .	25%	Ton . . . . .	1 Raumteil.
3. getrockneter Mergel . . . . .	70%	4. gemahlener Kalk . . . . .	65 bis 66%
gemahlener Kalk . . . . .	15%	Magnesit . . . . .	1 „ 2%
Ton . . . . .	10%	Tonerde . . . . .	5 „ 7%
Magnesit . . . . .	5%	Sand . . . . .	25 „ 28%

Zweckmäßig setzt man diesen Mischungen noch gebrauchtes Herdmaterial zu. Die einzelnen Bestandteile werden gemahlen und durch ein Sieb mit 40 bis 60 Maschen/qcm gesiebt, gut gemischt und in schwach angefeuchtetem Zustand (die Masse soll sich ballen lassen, ohne an der Hand zu kleben) mittels eiserner Stampfer eingestampft. Der Gehalt an Tonerde darf nicht zu hoch sein, da die Masse sonst zu stark schwindet und reißt; bei zu hohem Kalkgehalt wird der Herd zu locker und porös, saugt zuviel Metall auf; zuviel  $\text{SiO}_2$  verschlackt  $\text{PbO}$ . Besonders schädlich ist Fe, vor allem als Sulfid. Zu starkes Stampfen macht den Herd zu fest, so daß er springt; wird zu wenig gestampft, bleibt er zu porös und nimmt zuviel Blei bzw. Edelmetall auf. Ein zu hoher Wasserzusatz macht das Stampfen unmöglich, bei zu geringem Feuchtigkeitsgehalt der Masse springt diese plattenförmig ab.

Herdstärke: unten 15 cm, an den Seiten 26 cm, an der Brust und Feuerbrücke 45 cm.

Feuerung: Meist Planrost mit Unterwind zur Verbrennung minderwertiger Brennstoffe. Verhältnis Rost-: Herdfläche = 1:10 bis 1:12. Die Fuchsöffnung ist meist unterteilt, so daß man durch Einsetzen von Steinen Stauung der Feuerungsgase und damit eine vollständige Bepflügelung des Bades erreichen kann. Der Brennstoffverbrauch ist natürlich von der Dauer und Art des Treibens bzw. vom Edelmetallgehalt des Reichbleies abhängig; er kann bis 20% des Einsatzes an Steinkohle bzw. bis 30% Braunkohle betragen (Armtreiben).

Aufgeblasene Windmenge: Anfangs 3 bis 4, später 6 bis 8 cbm/Min. (2,5 m Ofen); Windpressung: 26 bis 33 cm WS.

Der deutsche Ofen kommt vor allem dort in Betracht, wo große Mengen relativ armen Reichbleies abzutreiben sind; er gestattet, im Gegensatz zum englischen Ofen, das Eintränken von reichem Material und die Erzeugung von Verkaufsglätte, da infolge des großen Fassungsvermögens zunächst auch ohne Nachsetzen gearbeitet werden kann; ist das Vorlaufen reich, so kann unter Umständen ein Nachsetzen ganz unterbleiben. Die Saugfähigkeit des Herdes für Verunreinigungen ergibt zwar eine anfängliche Beschleunigung des Treibeprozesses, indessen wandern diese Verunreinigungen gegen Schluß mit zunehmender Edelmetallkonzentration des Bades wieder in dieses zurück, so daß es praktisch unmöglich und zum wenigsten nicht wirtschaftlich ist, auf einem solchen Herd in einem Arbeitsgang Blicksilber zu erzeugen. Es empfiehlt sich daher, nach Erreichen eines Silbergehaltes von (je nach dem Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials) 50 bis 80% abzubrechen, das erzeugte sog. Bleileder auszuschöpfen und in einem neuen oder für diesen Zweck reservierten Herd fertigzutreiben (diese Arbeit kann auch in einem englischen Ofen erfolgen). Man unterscheidet dann ein „Armtreiben“ (engl. concentrating) und „Reichtreiben“. Ist der Goldgehalt so gering, daß eine Scheidung des erzeugten Blicksilbers sich nicht lohnt, so muß außerdem ein „Feinbrennen“ auf verkaufsfähiges „Feinsilber“ mit  $^{998}_{1300}$  bis  $^{999}_{1000}$  Ag erfolgen; dies ist bei scheidewürdigem „Güldisch“, wo es wegen der anschließenden Scheidearbeit auf den Reinheitsgrad nicht in gleichem Maße ankommt, nicht nötig.

## Praktische Ausführung.

Nach dem Einsetzen des Reichbleies von oben bei ausgefahrener Haube wird diese wieder aufgesetzt und, vor allem wenn der Herd neu ist, der Ofen zunächst schwach angeheizt (zweckmäßig mit Holz, Verbrauch: 0,5 bis 3,5 cbm), um ein Springen des Herdes mit nachfolgendem Hochgehen zu vermeiden. Ist alles eingeschmolzen, erfolgt Abziehen der Kupferschlicker, darauf Hochfeuern und Aufblasen von Luft.

Der Wind soll stets die blanke Badoberfläche treffen und so gerichtet sein, daß die Oxydationsprodukte in kreisende Bewegung geraten, so von selbst an die Abzugsöffnung gelangen und hier überlaufen; ein Nachhelfen mittels des „Streichholzes“ (ein an einem eisernen Haken befestigtes Rundholz, ca. 8 bis 10 cm dick, 30 bis 40 cm lang) soll möglichst vermieden werden. Die Höhe der Brust ist entsprechend der Niveauabnahme des Bades mittels eines meißelförmigen Instrumentes vorsichtig zu verringern. Um zu hohe Metallverluste zu vermeiden, soll das Bad stets ungefähr zur Hälfte mit Glätte bedeckt sein, ist die Bedeckung stärker, tritt Verlangsamung des Prozesses ein.

Nach Abziehen der Abstriche kann bei sehr niedrigem Edelmetallgehalt, wenn es sich z. B. um ein armes Reichblei vom Schachtofen handelt, mit dem Treiben auf Verkaufsglätte begonnen werden; dies setzt allerdings eine vorhergehende vollkommene Entfernung des Kupfers durch sehr sorgfältiges Seigern voraus. Nach Beendigung dieser Arbeit, d. h. wenn der Silbergehalt der Glätte auf über 12 g/t gestiegen ist, oder bei reichem Einsatz sofort, wird auf eine sog. „arme“ Glätte getrieben, d. h. auf ein Produkt, das in die Werkbleiarbeit im Schachtofen gehen kann; die obere Grenze ihres Silbergehaltes ist, wie bereits früher ausgeführt, Kalkulationssache, die des Wismutgehaltes richtet sich nach der Menge des sonst im Betriebe fallenden wismutarmen Weichbleies bzw. dessen Wismutgehalt; dieser soll im Verkaufsprodukt durchschnittlich 0,01% nicht übersteigen. Natürlich kann auch hier mit Nachsetzen gearbeitet werden; man erhält dann an Stelle der Abstriche und der armen Glätte zunächst gemischte Abzüge; mit Nachsetzen hört man im allgemeinen dann auf, wenn der Silberinhalt des Bades rechnungsmäßig so hoch gestiegen ist, daß nach Beendigung des anschließenden Armtreibens der Herd noch mindestens zur Hälfte gefüllt ist.

Gegen Ende des Armtreibens fällt sog. „reiche“ Glätte, deren Edelmetall- oder Wismutgehalt bereits so hoch ist, daß das daraus gewonnene Blei nicht in die Weichbleiarbeit wandern darf, sie muß also auf Reichblei verarbeitet werden; dasselbe Produkt fällt natürlich auch bei dem nun anschließenden Reichtreiben; es wird schließlich unter Umständen so wismutreich, daß man es direkt auf Wismut verarbeiten kann und dann als „Wismutglätte“ gesondert hält. Wo die Grenze zwischen reicher und Wismutglätte zu ziehen ist (ca. 10% Bi), ist ebenfalls Sache der Kalkulation.

Gegen Ende des Reichtreibens wird die das Bad mehr oder weniger bedeckende Glätteschicht immer dünner und zieht sich schließlich an die Ränder zurück, so daß der blanke Silberspiegel freiliegt: „Silberblick“, eine Erscheinung, die in früheren romantischeren Zeiten Anlaß zu allen möglichen poetischen Ausschmückungen gegeben hat.

Bei getrenntem Arm- und Reichtreiben wird nach Erreichung des gewünschten Silbergehaltes ausgeschöpft und in einem anderen Ofen fertiggetrieben. Das Ausschöpfen kann vermieden werden, wenn man die Haube abhebt und mittels des Kranes ein Gitterwerk von Flacheisen, sog. Messer, in das noch flüssige Bad einsenkt; man kann dann nach dem Erstarren den ganzen Kuchen herausheben und leicht zerkleinern.

Um die letzten Mengen an Kupfer und Tellur aus dem Blicksilber zu entfernen, wird zum Schluß noch etwas Salpeter oder ein Block Weichblei zugesetzt und abgetrieben; den letzten sich bildenden Glätterest steift man mit Knochenasche, Mergel od. dgl. an. Bei Herstellung von scheidewürdigem Silber schöpft man schließlich in Anodenformen aus oder „granuliert“ das Blicksilber, falls es auf nassem Wege geschieden werden soll; dies geschieht dadurch, daß man es in dünnem Strahl in ein Gefäß mit Wasser gießt und, um hierbei einzelne Körner zu erhalten, das Metall beim Eintritt in das Wasser durch einen hin und her bewegten Besen oder einen Lattenrost (Hettstedt) zerteilt. Durch das Granulieren erzielt man eine für die nachfolgende Behandlung mit Lösungsmitteln günstige bedeutende Vergrößerung der Oberfläche. Soll Feinsilber (das also nicht mehr geschieden wird) hergestellt werden, so schöpft man den Blick aus, gießt in Blockform und setzt in den Feinbrennofen ein. Zum Auskellen benutzt man eiserne, mit Ton ausgeschmierte Löffel. Die Arbeit ist sehr schwer und infolge der hohen Temperatur äußerst anstrengend.

Bis zu welchem Feingehalt zu treiben ist, wird von den Scheideanstalten vorgeschrieben, d. h. diese belegen die Verunreinigungen von einer gewissen unteren Grenze ab mit Strafen, die unter Umständen den gesamten Gewinn für den Goldinhalt illusorisch machen können. Es empfiehlt sich daher, den Feinheitsgrad möglichst weit zu treiben. Ein geübter Treiber ist in der Lage, ihn am Spratzen einer Probe bis auf  $\frac{1}{1000}$  bis  $\frac{2}{1000}$  zu erkennen (s. S. 67).

Von den fallenden Zwischenprodukten läßt man die Abzüge und Abstriche am einfachsten auf die mit etwas Mergel bedeckte Arbeitssohle laufen; sie können nach dem Erstarren in dünner Schicht bequem mit der Schaufel aufgeladen werden. Für die Aufnahme der Glätte bedient man sich kleiner gußeiserner Kasten mit lose verbundenen Seitenwänden, die auf eine fahrbare Grundplatte aufgesetzt sind; die Zerkleinerung des so entstehenden Kuchens ist nach Entfernung der Seitenwände nicht schwierig. Um die einmal festgelegten Gehaltsgrenzen der einzelnen Glättesorten genau innehalten und diese getrennt lagern zu können, empfiehlt es sich, die einzelnen Glättkekuchen bis zur Feststellung der Gehalte getrennt zu halten. Wegen der Behandlung der Verkaufsglätte vgl. „Blei, Glättfabrikation“, Bd. 2.

Ein sehr wichtiges Zwischenprodukt bildet das herausgenommene gebrauchte Herdmaterial, kurz „Herd“ genannt. Wenn irgend möglich, läßt man den Herd so lange im Ofen, bis er nach einer mehr oder weniger großen Anzahl von Treiben von selbst hoch kommt; nur dort, wo man gezwungen ist, in ein und demselben Ofen Arm- und Reichtreiben getrennt auszuführen, wo also nur ein Treibofen zur Verfügung steht, wird nach Anhäufung der für ein oder mehrere Reichtreiben erforderlichen Menge Bleileder der alte Herd herausgenommen und durch einen neuen ersetzt. Das alte Herdmaterial ist in nach oben zu-

nehmendem Maße mit Metall und Oxydationsprodukten durchtränkt, und zwar ist die oberste Schicht am metall- bzw. edelmetallreichsten. Sie wird daher abgesondert und in einem Kollergang gemahlen, wobei die Metallkörner sich abplatteln und durch Absieben von dem oxydhaltigen Rest getrennt werden können; sie gehen ohne weiteres in das nächste Reichtreiben. Die unterste, in ihrer Zusammensetzung am wenigsten veränderte Schicht wird ebenfalls gemahlen und bei Anfertigung neuen Herdmaterials zugesetzt. Alles übrige wandert unzerkleinert in den Schachtofen zur Reicharbeit.

Beispiele.

1. Armtreiben ohne Eintränken:

Deutscher Ofen von 15 t Fassung; Gesamtdurchsatz 50 t in 7 mal 24 Stunden.  
Brennmaterialverbrauch: 3,5 cbm Holz zum Anwärmen, 9,4 t = 18,8% Steinkohle. Arbeiterzahl bei Tage 2, nachts 1 Mann.

Ausbringen:	0,1 t Abzüge,
	5,1 t Verkaufsglätte,
	36,4 t arme („Frisch“-) Glätte,
	2,0 t reiche Glätte,
	3,6 t armer Herd,
	1,0 t reicher Herd,
	<hr/>
	48,2 t Zwischenprodukte,
	2,0 t Bleileder mit 70% Ag + Au.

2. Arm- und Reichtreiben mit Eintränken von Elektrolysenschlamm:  
Von dem gesamten ausgebrachten Silber fanden sich beim

	Armtreiben	Reichtreiben	gesamt
	%	%	%
im Abzug . . . . .	13,0	0,3	13,2
in der (armen und reichen) Glätte . . . . .	4,0	5,6	8,5
in der Bi-Glätte . . . . .	—	0,1	0,1
im Bleileder . . . . .	80,9	—	—
im Blicksilber . . . . .	—	93,9	76,0
im Herd . . . . .	2,1	0,1	2,2

Das direkte Ausbringen an Silber betrug also 76,0%, während 24% des vorgelaufenen Silbers in Form von Zwischenprodukten repetiert werden mußten.

2. Der englische Treibofen (Fig. 59 u. 60).

Im Gegensatz zu dem größeren deutschen besitzt der in den Vereinigten Staaten bevorzugte englische Ofen einen beweglichen und auf einem Fahrgestell heraus- und hereinfahrbaren, auf diese Weise leicht auswechselbaren Herd (engl. test); dieser besteht aus einem Rahmen („Testring“) aus Flacheisen mit Querbändern auf der Unterseite oder, besser, aus einem flachen Blechkasten, in den die Herdmasse eingestampft wird; es gibt auch, vor allem in den Vereinigten Staaten, solche mit Wasserkühlung am Umfang oder nur an der Vorderseite (Brust). Die Form des Herdes ist rechteckig oder (meist) seitlich ausgeschweif. Während des Betriebes ruht er hinten fest auf, während das vordere Ende häufig heb- und senkbar aufgehängt ist, um zum Schluß eine vollkommene Entleerung zu ermöglichen.

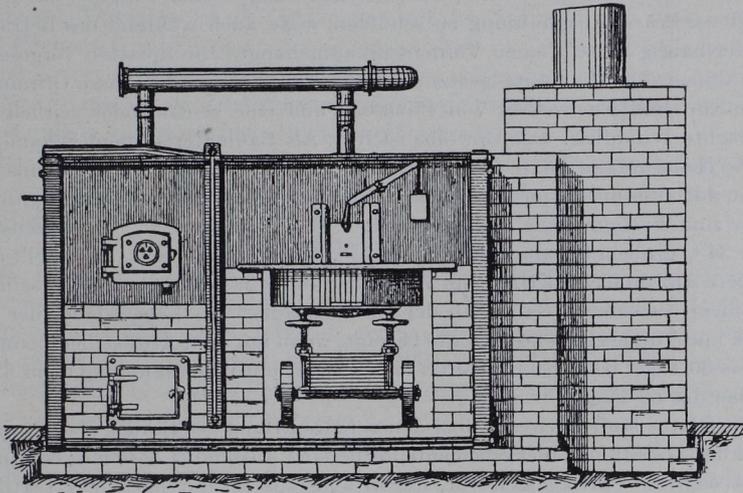


Fig. 59. Englischer Treibofen; Ansicht. (Aus Collins, Metallurgy of Lead.)

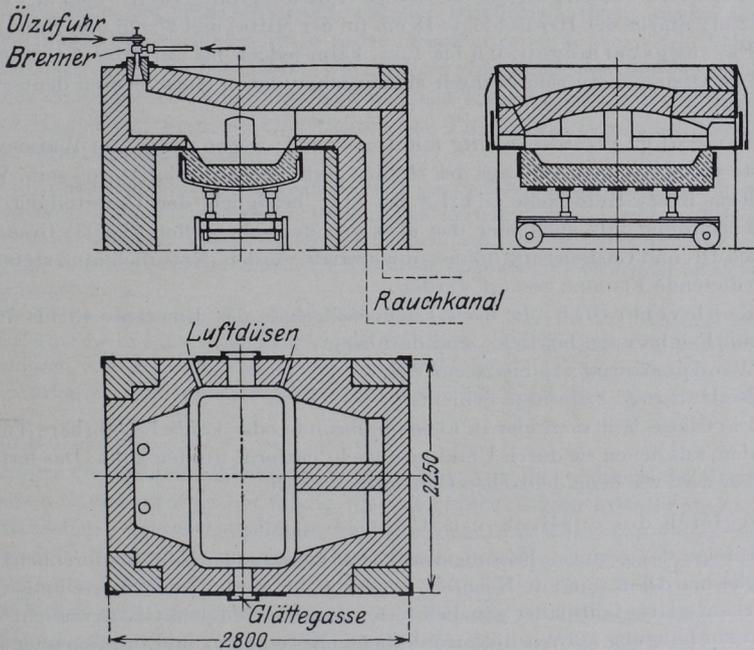


Fig. 60. Englischer Treibofen für Ölfuehrung. (Aus W. Laatsch, Die Edelmetalle.)

Die übrigen Teile des Ofens (außer der Feuerung) dienen lediglich dazu, den Herd vor Wärmeausstrahlung zu schützen, wozu auch während des Betriebes an der häufig sonst offenen Vorderseite aufgehängte Blechplatten vorgesehen sein können. Die Rückseite besitzt durch Blechdeckel verschließbare Öffnungen zum Ein- und Nachsetzen von Blockblei und eine zentral oder seitlich angebrachte Winddüse. Das Gewölbe ist fest. Als Baumaterial dient Schamotte.

Die Herdmasse kann ebenso zusammengesetzt sein wie die der deutschen Öfen, doch nimmt man mit Vorliebe ein dichteres Material, vor allem, wenn der Ofen zum Fertigmachen benutzt wird: z. B. Beton aus 25% Schlackensand oder 34% grobem Schamottmehl und 75% bzw. 66% Zement. Man stellt eine größere Anzahl fertiger Herde im Vorrat her und läßt sie längere Zeit, möglichst in einem besonderen Raum, an der Luft trocknen. Die Lebensdauer der aus Kalk und Ton hergestellten Herde beträgt, wenn nur zum Armtreiben benutzt, 15 bis 30 Tage, beim Feintreiben 3 bis 10 Tage; mit Wasserkühlung beim Armtreiben bis 60 Tage.

Die Glätte läuft entweder über den vorderen Rand des Herdes über — dann muß der Testrahmen hier einen entsprechenden Ausschnitt besitzen; oder man sieht mehrere Glättegassen vor, die in ausgesparte, durchgehende Vertikalkanäle münden. Betonherde müssen natürlich mit fallender Badtiefe vorne gesenkt werden; dasselbe gilt für solche mit wassergekühlter Brust.

Herda bmessungen: z. B. Länge 1,37 m, größte Breite 0,63 m, Tiefe 0,12 m; Stärke der Herdschicht: 18 cm (in der Mitte) und 25 cm (am Rand).

Fassungsvermögen: 0,5 bis 1,5 t, kann jedoch bis auf 5 bis 6 t steigen; solche Öfen nähern sich in ihren Maßen schon denen eines kleinen deutschen Ofens.

Feuerung: Planrost, häufig mit Unterwind; wegen der gegen Wärmeverluste wenig geschützten Lage des Herdes muß der Rost relativ groß sein. Verhältnis Rost-: Herdfläche = 1:1,2 bis 1:2; bezüglich der Unterteilung der Fuchsöffnung gilt auch hier das über den deutschen Ofen (S. 103) Gesagte. Auch Öl- und Gasfeuerung können angewandt werden. Natürlich muß stets für oxydierende Flamme gesorgt werden.

Kohleverbrauch: Je nach Edelmetallgehalt des Einsatzes 40 bis 70% (beim Feinbrennen bis 150% und darüber).

Windpressung: 15 bis 20 cm WS.

Bedienung: 1 Mann je Schicht.

Die Glätte läßt man hier in kleine halbrunde oder konische fahrbare Töpfe laufen, aus denen sie durch Umkippen leicht entfernt werden kann. Das fertige Silber wird wie beim deutschen Ofen ausgeschöpft.

Vergleich des englischen mit dem deutschen Ofen.

Infolge des geringen Fassungsvermögens kann (außer beim Feinbrennen) im englischen Ofen nur mit Nachsetzen gearbeitet werden; die Herstellung von Verkaufsglätte fällt daher gänzlich fort, und auch die reiche Glätte erreicht nie den zur Laugung auf Wismut erforderlichen Bi-Gehalt; zum Eintränken eignen sich höchstens ganz reiche Legierungen. Dagegen sind die Unterbrechungen beim Auswechseln eines Herdes sehr kurz, und auch die Menge des in den Be-

trieb zurückgehenden reichen Herdmaterials ist geringer als beim deutschen Treibofen. Außerdem ist die Gefahr, daß mit der Zeit doch eine Ansammlung von Edelmetall im Ofenmauerwerk erfolgt, hier im Gegensatz zu dort vollkommen ausgeschlossen. Das Ausbringen der eingesetzten Edelmetallmengen erfolgt also rascher, die Zinsverluste sind geringer, wenn auch der Betrieb teurer ist, vor allem infolge des hohen Brennstoffverbrauches.

Man benutzt daher den englischen Ofen hauptsächlich in kleinen Betrieben, ferner zum Reichtreiben und überhaupt zur Verarbeitung reicherer Bleisorten und Legierungen.

#### Die Feinbrennarbeit.

Wie bereits erwähnt, ist ein besonderes, an das Fertigtreiben anschließendes Feinbrennen nur dann erforderlich, wenn ein nicht scheidewürdiges Raffinat für den Verkauf an die Kundschaft erzeugt werden soll. In manchen Fällen wird zwar auch das Fertigmachen von güldischem Silber als Feinbrennen bezeichnet und wohl auch im Feinbrennofen ausgeführt, indessen ist die Bezeichnung dann nicht vollkommen korrekt.

Die Arbeit unterscheidet sich im Prinzip durchaus nicht vom Fertigtreiben des Blicksilbers, doch muß auf einen Ag-Gehalt von  $\frac{998}{1000}$  bis  $\frac{999}{1000}$  getrieben werden; dies ist natürlich nur auf einem vollkommen sauberen Herd und mit sauberem Gezähe möglich. Die Entfernung der letzten Mengen an Cu und Bi erfolgt auch hier durch Zusatz von Weichblei und Ansteifen der Glätte mittels Knochenasche oder Mergel, die ganz besonders sorgfältig entfernt werden muß.

Die Ausführung findet heute meist in einem englischen Ofen kleiner Bauart oder in einem besonderen Feinbrennofen statt, der ähnlich wie ein kleiner deutscher Treibofen mit ovalem, meist eingestampftem Herd, beweglicher Haube und Planrost eingerichtet ist. Fassungsvermögen: bis 2 t, meist bedeutend geringer.

Beim Feinbrennen in Tiegeln benutzt man solche aus Graphit oder Eisen, die in einen Windofen eingesetzt werden. Das Verfahren wird hauptsächlich auf sehr edelmetallreiche Produkte, Ag-Au-Könige und -Barren mit Cu-Gehalt, wie sie beim Verschmelzen von Münzmetallen fallen, angewendet, zieht man nicht vor, sie einzutränken.

Die Verunreinigungen (Cu, Pb, Bi) werden durch Zugabe von Salpeter, Soda und Pottasche oxydiert. Zur Entfernung der letzten Spuren setzt man wohl auch (Verfahren von Rössler) Silbersulfat zu. Ein Umherspritzen von Silber während des Einrührens wird durch Bedecken des Bades mit Sand oder Glas verhindert.

#### Arbeiterschutz.

Infolge der nicht unerheblichen Verdampfung von Blei während der Treibearbeiten ist es unbedingt notwendig, die dabei beschäftigten Arbeiter gegen die auftretenden Dämpfe zu schützen. Dies geschieht, abgesehen von gutem Zug, unter dem die Treiböfen stehen müssen, durch Anbringen von Hauben an den Arbeitstüren, welche die austretenden Gase in die Luft außerhalb des Gebäudes oder besser in die Kanäle absaugen. Trotzdem läßt es sich kaum vermeiden, daß die Leute ab und zu etwas Bleidampf schlucken, und da alle Vorschriften über das Tragen von Respiratoren u. dgl. meist deshalb illusorisch sind, weil sie nur in Anwesenheit der Aufsichtsorgane befolgt werden, so empfiehlt es sich,

nur die auf Grund häufiger, eingehender Untersuchung als widerstandsfähig erkannten Arbeiter bei dieser Arbeit zu belassen; außerdem müssen sie die Möglichkeit haben, täglich zu baden, müssen zu peinlicher Mundpflege angehalten werden und besondere Arbeitskleidung erhalten; auch die kostenlose Verabfolgung von Milch und Speck ist zweckmäßig.

Der Verdampfungsverlust an Silber ist im allgemeinen nicht so groß, wie man gewöhnlich annimmt; er beläuft sich im Durchschnitt auf ca. 0,5% des Vorlaufes und ist bei armem Blei größer als bei reichem, da dessen Silberinhalt länger den die Verluste bedingenden Einflüssen (hohe Temperatur unter Aufblasen von Wind bzw. rascher Erneuerung der Dampfphase, Verdampfung von Pb und PbO) ausgesetzt ist.

Die Verdampfung von Gold ist bei Innehaltung der angegebenen Temperaturen minimal.

Die Verdampfung von Blei wird zu 3 bis 8% angegeben, ist jedoch wahrscheinlich eher niedriger als höher; allerdings findet infolge der zum Teil wiederholten Repetition des vorgelaufenen Bleies eine starke Steigerung statt, wenn man bis zum fertigen Weichblei rechnet, und man kann dann auf Zahlen zwischen 20 und 30% kommen. Jedenfalls ist eine gute Kondensationsanlage durchaus zweckmäßig.

#### Die Edelmetallrechnung.

Von größter Wichtigkeit ist es, sich nach beendetem Treiben darüber klar zu werden, wieviel von dem eingesetzten Edelmetall vom Herd und den Zwischenprodukten aufgenommen wurde. Dazu ist eine gewissenhafte Verwiegung und Bemusterung sämtlicher ein- und ausgehenden Produkte erforderlich; die Differenz muß dann, soweit sie nicht verdampft ist, im Herd zu finden sein bzw. im Mauerwerk des (deutschen) Ofens; um sich von der vom Mauerwerk aufgenommenen Menge ein Bild zu machen, kann man nach Entfernung des Herdes und evtl. vorhandener Bleischwarten auf der Sohle diese an einigen Stellen anbohren und die Muster untersuchen. Ist die aufgenommene Menge groß, so muß die oberste Steinlage entfernt und erneuert werden. Bestehen trotz Berücksichtigung dieser Mengen noch erhebliche Differenzen, so hat man sein Augenmerk auf die Möglichkeit von Diebstählen zu richten. Solche werden naturgemäß mehr beim Reichtreiben und Feinbrennen als beim Armtreiben ausgeführt und die Gefahr ist am größten beim Ausschöpfen. Bei dieser Arbeit und schon einige Zeit vorher muß daher eine Vertrauensperson (Betriebsassistent oder Obermeister) ständig zugegen sein. Das ausgeschöpfte Bleileder, Blick- und Feinsilber muß von dieser persönlich verwogen und in ein diebessicheres Gewölbe eingeschlossen werden.

Bei einiger Übung ist es ohne weiteres möglich, im voraus zu berechnen, welche Edelmetallmenge zur Verwiegung gelangen muß, da die vom Herd und evtl. Mauerwerk aufgenommenen Quantitäten ziemlich gleichmäßig sind und nach der Anzahl der Treiben berechnet werden können. Jedenfalls muß der Betriebsleiter die volle Verantwortung für die ihm anvertrauten Werte tragen und darf nicht erst am Ende des Jahres zu der Erkenntnis gelangen, daß er laufend bestohlen wurde.

### Die Verarbeitung der Kupfer-Elektrolyschlämme.

Wo Blei oder Glätte für die prinzipiell anzuwendende Eintränkarbeit nicht zur Verfügung steht, wie in den meisten elektrolytischen Kupferraffinerien der Vereinigten Staaten, ist man gezwungen, die Schlämme für sich auf Guldisch zu verschmelzen. Dies geschieht nach möglichst weitgehender Entfernung des darin enthaltenen und unter Umständen recht hohe Beträge erreichenden Kupfers, da dieses bei der nachfolgenden Scheidung nur stört. Auch dort, wo die Schlämme eingetränkt werden, wie meist in Deutschland, empfiehlt sich eine vorhergehende Entfernung von Kupfer.

Da das Kupfer in metallischer Form vorhanden ist, muß dem Lösungsmittel (verdünnte Schwefelsäure) entweder, wie früher, ein Oxydationsmittel (Salpeter) zugesetzt werden (s. S. 331), oder man führt das Kupfer vor der Laugung durch oxydierendes oder sulfatisierendes Rösten in lösliche Form über. Diese Methode ist wegen der vielen Nachteile des Salpeterzusatzes (giftige Dämpfe, lange Laugedauer, geringe Haltbarkeit der Gefäße, lästige Anhäufung der Alkali-Salze in der Elektrolyse) heute allein noch in Anwendung. Man verwendet dazu einen kleinen Flammofen, auf dessen Herd der Schlamm direkt noch feucht gepumpt wird; oder er nimmt eine Anzahl eiserner Pfannen auf, die mit dem Schlamm gefüllt werden. Ein vorhergehendes Auswaschen ist nicht nötig, da die anhaftende Lauge die Sulfatisierung begünstigt, dagegen setzt man unter Umständen noch konzentrierte Schwefelsäure zu. Die erforderliche Temperatur ist je nach der Natur des Schlammes sehr verschieden (zwischen  $105^{\circ}$  und  $500^{\circ}$ ) und muß empirisch ermittelt werden; bei Anwendung der höheren Temperaturen findet leicht auch Sulfatisierung des Silbers statt, das dann ebenfalls in Lösung geht; man ist dann gezwungen, zu dessen Wiederausfällung bei der Laugung etwas rohen, met. Kupfer enthaltenden Schlamm zuzusetzen. Die Laugung selbst erfolgt mittels verdünnter Schwefelsäure in mechanisch betriebenen Rührbehältern mit Bleiauskleidung oder in Pachucaturmen (s. S. 32) unter gleichzeitiger Erhitzung mittels Dampf. Es folgt Auswaschen durch Dekantation (s. S. 34) und Filtrieren; die Waschwässer gehen in die Laugung zurück. Soll der Schlamm, etwa zum Zwecke des Versandes an eine Bleihütte, getrocknet werden, so kann auf Filtration verzichtet werden und man pumpt nach dem Eindicken direkt in den zum Trocknen dienenden Flammofen; hier wird unter Zusatz von Soda auf dunkle Rotglut erhitzt, wobei ein Teil des Se entweicht.

Zum Verschmelzen des bis auf 1 bis 3% entkupferten und getrockneten Schlammes dienen kleine, ölgefeuerte, mit Magnesit- oder Chromziegeln ausgemauerte Flamm- oder Treiböfen. Dabei sollen die Verunreinigungen in eine dünnflüssige Schlacke oder einen Abzug übergeführt werden, was man je nach deren Natur und Menge durch Zuschlag von Kieselsäure, Kalk, calc. Soda, Natriumbisulfat oder dergleichen erreicht; durch gelegentliches Einrühren von etwas Kohle gelingt es, diese Schlacken verhältnismäßig arm zu machen (17 bis 137 g/t Au, 0,4 bis 1,7% Ag). Gearbeitet wird mit Nachsetzen unter Aufblasen von Luft und häufigem Abstechen der Schlacke und Abzüge. Hauptsache ist ein möglichst rasches Ausbringen der Edelmetalle; daher eignen sich kleine Öfen mit rundem Querschnitt, die weniger Metall aufsaugen und  $5\frac{1}{2}$  bis 7,2 t in

48 bis 60 Stunden durchsetzen, besser als große Öfen mit einem Durchsatz von 11 bis 13,5 t in 90 bis 120 Stunden.

Direkt anschließend an das Raffinationsschmelzen wird fein getrieben unter Zusatz von Salpeter oder einem Gemisch von Salpeter und Soda. Die hierbei fallenden Schlacken sind sehr reich und wandern daher nach dem Auslaugen des Salzüberschusses in den Betrieb zurück. Die übrigen, neben den Edelmetallen in der Hauptsache Pb, Sb, As und Cu enthaltenden Schlacken werden an Kupfer- oder Bleihütten verkauft und wandern hier in die Stein-, Blei- oder eine besondere Reicharbeit.

Bei gleichzeitig hohem Cu- und Se- bzw. Te-Gehalt der Schlämme bildet sich ein Stein oder eine Speise, beides wegen ihres hohen Edelmetallgehaltes besonders unangenehme Zwischenprodukte; man zieht sie, soweit die direkte Oxydation im Ofen mit Salpeter nicht möglich ist, gesondert ab, mahlt, röstet, entfernt Cu durch Laugen mit Schwefelsäure und gibt den Laugerückstand in den Ofen zurück. (Derartige Zwischenprodukte können sich auch bei der Eintränkarbeit bilden.)

## II. Laugeverfahren (lixiviation-processes).

Sie spielen, wie bereits oben (S. 73) gesagt, nur dann eine Rolle, wenn der trockene Weg nicht anwendbar ist, sei es, daß die Brennstoffkosten zu hoch sind oder der Transport zur nächsten Bleihütte zu weit usw. Die beiden wichtigsten Verfahren sind dann das der Amalgamation, evtl. nach vorhergegangener chlorierender Röstung, und das der Cyanlaugung, welches heute mehr und mehr in den Vordergrund tritt, nachdem die Amalgamation jahrhundertlang die Hauptmenge des Silbers in den brennstoffarmen Gegenden Mexikos, Südamerikas und gewisser Teile Nordamerikas geliefert hat. Daneben besitzen andere Verfahren, so die Laugung mit Thiosulfat oder mit Wasser nach sulfatisierender Röstung (Ziervogelprozeß), untergeordnete Wichtigkeit bzw. sind von mehr lokaler Bedeutung. Bei all diesen Verfahren muß im Vergleich zu denen der Goldlaugung im Auge behalten werden, daß der Wert des Silbers nur ungefähr den 30 Teil von dem des Goldes beträgt, und daß daher ein Silbererz unter sonst gleichen Verhältnissen mindestens 30mal soviel Metall wie ein Golzerz enthalten muß, um noch laugewürdig zu sein (0,1 bis 0,2% gilt als untere Grenze); es handelt sich also hier um die Behandlung bedeutend reicherer Erze als dort, in denen zudem das Metall in der Regel nicht gediegen, sondern meist als Sulfid, Sulfosalz oder Kerat (Chlorid, Bromid, Jodid) vorhanden ist. Es ist aus diesem Grunde auch nicht möglich, die Verhältnisse der Goldlaugung oder -amalgamation immer ohne weiteres auf die der Silberlaugung oder -amalgamation anzuwenden.

### A. DIE AMALGAMATION.

1557 von Bartholomé de Medina, einem Grubenbesitzer in Pachuca, erfinden, bald darauf in Mexiko, 1561 in Peru eingeführt.

Das Verfahren bezweckt die Überführung des Silbers in eine Ag-Hg-Legierung (Silberamalgam) bzw. die Auflösung des Silbers in Quecksilber und daran anschließend die Zerlegung des Amal-

gams in der Hitze in dampfförmiges Quecksilber, das aufgefangan und wieder verwandt wird, und zurückbleibendes Silber, das man umschmilzt und raffiniert.

Daß auch bei der Amalgamation von Silbererzen deren Aufschließung durch Zerkleinerung erfolgen muß (vgl. S. 14), braucht kaum betont zu werden; sie findet auch hier fast stets unter Zusatz von Wasser statt, und zwar nicht nur vor der Behandlung mit Quecksilber, sondern die zur Vermischung mit diesem Metall dienenden Apparate bewirken außerdem meist noch eine weitgehende weitere Ausmahlung des vorzerkleinerten Gutes. Zur Vorzerkleinerung dienen Steinbrecher und Pochwerke, Walzenmühlen oder Kollergänge, für die Feinerzerkleinerung, abgesehen von den Amalgamiereinrichtungen selbst, in manchen Fällen noch die alte Arrastra (vgl. S. 51) sowie schnell laufende Mühlen, wie die chilenische, Bryan- und Huntingtonmühle. Meist benutzt man jedoch heute langsam laufende Mahleinrichtungen vom Typus der Rohr- oder Kugelmühle (s. Fig. 15 u. 16, S. 28).

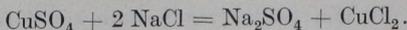
Wie bereits S. 66 ff. ausgeführt, werden met. Silber und  $\text{AgCl}$  (sowie  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgJ}$ ) von Quecksilber leicht gelöst bzw. zersetzt, letzteres unter Bildung von  $\text{HgCl}_2$ ; wesentlich langsamer löst sich  $\text{Ag}_2\text{S}$ , wobei  $\text{Ag}$  frei bzw. amalgamiert wird und der  $\text{S}$  mit  $\text{Hg}$  die Verbindung  $\text{HgS}$  erzeugt; nicht angegriffen werden Sulfosalze. Man kann also direkt amalgamieren: alle Erze, die Silber gediegen oder als Kerat enthalten („free milling ores“), außerdem  $\text{Ag}_2\text{S}$  in geringen Mengen. Alle übrigen Erze, also besonders solche, in denen  $\text{Ag}_2\text{S}$  in größerer Menge, oder Sulfosalze bzw. Arsenide oder Antimonide, oder bei denen das Silber in Schwermetallsulfiden äußerst fein verteilt (vererzt) vorhanden ist, müssen einer Vorbehandlung unterzogen werden, durch welche das Silber aufgeschlossen, d. h. in leicht amalgamierbare Form (Metall oder Chlorid) übergeführt wird. Dies geschieht entweder durch Behandlung mit Lösungen der Chloride von Schwermetallen oder durch chlorierende Röstung (vgl. später). Zugleich mit dem Silber wird das Gold amalgamiert, nicht jedoch das Platin, das sich normalerweise mit  $\text{Hg}$  nicht legiert.

Es erscheint ohne weiteres klar, daß ein Verfahren nach Art der Plattenamalgamation (s. S. 12 ff.) nur ganz ungenügende Resultate liefern kann, da infolge des höheren Metallgehaltes und des im Vergleich zu Gold niedrigeren spez. Gewichtes des Silbers die auch bei wesentlich verlängerten Platten zur Verfügung stehende Zeit nicht ausreicht, um vollständige Aufnahme des Silbers herbeizuführen. Man ist daher gezwungen (wenn es sich nicht um silberhaltige Golderze handelt), Verfahren anzuwenden, die eine innige Vermischung von Erz und Quecksilber während längerer Zeit gewährleisten. Hierdurch findet schon eine wesentliche Verteuerung des Verfahrens gegenüber der Behandlung von Golderzen statt.

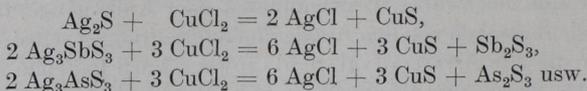
Da außerdem Erze, die nur met. Silber und (oder) Kerate enthalten, selten und meist noch Schwefel- oder Arsen- und Antimonverbindungen damit vergesellschaftet sind, so trat auch in der Blütezeit der Silberamalgamation die Behandlung der Erze mit Quecksilber allein bzw. ohne Vorbehandlung gegenüber anderen Methoden stark zurück.

Von Chloridlösungen zum Zwecke der Chlorierung des Silbers auf nassem Wege kommen hauptsächlich die des Kupfers ( $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuCl}$ ) und Eisens ( $\text{FeCl}_3$  und  $\text{FeCl}_2$ ) in Betracht; am wirksamsten ist  $\text{CuCl}$ .

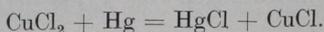
Kupferchlorid,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : Herstellung durch Einwirkung von Kochsalz auf Kupfersulfat (in unreinem Zustande in Südamerika „Magistral“ genannt) nach der Gleichung:



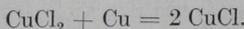
$\text{CuCl}_2$  ist in Wasser sehr leicht löslich. Seine Einwirkung auf Sulfide und Sulfosalze des Silbers erfolgt nach folgenden Gleichungen:



Durch Metalle wird es zu  $\text{CuCl}$  reduziert, z. B.:

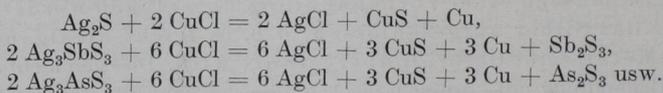


Kupferchlorür,  $\text{CuCl}$ : Herstellung aus  $\text{CuCl}_2$  durch Einwirkung von met. Cu (oder anderen Metallen):



$\text{CuCl}$  ist in Wasser unlöslich, in Chloridlösungen, vor allem in der Hitze, verhältnismäßig leicht löslich, so z. B. in einer heißen wässrigen Lösung von  $\text{NaCl}$ . In feuchtem Zustande findet unter Einfluß des Lichtes teilweise Hydrolyse statt unter Bildung von bas. Chlorid (Oxychlorid),  $\text{HCl}$  und  $\text{CuCl}_2$ . Durch  $\text{Hg}$  findet Zerlegung nicht statt (Weiteres s. S. 336).

Reaktionen:



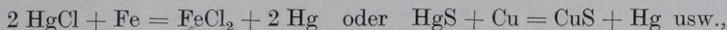
Bei diesen Verfahren der Amalgamation mit gleichzeitiger Chlorierung mittels  $\text{Cu-Cl}$ -Verbindungen arbeitet man zum Zwecke der Lösung des angewandten oder erzeugten  $\text{CuCl}$  mit Kochsalzüberschuß und, wo die Verhältnisse es gestatten, mit Erhitzung.

Die Wirkung des  $\text{FeCl}_3$  bzw.  $\text{FeCl}_2$  ist der der Kupfersalze analog, doch erfordert  $\text{FeCl}_2$  zu seiner Lösung weder Erhitzung noch Überschuß an Kochsalz.

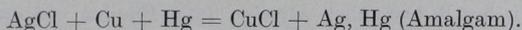
Die chlorierende Röstung ist nur möglich bei Anwesenheit von Sulfiden der Schwermetalle (vor allem des Eisens), deren Silbergehalt hierbei für die Amalgamation zugänglich gemacht wird, oder von freier Kieselsäure; Arsen und Antimon werden dabei verflüchtigt, und da in bezug auf die Rolle der Verunreinigungen bei der Amalgamation auch hier das im Kapitel Gold Gesagte gilt, so wird man die chlorierende Röstung mit Vorliebe bei solchen Erzen vorausschicken, die größere Mengen an Schwermetallsulfiden oder As- bzw. Sb-Verbindungen enthalten.

Bei Zerlegung von  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  durch  $\text{Hg}$  entstehende Quecksilberverbindungen bewirken Verluste an diesem Metall, die sich jedoch leicht vermeiden lassen, wenn gleichzeitig solche Metalle vorhanden sind, die eine größere Affinität zu Chlor und Schwefel besitzen (z. B. Eisen, Kupfer); diese

werden entweder besonders zugesetzt oder der Apparatur entnommen, deren in-  
folgedessen besonders rasch zerstörte Teile leicht ersetzbar sein müssen. Zum  
Teil entsteht auch Cu nach den auf vor. S. angegebenen Reaktionen mit CuCl.  
Bereits gebildetes HgCl und HgS wird zerlegt nach den Gleichungen:



oder es kommt gar nicht zur Bildung dieser Verbindungen:



Die sich hierbei bildenden löslichen Cl-Verbindungen wirken natürlich gleich-  
zeitig zersetzend auf Ag-S-Verbindungen nach den oben mitgeteilten Reak-  
tionen, so daß unter Umständen ein besonderer Zusatz solcher Chloride nicht  
mehr erforderlich ist.

Das Ausbringen an Silber ist bei der Amalgamation im allgemeinen ge-  
ringer als bei den nassen Verfahren.

#### Praktische Ausführung.

Selbstverständlich kommen auch hier alle möglichen Kombinationen vor, so  
z. B. Plattenamalgamation mit anschließender Klassierung der Trübe, Ver-  
arbeitung der Schlämme nach einem der folgenden Amalgamationsverfahren  
unter Benutzung von Reagentien und verbleiendes Verschmelzen der Konzen-  
trate. Oder man röstet die als Konzentrat herausgewaschenen Sulfide und Sulfo-  
salze chlorierend und laugt den Schlamm mit KCN-Lösung. Auch direkte  
Amalgamation in einer Rohrmühle unter Zusatz einer Cyanlösung kommt vor  
(z. B. für die sehr reichen Erze des Cobaltdistriktes) usw., doch handelt es sich  
hierbei um für einen besonderen Zweck zugeschnittene Arbeitsmethoden, deren  
ausführliche Behandlung hier zu weit führen würde. Abgesehen davon unter-  
scheidet man also die zwei Hauptmethoden der Amalgamation mit  
gleichzeitiger Chlorierung durch Reagentien und der Amalgama-  
tion nach vorausgehender chlorierender Röstung.

Von der großen Anzahl der hierhergehörenden und im Laufe der Jahre an-  
gewandten Methoden seien die wichtigsten im folgenden zusammengestellt;  
ihre Anwendung ist und war häufig auf rein lokale Zufälligkeiten zurückzu-  
führen.

#### 1. Amalgamation unter gleichzeitiger Benutzung von chlorieren- den Reagentien.

Auf metallisches Silber und Kerate enthaltende Erze mit geringem Gehalt an  
Sulfiden (besonders der Schwermetalle) und Sulfosalzen angewandt.

##### a) Patioprozeß oder mexikanische Haufenamalgamation.

Ältestes Verfahren, bis vor kurzem noch in Mexiko in Benutzung (vielleicht an  
manchen Stellen noch heute): In der Arrastra (vgl. S. 51) fein gemahlenes, kiese-  
liges Erz wird in breiigem Zustand in flachen Kuchen auf einem gepflasterten Platz  
(span. patio) ausgebreitet, Kochsalz und Magistral (unreines CuSO<sub>4</sub>) als Reagen-  
tien zugesetzt, dann Quecksilber; die Mischung erfolgt durch Hindurchtreiben von  
Maultiergespannen, deren Hufeisen gleichzeitig als Metall zur Zerlegung der ent-  
stehenden Quecksilberverbindungen dienen.

Gesamtdauer 2 bis 6 Wochen. Amalgam aus dem Endprodukt schließlich herausgewaschen. Silberausbringen: 70 (bis 80)%; Quecksilberverlust: 1 bis 2 kg je Kilogramm Silber.

b) Cazo- oder Caldronprozeß, heiße Kesselamalgamation.

1609 von dem Mönch Alonzo Barba in Chile erfunden, heute wohl überall abgeschafft.

Verwendung kupferner, mit Heizung versehener Rührapparate (span. cazo);  $\text{HgCl}$  durch Cu der Rührpfannen zersetzt unter Bildung von  $\text{CuCl}_2$  bzw.  $\text{CuCl}$ , die als Chlorierungsmittel dienen; zur Lösung von  $\text{CuCl}$  wird  $\text{NaCl}$ -Lösung zugefügt und zum Sieden erhitzt. Aus dem Produkt wäscht man das Amalgam naßmechanisch heraus. Silberausbringen bei Abwesenheit von S-Ag-Verbindungen: bis zu 90%; Quecksilberverlust: bis 2 kg je Kilogramm Silber.

c) Kröhnkeprozeß.

1860 durch den deutschen Konsul Kröhnke in Copiapo, Chile, eingeführt. Verwendung rotierender Fässer, Heizung durch Einleiten von Dampf. Als Chlorierungsmittel dient eine heiße, besonders zubereitete Lösung von  $\text{CuCl}$  in  $\text{NaCl}$ -Lösung, als Metall Zink- oder Bleiamalgam (mit angeblich galvanischer Wirkung). Ag-Amalgam schließlich herausgewaschen. Silberausbringen bis 93%.

Hohe Anlagekosten, billiger Betrieb, gutes Ausbringen, heute jedoch durch Cyanlaugung verdrängt.

d) Washoe prozeß oder nasse Pfannenamalgamation (pan amalgamation).

Name von dem silberreichen Washoedistrikt in Nevada, in dem der berühmte Erzgang Comstock Lode auftritt. Verfahren zum Teil heute noch in Anwendung.

Die Erze, welche Blei und Ton nicht enthalten dürfen, werden im Brecher und Pochwerk unter starkem Wasserzusatz auf 0,1 bis 0,5 mm vorzerkleinert; hinter dem Pochwerk sind häufig amalgamierte Kupferplatten eingefügt. Daran schließen sich Absitzbehälter

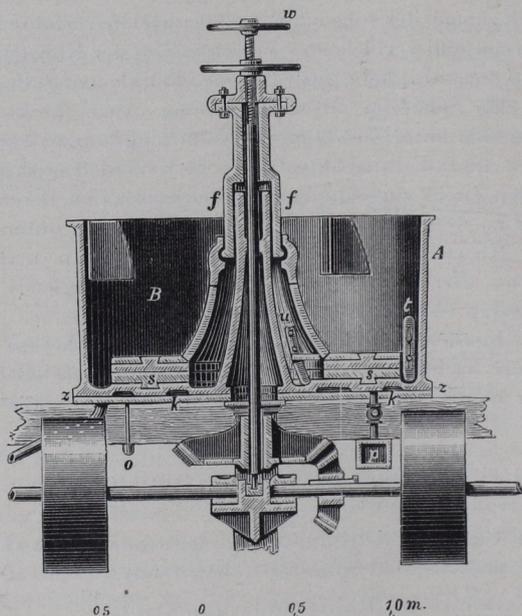


Fig. 61. Gußeiserne Amalgamierpfanne („Horn-Pfanne“). (Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.)

zur Abscheidung des Wasserüberschusses; von da gelangt der Schlamm in runde eiserne Amalgamierpfannen (pans, Fig. 61) oder solche aus Holz, mit auswechselbaren Eisenplatten (dies, s) belegt (0,60 bis 0,76 m hoch,

1,20 bis 1,70 m Durchmesser, Fassung 400 bis 2000 kg); sie besitzen einen heb- und senkbaren, um eine Vertikalachse rotierenden Läufer (spider) mit auswechselbaren Eisenschuhen (shoes), mittels deren eine innige Durchknetung des Schlammes mit zugesetztem Hg (10%) erfolgt. Kupfersulfat und Kochsalz werden nur nach Bedarf, d. h. bei Gegenwart von Sulfosalz, zugesetzt. Als Metall wirkt das Eisen der Pfannen und Läuferschuhe. Erhitzung durch Einleiten von Dampf (bei *o*) in unter dem Pfannenboden liegende Kanäle (*k*).

Die Trennung von Amalgam und Rückständen erfolgt nach Verrühren mit genügend Wasser in einer zweiten größeren, mit Rührwerk versehenen Pfanne (settler) durch Absitzenlassen des Amalgams; das Rühren bewirkt hierbei gleichzeitig eine Vereinigung der Amalgamkörnchen. Verlust an Hg: 0,5 bis 1,50% des Erzes. Silberausbringen: 70 bis 80%.

e) Bossprozeß (M. P. Boss, Kalifornien).

Verbesserung des vorigen durch Verwendung einer Reihe (bis zu 10) hintereinander angeordneter Pfannen mit kontinuierlichem Betrieb. Ist durch anderweitige Verbesserungen, bei denen dasselbe in einfacherer Weise erreicht wird, überholt.

## 2. Amalgamation nach vorhergegangener chlorierender Röstung.

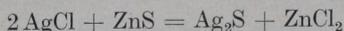
Anzuwenden auf Erze mit nennenswertem Gehalt an As oder Sb sowie an Sulfiden der Schwermetalle; PbS soll nicht über 5% bis höchstens 10% vorhanden sein.

### Die chlorierende Röstung (chloridizing roasting).

Sie besteht, soweit es sich um Sulfiderze handelt, in einer sulfatisierenden Röstung in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalichlorides (meist NaCl). Dabei werden zunächst die Schwermetallsulfide teils in Sulfate, teils in Oxyde unter Entwicklung von SO<sub>2</sub> übergeführt; dieses verbindet sich in Berührung mit Metalloxyden (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO) mit überschüssigem Luftsauerstoff zu SO<sub>3</sub> (außerdem entsteht SO<sub>3</sub> bei Zersetzung von Sulfaten, in der Hauptsache von FeSO<sub>4</sub>, jedoch erst bei Temperaturen über ca. 500°). Das zugesetzte Chlorierungsmittel reagiert wahrscheinlich teils mit Sulfaten des Fe, (Cu), Ag usw. direkt (nach der Hauptgleichung  $Me^{\text{II}}\text{SO}_4 + 2 \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + Me^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ), teils wird es durch SO<sub>3</sub> zerlegt unter Freiwerden von Chlorgas, das mit Metalloxyden, metallischem Silber und einigen Sulfiden und Arseniden Chloride bildet. Die verschiedenen Reaktionen überdecken sich gegenseitig bzw. laufen nebeneinander her und sind noch nicht vollkommen und einwandfrei aufgeklärt. Eine Verdampfung des zugesetzten Chlorierungsmittels kommt bei den angewandten Temperaturen nicht in Betracht, als Hauptchlorüberträger wirkt wahrscheinlich das nach obiger Gleichung gebildete FeCl<sub>3</sub> (siehe ausführlicher S. 359 ff.).

Ag<sub>2</sub>S zerfällt bereits bei schwacher Rotglut in Ag und S, der verbrennt (lediglich zum Zwecke der Überführung von Ag<sub>2</sub>S in amalgamierbaren Zustand würde also ein schwaches Erhitzen genügen — anders verhalten sich die Sulfosalze, vgl. S. 70). Das abgeschiedene Silber wird bei höherer Temperatur durch SO<sub>3</sub> sulfatisiert, Ag und Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch flüchtige Chloride der Schwermetalle und bei nachfolgender Behandlung mit Wasser durch gelöste Chloride chloriert.

Die gebildeten Chloride bzw. Chlorüre des Fe, Cu, Zn und Pb<sup>1)</sup> sind beim Erhitzen an der Luft bei höheren Temperaturen teils unzersetzt flüchtig und wirken ihrerseits selbst chlorierend, teils gehen sie in flüchtige Verbindungen über, teils zersetzen sie sich unter Abgabe von Chlor. PbCl<sub>2</sub> bildet sich nur bei ungenügendem Luftzutritt, während sonst sich nicht weiter veränderndes PbSO<sub>4</sub> entsteht. As und Sb entweichen als flüchtige Oxyde, Sulfide und Chloride. Schädlich ist ZnS, das beim Rösten zum Teil unverändert bleibt und mit AgCl nach der Gleichung



reagiert; es kann so unter Umständen ein bedeutender Silberverlust entstehen.

Chlorüre der Schwermetalle verhalten sich gegenüber Quecksilber neutral, desgleichen die Sulfate; soweit diese wasserlöslich sind, werden sie bei der anschließenden in Gegenwart von Wasser erfolgenden Amalgamierung durch einen Überschuß des Chlorierungsmittels chloriert und befinden sich dann als Chloride in Lösung; schädlich wirken dabei: CuSO<sub>4</sub> bzw. CuCl<sub>2</sub> infolge der Abscheidung von met. Cu in Berührung mit zugesetztem Eisen und Eisenteilen der Apparatur, die dabei selbst zerstört werden, während das ausgeschiedene Cu Quecksilber bindet; und PbCl<sub>2</sub>, das sich nur sehr unvollkommen in Wasser löst und durch Quecksilber zerlegt wird, so ebenfalls zu Verlusten an diesem kostbaren Material führend. Zur Entfernung löslicher Cu-Verbindungen kann man vor der Amalgamation das Röstgut waschen, oder der Prozeß ist so zu führen, daß CuCl<sub>2</sub> (samt As und Sb) verdampft oder sich zu Oxyd zersetzt; ferner ist die Bildung von PbCl<sub>2</sub> durch genügenden Luftzutritt zu vermeiden, so daß schließlich nur noch Oxyde neben dem am schwersten flüchtigen AgCl vorhanden sind. Andererseits ist eine zu hohe Temperatur und vor allem zu rasche Temperatursteigerung sehr schädlich, da sonst die Gefahr besteht, daß große Mengen AgCl bei der plötzlichen Verflüchtigung der anderen Bestandteile mitgerissen werden und verlorengehen. Da ferner Cu-S-Verbindungen durch Hg unter Bildung von HgS zerlegt werden, so ergeben sich folgende Forderungen für Ausführung des Prozesses: Niedrige Temperatur (350 bis 500°), die erst zum Schluß für kurze Zeit auf ca. 600° gesteigert wird; Anwesenheit von so viel S, als zum Freimachen des erforderlichen Chlors und zur Überführung von Cu in lösliche oder flüchtige Verbindungen erforderlich ist; Vermeidung eines großen Schwefelüberschusses, um eine Regelung der Temperatur innerhalb der genannten Grenzen durchführen zu können (und um Chlorierungsmittel zu sparen — vgl. weiter unten); ausreichender Luftzutritt.

Die Menge des Chlorierungsmittels muß empirisch festgestellt werden, da auch der Verteilungsgrad der zu chlorierenden Metalle sowie der Zerkleinerungsgrad und Schwefelgehalt eine Rolle spielen; sie richtet sich in der Hauptsache nach dem Gehalt an Cu (neben Ag) und schwankt zwischen 5 und 20% des Erzes<sup>2)</sup>. Bei Anwesenheit von Zinkblende und Bleiglanz empfiehlt es

<sup>1)</sup> FeCl<sub>3</sub>: Siedepunkt 280°; FeCl<sub>2</sub>: bildet an der Luft FeCl<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CuCl<sub>2</sub>: zerfällt von 250° an in CuCl, CuO und Cl<sub>2</sub>; CuCl: Siedep. 1000°, beginnt schon bei 340° zu sublimieren; PbCl<sub>2</sub>: Siedep. ca. 900°; ZnCl<sub>2</sub>: Siedep. 730°; As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Siedep. 707°; AsCl<sub>3</sub>: Siedep. 130°; As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: sublimiert bei Rotglut, desgleichen Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Siedep. ca. 990°; SbCl<sub>3</sub>: Siedep. 223°.

<sup>2)</sup> Im Interesse einer guten Verteilung soll 5% nicht unterschritten werden.

sich, das Chlorierungsmittel nicht von Anfang an zuzusetzen, da sonst infolge der langsamen Abröstung dieser Sulfide Chlor und flüchtige Chloride entweichen, ohne das in ihnen enthaltene Ag zu chlorieren. Ein Zuviel kann dadurch schädlich werden (abgesehen von der Unwirtschaftlichkeit), daß in konzentrierter Chloridlauge AgCl löslich ist; zur Sicherheit ist es daher stets notwendig, die sämtlichen Abwässer durch große mit Eisenschrott gefüllte Bassins zu leiten,

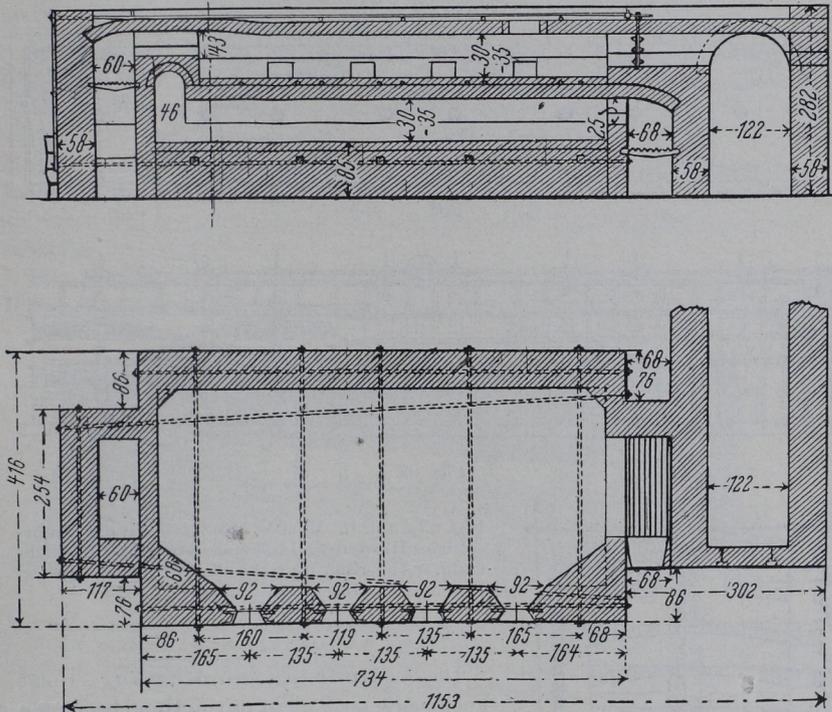


Fig. 62. Fortschauflungssofen der Santa Barbara Mg. Co. mit zwei gesondert heizbaren Herden zum chlorierenden Rösten von Silbererzen. (Aus Hofman, Hydrometallurgy of Silver.) Maße in cm.

in denen sich AgCl (bei Verdünnung) bzw. Zementsilber oder silberhaltiges Zementkupfer ausscheidet. Meist wird etwa gelöstes Silber schon vorher durch die Einwirkung von Kupfer oder Eisen (aus den Gefäßwänden oder während der Behandlung mit Wasser besonders zugesetzt) wieder ausgefällt.

Für die erforderliche Schwefelmenge gilt als Faustregel, daß sie zur Bildung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (bzw.  $\text{CaSO}_4$ ) ausreichen muß, sie richtet sich daher nach der Menge an zugesetztem Chlorierungsmittel und umgekehrt; daher frißt ein Zuviel an Schwefel nur unnötig Salz und muß auch aus diesem Grunde vorher entfernt werden.

Der notwendige Zerkleinerungsgrad richtet sich nach der Verteilung der Silberminerale in Gangart und Sulfiden und schwankt innerhalb weiter Grenzen; je feiner das Material, um so inniger die Mischung, um so besser und rascher erfolgt die Chlorierung und Amalgamation, um so größer sind aber auch die Verstäubungsverluste während der Röstung und beim Entleeren der Röstapparate. Daher empfiehlt es sich, die obere Grenze der noch zulässigen Korngröße empirisch zu ermitteln.

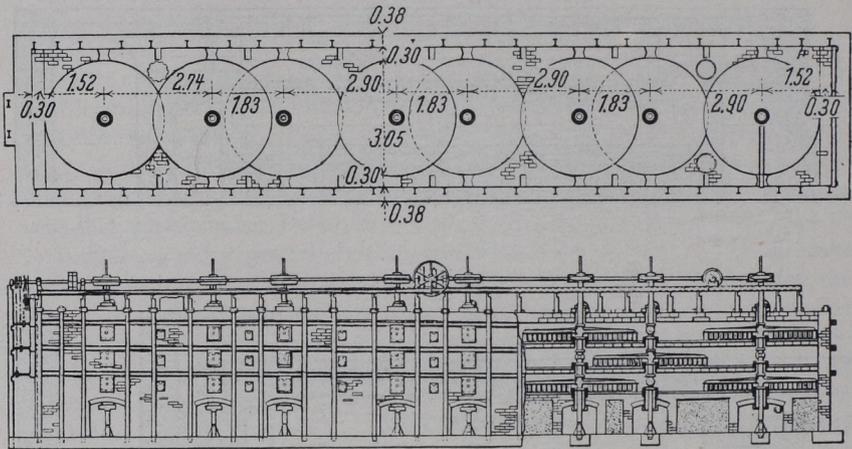


Fig. 63 a.

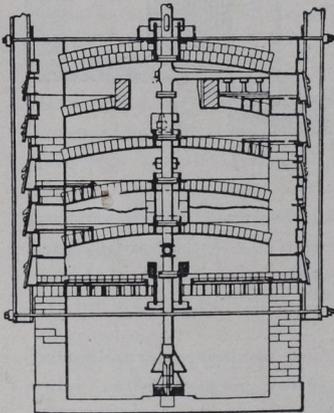


Fig. 63 b.

Fig. 63a und b. Merton-Röstofen mit drei rechteckigen Herden und mechanischer Krähleinrichtung. (Aus Eng. und Mg. Journ. Bd. 99, Jahrg. 1915, S. 181.) Maße in m.

Die Ausführung der Röstung erfolgt auch heute noch meist in von Hand bedienten Fortschaufungsöfen (Fig. 62), da es mit solchen noch am ehesten möglich ist, die geforderten Bedingungen innezuhalten und der Nachteil der teuren und beschwerlichen Handarbeit durch die Vorteile guter Chlorierung und geringen Silberverlustes reichlich aufgehoben wird.

Der zweierdige abgebildete Fortschaufungsöfen setzt in 24 Std. 10 t Erz mit einem Kohlenverbrauch von 6 bis 8% der Beschickung durch.

Die Arbeit im Fortschaufungsöfen erfolgt in der Weise, daß man das meist vor Einsatz mit der erforderlichen Menge an Chlorierungsmittel gemischte Erz zunächst langsam auf dunkle Rotglut bringt, bis Entzündung des abdestillierten Schwefels eintritt und die exothermen Reaktionen der Oxydation und

Chlorierung einsetzen („Anrösten“); man kann dann mit dem Feuer stark zurückgehen und hat (unter Umständen durch entsprechende Zuführung von Frischluft) dafür zu sorgen, daß eine übermäßige Erhitzung der Beschickung (auf über 500°) nicht erfolgt (Entschwefeln, Chlorieren); bei hohem Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials ist ein Teil des Schwefels vor Zusatz des Chlorierungsmittels abzurösten, da sonst die Temperatur trotz aller Vorsicht zu hoch steigt. Nimmt die Temperatur wieder ab, d. h. ist die Chlorierung beendet, wird das Feuer wieder verstärkt, und es findet nun eine kurze Erhöhung der Temperatur auf ca. 600° und darüber statt, um die noch vorhandenen flüchtigen Verbindungen zu verjagen.

Neben dem Fortschaufler benutzt man für gutartige Erze, d. h. solche, die nur wenig flüchtige Chloride erzeugen, ferner dort, wo die Arbeitskräfte sehr teuer sind, mechanische Öfen nach dem Typ der Öfen von MacDougall, Wedge usf. (vgl. Röstung von Kupfererzen, S. 198 ff.). Neuerdings wird der Mertonofen (Fig. 63 a u. b) mit drei schwach geneigten Herden besonders empfohlen; ja es soll sogar möglich sein, in ihm mit ebenso niedrigem Silberverlust zu rösten und mit geringeren Kosten ein gleichmäßigeres Röstgut als im Fortschaufler zu erzielen.

Ein besonders billig arbeitender Ofen ist der Drehtrommelofen von Howell & White (Fig. 64) mit kontinuierlichem Betrieb, der vor allem für

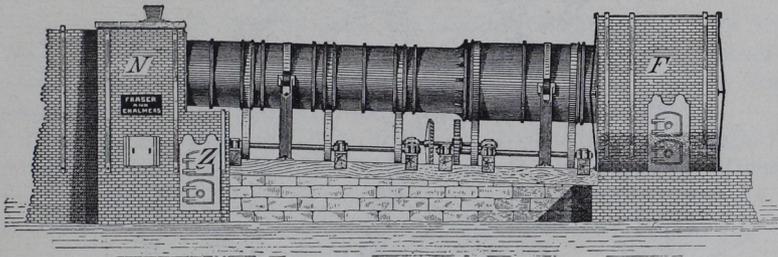


Fig. 64. Drehtrommelofen nach White und Howell. (Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.) Nur der weitere, an die Feuerung *F* anschließende Teil ist mit feuerfester Auskleidung versehen. *N* Beschickungs- und Fuchsende; *Z* Zusatzfeuerung zum Nachchlorieren des Flugstaubes.

„selbst brennende“ Erze, die sich also ohne Brennstoffaufwand rösten lassen, in Betracht kommt. Von Nachteil ist allerdings die allen Drehtrommelöfen anhaftende starke Flugstauberzeugung und Bildung von Ansätzen bei leicht sintender, also vor allem bleireicher, Beschickung, die durch den Zusatz von Kochsalz noch begünstigt wird.

Ofenmaße: 7,30 bis 8,20 m lang, 1,00 bis 1,50 m Durchmesser i. L.

Umdrehungszahl regulierbar,  $2\frac{1}{2}$  bis 3/Min.

Durchsatz je nach Umdrehungszahl und Neigung bis zu 30 t/24 Stunden.

Bedienung: 1 Mann an jedem Ende für je drei Öfen.

Der Silberverlust durch Verflüchtigung beträgt bei normalem Erz im Fortschaufler 4 bis 5%, in mechanischen Öfen bis 8%, bei hohem Gehalt an flüchtigen Verbindungen und solche bildenden Bestandteilen und bei unvorsichtiger Erhitzung kann er bis 18% und weit darüber steigen.

Nach Austragen des Röstgutes läßt man es noch 12 bis 30 Std. in Haufen liegen, wobei unter allmählicher Abkühlung durch die in den Zwischenräumen festgehaltenen chlorhaltigen Gase noch eine nachträgliche Weiterführung des Chlorierungsvorganges erfolgt („heap chlorination“); die Überführung des Silbers in das Chlorid erfolgt so im günstigsten Falle bis zu 96%.

#### Die Amalgamierung des Röstgutes.

Sie erfolgt genau nach denselben Richtlinien wie die von Roherzen, die metallisches Silber und Kerate enthalten. Bei Anwesenheit löslicher Unedel-

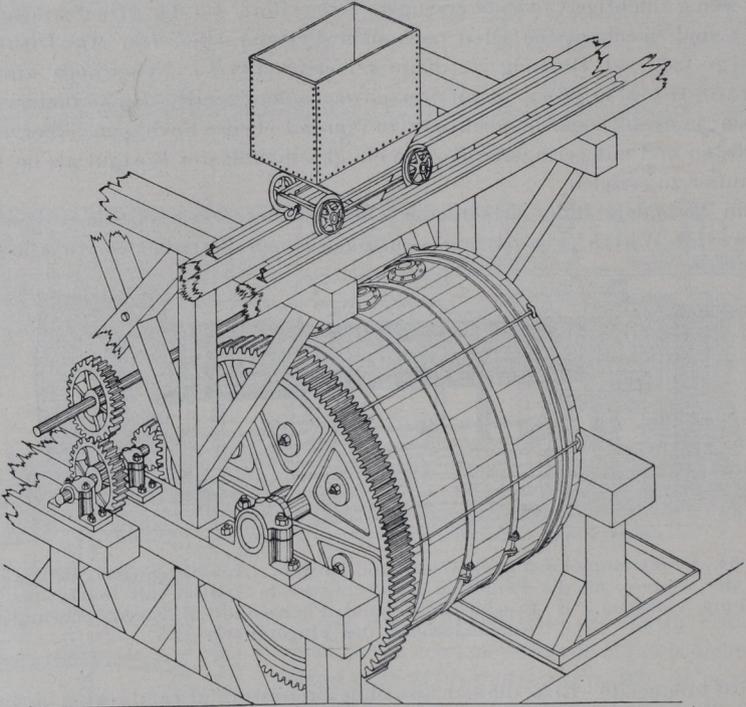


Fig. 65. Amalgamfaß in Holzkonstruktion. (Aus Borchers, Hüttenwesen.) Durchm. 1,68 m, Länge 1,80 m, der Länge nach von Boden zu Boden von Holzstäben durchzogen, um ein Zusammenballen der Massen zu verhindern. Fassungsvermögen: 3000 kg Erz (ohne Zuschläge).

metallverbindungen, die durch das zugesetzte Metall ausgefällt werden, also vor allem von  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuCl}$ , muß ein Auswaschen mit (am besten heißem) Wasser zu deren Entfernung vorhergehen.

Je nach der angewandten Apparatur unterscheidet man:

- a) Die Fässer- oder europäische Amalgamation (1790 durch Gellert in Halsbrücke eingeführt).

Verwendung rotierender, horizontal liegender Fässer (Fig. 65) aus Eisen oder Holz (1 bis 1,8 m lang, 0,9 bis 1,7 m Durchmesser, zu  $\frac{2}{3}$  mit 300 bis 3000 kg

Erz gefüllt); zur Zerlegung von  $\text{HgCl}$  dient metallisches Eisen, das als solches zugesetzt wird. Die innige Vermischung von Erztrübe und zugesetztem Quecksilber (ca. 30% des Erzes) erfolgt durch längeres Rotieren der Fässer. Der Betrieb ist diskontinuierlich. Silberausbringen: 90 bis 95%; Quecksilberverlust: 220 bis 450 g auf 1000 kg Erz.

b) Die Pfannenamalgamation, Reese-Riverprozeß (zuerst im Reese-Rivergebiet in Nevada eingeführt).

Das Verfahren arbeitet mit derselben Einrichtung wie der Washoeprozeß (s. d.), doch ist der Quecksilberverlust geringer (250 g je t Erz), das Silberausbringen höher (bis 97%); verläuft weit schneller als das vorige.

c) Die Tinaamalgamation, Francke-Tinaprozeß (durch den deutschen Konsul Francke in Bolivien eingeführt).

Das Verfahren ist beinahe identisch mit dem vorigen, verwendet jedoch Holzgefäße (span. tina) mit kupfernem Boden, in denen Läufer mit Kupferschuhen rotieren. Die Erhitzung erfolgt auch hier durch eingeleiteten Wasserdampf. Silberausbringen: 80 bis 90%; Quecksilberverlust: 17 bis 33% des Silbers.

#### Die Behandlung des Silberamalgams.

Sie unterscheidet sich in nichts von der des Goldamalgams (vgl. S. 18). Wegen der meist größeren Menge verwendet man zum Destillieren lieber liegende Retorten (1,20 bis 1,50 m lang, 0,30 bis 0,35 m Durchmesser, Wandstärke 4 cm) mit größerem Fassungsvermögen (bis 1 t), als Tiegel.

Das gewonnene Silber enthält noch 1 bis  $1\frac{1}{2}\%$  Hg und wird, wenn sehr rein, mit entsprechenden verschlackenden Zuschlägen direkt in Tiegeln eingeschmolzen, anderenfalls zunächst im Feinbrennofen raffiniert oder eingetränkt. Bei scheidewürdigem Goldgehalt erfolgt anschließend Scheidung (s. d.).

### B. DIE NASSEN PROZESSE.

Bei ihnen findet die Gewinnung des Silbers durch Überführung in wässrige Lösung und anschließende Ausfällung mit Hilfe geeigneter Fällmittel statt. Am wichtigsten ist heute der Cyanidprozeß (Laugen mit Cyankalilösung), während der Pateraprozeß (chlorierende Röstung und anschließendes Laugen mit einer wässrigen Lösung von Thio-sulfat) mit oder ohne den ergänzenden Russellprozeß nur noch selten und der gleichfalls hier behandelte Ziervogelprozeß bei Erscheinen dieses Buches wohl nirgends mehr ausgeführt wird; der Augustinprozeß sowie die Variante des Pateraprozesses nach Kiss haben niemals größere Bedeutung erlangt.

#### 1. Der Cyanidprozeß.

Die Cyanlaugung der Silbererze hat erst ihre heutige Bedeutung gewonnen, als man erkannte, daß eine wesentlich feinere Ausmahlung und bessere Durchlüftung als bei Golderzen erforderlich ist, um auch bei Sulfiden eine entsprechend weitgehende Extraktion zu erzielen. Als mit sinkendem Silberpreis gegen Ende des 19. Jahrhunderts, vor allem seit Abschaffung der

Silberwahrung in den Vereinigten Staaten 1893, an vielen Orten der neuen Welt die Rentabilität der Amalgamationsverfahren und später der Thiosulfatlaugerei in Frage gestellt wurde, ging man zunächst dazu über, die an Ort und Stelle weitgehend namechanisch aufbereiteten Erze nach Bleihuttenwerken zu transportieren, wo sie verschmolzen wurden. Aber auch dieses Verfahren wurde infolge des Steigens der Frachtsätze nach den oft in großer Entfernung liegenden Hütten bei weiter fallendem Silberpreis schließlich zu teuer, so daß wohl die Mehrzahl der Silbergruben ihren Betrieb hätte einstellen müssen, wäre nicht als Retter in der Not der Cyanidprozeß aufgetaucht, der wegen seiner verhältnis-mäßigen Billigkeit auch auf arme Erze angewandt werden kann und die bei der Verarbeitung von Golderzen bewährte Apparatur ohne weiteres übernehmen konnte. Auch die bisher nicht gewinnbaren Silbermengen in den zu Halde gegangenen Amalgamationsruckstanden konnten durch den Prozeß realisiert werden.

Er besteht in der Behandlung des fein zerkleinerten Gutes mit einer verdünnten Lösung von Cyankalium oder Cyannatrium (KCN oder NaCN) und ist anwendbar auf alle Erze und Produkte, die Silber als Metall, Chlorid oder Sulfid enthalten, außerdem nicht zu reich sind, da sonst die Extraktion ungenügend ist oder mehrmals wiederholt werden muß; am besten eignen sich quarzige Erze, sog. „Dürrerze“ mit 0,05 bis 0,1% Ag, doch lassen sich auch solche mit bis 0,03% Ag herab noch nutzbringend verarbeiten.

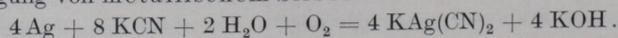
Vorteile: Große Billigkeit, hohes Ausbringen (bis zu 98%) und weitgehende Entarmung der Erze bis herab zu 0,005%. Die früher erforderliche weitgehende und daher kostspielige Aufbereitung der Erze zur Abscheidung der Kiese ist heute nach Einfuhung des „all slime“-Verfahrens nicht mehr notwendig.

Eine vorhergehende Amalgamation, wie häufig bei den Golderzen, findet aus den oben S. 113 genannten Gründen kaum statt.

Metallisches Silber löst sich in verdünnter KCN-Lösung nur in sehr fein verteilter Form, während größere Körner kaum angegriffen werden. AgCl löst sich ziemlich leicht, auch Ag<sub>2</sub>S bietet keine besonderen Schwierigkeiten bei sehr weitgehender Ausmahlung; allgemein ist zu berücksichtigen, daß Silber und dessen Verbindungen sich bedeutend schwerer lösen als Gold, ganz abgesehen davon, daß gleiche Mengen des Lösungsmittels schon mit Rücksicht auf das geringere Atomgewicht des Ag von diesem geringere Mengen lösen. In seltenen Fällen werden Ag<sub>2</sub>S-reiche Erze vor der Laugung chlorierend geröstet. Sulfosalze werden zwar ebenfalls angegriffen, doch geht nur ungefähr die Hälfte des Silberinhaltes in Lösung (der Chemismus ist noch sehr umstritten); außerdem ist das Verfahren auf Fahlerze, die häufigsten As- und Sb-Verbindungen, wegen des meist vorhandenen Kupfergehaltes kaum anzuwenden; man muß sich dann mit chlorierender Röstung und nachfolgender Amalgamation oder Behandlung mit Thiosulfat (vgl. später) helfen.

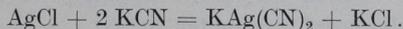
Die bei der Laugung in Betracht kommenden wichtigsten Reaktionen sind:

a) Laugung von metallischem Silber:



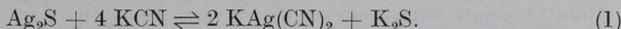
Auf 1 Mol Sauerstoff kommen 4 Mol Silber, 8 Mol KCN, d. h. auf 1 Gew.-Tl. O<sub>2</sub> 13,5 Gew.-Tle. Ag, 16,3 Gew.-Tle. KCN. Entsprechend der Berechnung auf S. 21 genügt also der Sauerstoffgehalt der zum Anfeuchten von 1 t Erz erforderlichen Wassermenge zum Lösen von  $4,5 \cdot 13,2 = \text{rd. } 59 \text{ g Ag}$ ; die entsprechende KCN-Konzentration bleibt mit 0,0144% gegenüber der dort für Au ermittelten theoretisch fast unverändert. Auf 1 Gew.-Tl. Ag kommen 1,23 Gew.-Tle. KCN, d. h. der Cyanverbrauch ist doppelt so hoch wie bei der Goldlaugung.

b) Laugung von Chlorsilber:

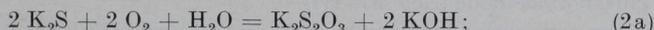


In diesem Falle ist Sauerstoff nicht erforderlich; der Verbrauch an KCN ist mit 1,2 Gew.-Tle. je Gew.-Tl. Ag dem des vorigen Falles gleich.

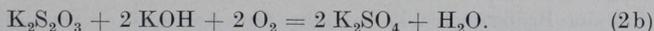
c) Laugung von Schwefelsilber:



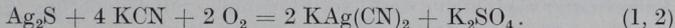
Die Reaktion ist umkehrbar und erreicht sehr bald ein Gleichgewicht; will man sie von links nach rechts vollständig verlaufen lassen, muß für ständige Entfernung von K<sub>2</sub>S gesorgt werden. Dies kann geschehen durch Einblasen von Luft oder Zusatz von Bleiacetat (CH<sub>3</sub> · CO · O)<sub>2</sub>Pb:



K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Kaliumthiosulfat, ist selbst ein Lösungsmittel für metallisches Silber und AgCl und wird außerdem durch weitere Sauerstoffzufuhr zerstört:

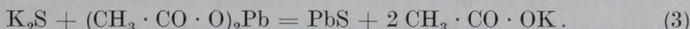


Faßt man die Gleichungen (1) und (2) zusammen, so erhält man:



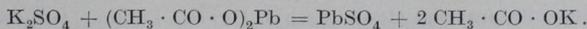
Auf 1 Mol Sauerstoff kommen 1 Mol Ag und 2 Mole KCN, d. h. auf 1 Gew.-Tl. O<sub>2</sub> 3,4 Gew.-Tle. Ag, 4 Gew.-Tle. KCN; der O<sub>2</sub>-Inhalt der zum Anfeuchten von 1 t Erz erforderlichen Wassermenge genügt nur zum Lösen von  $4,5 \cdot 3,4 = \text{rd. } 15 \text{ g Ag}$ ; die entsprechende KCN-Konzentration ist 0,0036%; auf 1 Gew.-Tl. Ag kommen wieder 1,2 Gew.-Tle. KCN.

Ein Zusatz von Bleiacetat wirkt nach der Gleichung:

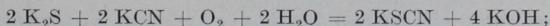


Das gebildete essigsäure Kali ist unschädlich; doch kann die Bildung von Bleianid zu KCN-Verlusten führen.

Auch K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird durch Bleiacetat gefällt:



Außerdem löst sich K<sub>2</sub>S in überschüssigem KCN in Gegenwart von Sauerstoff:



das gebildete KSCN (Rhodankalium) ist ebenfalls ein Lösungsmittel für Ag-Verbindungen.

Aus den Berechnungen über die zur Lösung erforderliche Sauerstoffmenge geht die Forderung einer besonders wirksamen Durchlüftung während der Laugung klar hervor, desgleichen der gegenüber der Lösung von Gold erhöhte Verbrauch an KCN, der durch Dissoziation und den CO<sub>2</sub>-Gehalt der eingeblasenen Luft noch gesteigert wird (s. S. 21 ff.). Wegen der Einwirkung eines Überschusses an KCN auf K<sub>2</sub>S unter Bildung des wirksamen KSCN ist

eine stärkere Laugenkonzentration zulässig und zweckmäßig, doch geht man aus wirtschaftlichen Gründen nicht über eine solche von 0,5% (meist 0,2 bis 0,3% und weniger), da sonst zu viele andere Metalle mit in Lösung gehen. Zur Bindung und damit Unschädlichmachung von  $\text{CO}_2$  sowie zur Zurückdrängung der KCN-Dissoziation dient auch hier ein Zusatz von Kalkmilch in geringer, empirisch festzulegender Menge.

Die Laugedauer beträgt für Sande 10 bis 25 Tage, für Schlämme 48 bis 96 Stunden. KCN-Verbrauch: 0,075 bis 0,2% des Erzes (bzw. die entsprechende Menge des meist verwandten NaCN).

Wegen der angewandten Apparatur vgl. „Gold“.

Die Ausfällung des Silbers und dessen Weiterverarbeitung bietet keinerlei Schwierigkeiten, und man kann auch hier mutatis mutandis das unter „Gold“ Gesagte ohne weiteres übertragen. Der Zinkverbrauch ist trotz der höheren Metallkonzentration der Laugen im allgemeinen nicht höher. Wegen der größeren Menge an Niederschlag verursacht die Verwendung von Fällkästen bzw. von Zinkspänen mehr Arbeit, weshalb man dieses Verfahren noch mehr als beim Gold nur in kleinen Betrieben anwendet, sonst ganz allgemein die Zinkstaubmethode nach Merrill.

Der gewonnene Niederschlag ist meist sehr rein (80 bis 90% Ag + Au) und kann dann nach dem Trocknen (im Muffelofen) mit wenig Flußmittel direkt umgeschmolzen werden; als solches dienen Salpeter, Borax und so viel Sand, daß eine Bisilicatschlacke entsteht. Zum Schmelzen benutzt man Tiegel, die in einem Windofen oder einem Faber du Faur-Kippofen (s. S. 92) stehen; vorteilhaft sind auch kleine drehbare Flammöfen mit Ölfuehrung, doch muß dann zur Vermeidung von Verstäubungsverlusten ein Pressen des Zementsilbers vorgehen. Natürlich sind auch elektrisch heizbare Öfen brauchbar. Das so gewonnene Produkt enthält  $\frac{950}{1000}$  bis  $\frac{1000}{1000}$  Ag + Au und muß bei genügendem Goldgehalt noch der Scheidung (s. d.) unterworfen werden. Nur für sehr arme Niederschläge kommt ein Verbleien mit Glätte im Schachtofen und anschließendes Treiben des gewonnenen Reichbleies in Betracht.

Ausbringen an Silber bei der Cyanlaugung: mindestens 90%, bei Erzen, die vorwiegend Silber als Metall oder Chlorid enthalten, bis zu 98%.

Als Beispiel einer ausgeführten Anlage vgl. beifolgenden Stamm-  
baum.

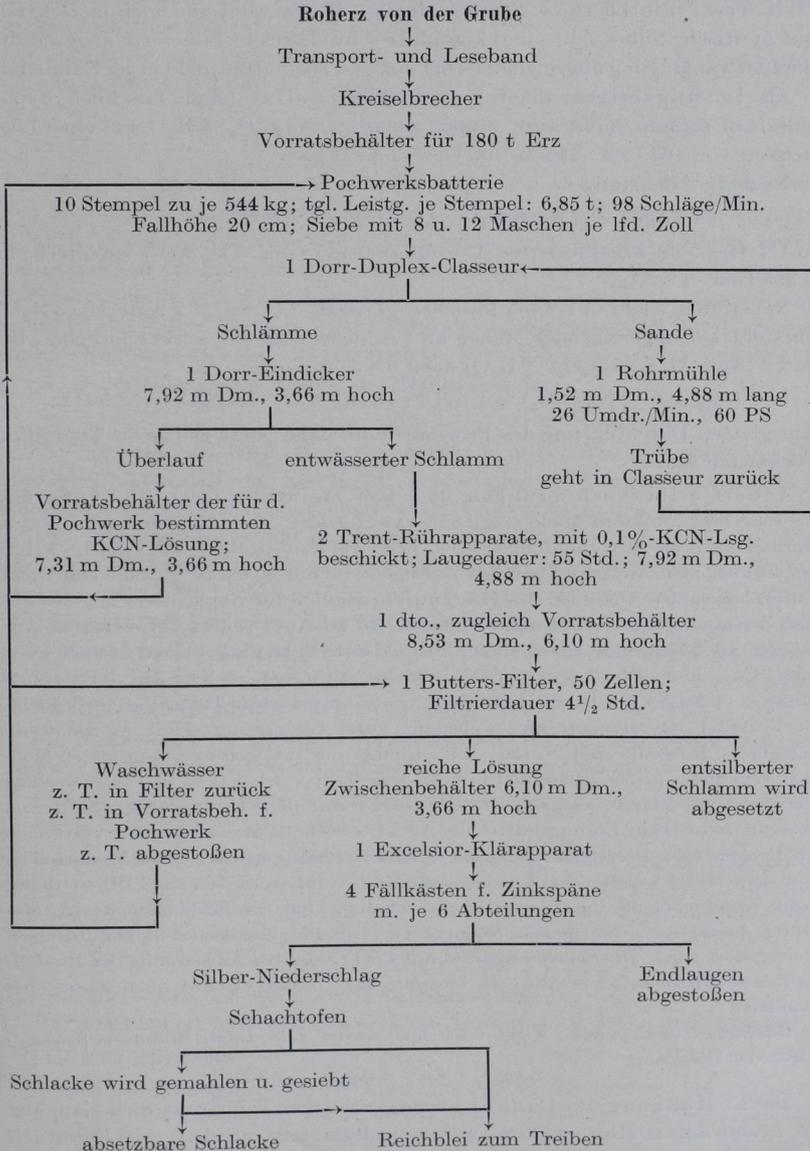
## 2. Die Thiosulfatprozesse (1848 durch J. Percy, London, vorgeschlagen).

Sie bestehen in der Überführung des Silbers in das Chlorid durch chlorierende Röstung und Laugen des Röstgutes mit Natriumthiosulfat (Pateraprozeß) oder Calciumthiosulfat (Kissprozeß) oder Natrium-Kupfer-Thiosulfat (Russellprozeß). Die Verfahren sind heute fast allgemein durch die Cyanlaugung verdrängt, die billiger und mit besserem Ausbringen arbeitet. Da Gold in den hier in Betracht kommenden Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, kann es so nicht gewonnen werden und erfordert eine besondere Behandlung, desgleichen Platin.

Die chlorierende Röstung findet in derselben Weise statt, wie oben (S. 120) beschrieben; da indessen bei der nachfolgenden Laugung die Anwesen-

## Stammbaum einer Cyanlage-Anlage

für rd. 70 t/Tag (Mac Namara Mill, Tonopah, Nevada, Ver. St.). Verarbeitung sulfidischer und oxydischer Silbererze von mittlerer Härte. Ausbringen: 90 bis 92%. Verbrauch an: KCN: 0,075 bis 0,0875%, an Ätzkalk: 0,15%, an Bleiacetat: 0,0275%, an Füllmaterial für die Rohrmühle: 0,2% des Erzgewichtes. Belegschaft: 7 Mann und 1 Aufseher. Aus H. A. Magraw, Details of Cyanide Practice, London 1914.



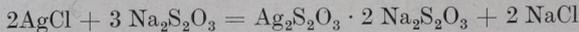
heit von Chloriden der Schwermetalle nicht schadet (wie bei der Amalgamation), kann die nachträgliche Temperatursteigerung unterbleiben, wodurch Silberverluste vermieden werden (großer Vorteil!).

a) Pateraprozeß.

1856 durch von Patera in Joachimsthal in Böhmen eingeführt, 1868 durch O. Hofmann in La Dura, Sonora, Mexiko. Heute wohl nur noch in Bolivien auf pyritische Silber-Zinn- und komplexe schwefelreiche Silbererze angewandt, die zur Cyanlaugung ungeeignet, ferner dort, wo Bleihütten nicht in der Nähe sind.

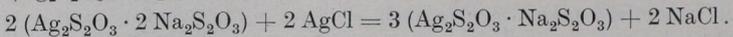
Als Lösungsmittel dient Natriumthiosulfat (engl. fälschlich hypofulfate of sodium, meist kurz „hypo“ genannt),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , mit einer Löslichkeit von 162 Gew.-Thn. in 100 Gew.-Thn. Wasser.

Nach der Gleichung



löst 1 Gew.-Th. kristallisiertes Thiosulfat 0,485 Gew.-Tle. AgCl entsprechend 0,365 Gew.-Tle. Ag.

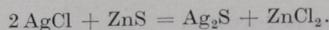
Neben dem leicht in Wasser löslichen „Trisalz“ ( $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) entsteht bei ungenügender Menge an Lösungsmittel das schwer lösliche „Bisalz“ ( $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) nach der Gleichung:



Zur glatten Durchführung des Prozesses muß daher stets genügend Thiosulfat vorhanden sein.

Andere Silberverbindungen und met. Ag werden nicht ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) oder nur in sehr beschränktem Maße (Ag, Sulfosalze) gelöst. Von den sonst im Röstgut vorhandenen Metallverbindungen lösen sich:  $\text{AuCl}$  zu  $\text{Au}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (nicht aber met. Au: geringes Goldausbringen von nur 50 bis 70%, wenn man nicht durch langsames Abkühlen des Röstgutes in Haufen für Nachchlorierung des aus der Zersetzung von  $\text{AuCl}_3$  entstandenen Au zu AuCl sorgt; bei höherem Au-Gehalt als 32 g/t muß unter allen Umständen Cyanlaugung folgen); ferner lösen sich Cu- und Pb-Cl-Verbindungen zu  $3 \text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Durch Auflösung von Cu wird zwar Thiosulfat verbraucht, doch bildet das erzeugte Salz selbst ein gutes Lösungsmittel für Ag-S-Verbindungen (s. Russellprozeß, S. 129); Cu ist daher nur insofern und in größeren Mengen schädlich, als es zusammen mit Ag ausgefällt wird und so den Niederschlag verunreinigt. Ebenso verhält sich gelöstes Pb mit dem Unterschied, daß dessen Lösung selbst kein Lösungsmittel für Ag ist, es erhöht also direkt den Verbrauch an Reagentien; außerdem bildet Pb in Anwesenheit von CaO einen Niederschlag von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , welches AgCl einschließt und vor Lösung schützt; Pb ist daher weit schädlicher als Cu. Dasselbe gilt von CaO, das die Löslichkeit des Ag dadurch herabsetzt, daß dessen Neigung zur Bildung von löslichen Doppelsalzen vermindert wird. Die Schwierigkeiten mit CaO treten bei Anwendung des Russellprozesses nicht auf, weshalb man basische Erze besser vorher nach diesem behandelt.

Besonders unangenehm wirkt auch hier wieder ZnS durch Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  nach der Gleichung



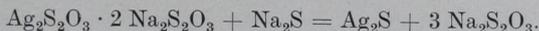
Die Ausführung der Laugung erfolgt nach dem Prinzip der Sickerlaugung in zylindrischen Holzbehältern mit doppeltem Lattenboden, mit Filtertuch

oder Bastgeflecht bedeckt, 3,70 bis 6,70 m Durchmesser, 0,90 bis 2,10 m Höhe, Fassungsvermögen 10 bis 70 cbm. Es findet zunächst eine Vorlaugung des Röstgutes mit Wasser zur Entfernung der löslichen Salze statt; hierbei gelöstes Silber fällt beim Verdünnen der Lösung durch die Waschwässer wieder aus und wird so vom Röstgut zurückgehalten. Es folgt die Behandlung mit einer  $\frac{1}{4}$ - bis  $\frac{1}{2}$ proz. Thiosulfatlösung in denselben Gefäßen; stärkere Konzentrationen wirken nicht rascher, sind daher zwecklos.

Verbrauch an Thiosulfat: 1 bis 2 kg je t Erz. Die Laugedauer schwankt zwischen 2 und 53 Stunden.

#### Die Ausfällung des Silbers.

Wegen der Löslichkeit von met. Silber in dem sich mit met. Cu bildenden Kupfer-Natrium-Thiosulfat ist eine Ausfällung durch dieses Metall nicht möglich; auch als Chlorid oder durch Carbonate kann eine Fällung wegen der Löslichkeit der Produkte nicht erfolgen (dies gilt auch bezüglich der übrigen löslichen Metalle mit Ausnahme von Pb, das durch Soda zur Abscheidung kommt); die Fällung muß daher in Form des unlöslichen  $\text{Ag}_2\text{S}$  durch wasserlösliche Sulfide stattfinden; hierbei tritt bei Verwendung von Schwefelnatrium,  $\text{Na}_2\text{S}$ , gleichzeitig Regenerierung des Thiosulfats ein:



Ein Überschuß an  $\text{Na}_2\text{S}$  ist zu vermeiden, da es bei Wiederverwendung der Endlaugen Ag ausfällt und so schadet; diese werden daher mit etwas ungefällter Silberlösung in geringem Überschuß versetzt, bevor sie in den Betrieb zurückgehen. Das Ausfällen erfolgt in Holzkästen mit Rührwerk; dabei fallen Au, Pb, Cu, As und Sb ebenfalls mit aus. Der Niederschlag ist daher meist unrein und enthält nur 17 bis höchstens 52% Ag; er wird in Filterpressen mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und an Bleihütten zum Eintränken verkauft; bei hohem Kupfergehalt kann man ihn vorher in einem Flammofen sulfatisierend rösten zur Überführung des CuS in  $\text{CuSO}_4$ , das dann ausgewaschen wird.

Ausbringen an Silber: 70 bis 75 (bis 85)%.

Ein Nachteil des Verfahrens ist die Bildung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  an der Luft, das sich mit der Zeit in den Laugen anhäuft und diese unbrauchbar macht.

b) Kissprozeß (1860 in Schmölnitz in Ungarn eingeführt, inzwischen wieder abgeschafft):

Verwendung von dem einfach und billig herzustellenden Calcium-Thiosulfat,  $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , als Lösungsmittel; dieses besitzt nur ungefähr 91,5% der Lösungskraft des Na-Salzes und außerdem die unangenehme Eigenschaft, sich an der Luft rasch zu zersetzen:



der gebildete Gips verunreinigt den Ag-Niederschlag.

Das Ausfällen erfolgte unter gleichzeitiger Regenerierung der Laugen durch  $\text{CaS}_4$ .

c) Russellprozeß.

Wegen der Unmöglichkeit, das Lösungsmittel zu regenerieren, nur noch zur Nach- oder Vorbehandlung beim Pateraprozeß angewandt. Das Verfahren hat im allgemeinen die darauf gesetzten Erwartungen nicht erfüllt. Als Lösungs-

mittel dient eine Lösung von Kupfersulfat in Na-Thiosulfat von der Zusammensetzung  $3 \text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; dieses Salz besitzt in wässriger Lösung (sog. „Extralösung“) ein gutes Lösungsvermögen für met. Silber und  $\text{Ag}_2\text{S}$ , auch Sulfosalze lösen sich darin auf. Bei der Laugung entstehen  $\text{Ag-Na-Thiosulfat}$  und  $\text{CuS}$ , das verlorengeht, will man nicht die Laugerückstände sulfatisierend rösten, um das  $\text{Cu}$  als  $\text{CuSO}_4$  zurückzugewinnen.

Ein großer Vorteil ist neben der Löslichkeit der  $\text{Ag-S-Verbindungen}$  die Unschädlichkeit von Kalk, da  $\text{CaO}$  schon beim Auswaschen des Röstgutes dadurch unschädlich gemacht werden kann, daß man dem Waschwasser etwas  $\text{CuSO}_4$  zusetzt; es bildet sich unlöslicher Gips und lösliches  $\text{Cu(OH)}_2$ ; wie bereits oben erwähnt, werden daher kalkreiche Erze vor Anwendung des Pateraprozesses mit Extralösung behandelt, während man dies bei anderen (sauren) Erzen zur Lösung ungenügend chlorierten Silbers besser nachher tut, um möglichst wenig von dem teuren Lösungsmittel zu verbrauchen.

Die beabsichtigte alleinige Anwendung auf Roherze hat sich nicht bewährt.

Die Fällung des Silbers erfolgt auch hier durch  $\text{Na}_2\text{S}$  unter gleichzeitiger Ausfällung noch gelösten Kupfers. Der Niederschlag enthält neben  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$  und  $\text{S}$  und wird entweder sulfatisierend geröstet oder mit heißer konzentrierter Schwefelsäure behandelt; aus der verdünnten Lösung fällt man dann  $\text{Ag}$  durch  $\text{Cu}$  unter Gewinnung von  $\text{CuSO}_4$ .

### 3. Der Augustinprozeß.

1843 durch Augustin auf der Gottesbelohnungs-Hütte in Hettstedt zur Verarbeitung von  $\text{Ag-haltigem Kupferstein}$  eingeführt, später dort durch den Ziervogelprozeß verdrängt (s. d.). Heute vielleicht noch in Japan und Ungarn angewandt (?). Das Verfahren besteht in der Überführung des Silbers in  $\text{AgCl}$  und dessen Auslaugung mittels einer konzentrierten wässrigen, heißen Lösung von Kochsalz. 100 Tle. Lösungsmittel lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur 0,1 Tl.  $\text{AgCl}$ , in der Hitze bis 0,5 Tle. entsprechend 0,4 Tle.  $\text{Ag}$ ; man ist daher gezwungen, mit sehr großen Laugemengen zu arbeiten. Außerdem ist das Ausbringen nicht sehr gut (78,5%), da das  $\text{Ag}$  nur unvollständig in Lösung geht.

Neuerdings kommt man bei Behandlung der durch die verflüchtigende chlorierende Röstung (s. weiter unten) gewonnenen Stäube wieder auf das Verfahren zurück, dessen Ausführung gegenüber den vorigen nichts Besonderes bietet. Auch die Behandlung der chlorierend gerösteten Kiesabbrände (s. d. S. 359) mit  $\text{NaCl}$ -haltigen sauren Laugen ist, soweit dabei  $\text{Ag}$  in Lösung geht, nichts anderes als die Anwendung desselben Prinzipes.

Beim Verdünnen der Laugen fällt  $\text{AgCl}$  als solches aus; das Auswaschen muß daher mit konzentrierter Salzlösung erfolgen. Zur Ausfällung des  $\text{Ag}$  dient met.  $\text{Cu}$ , das aus den Endlaugen durch  $\text{Fe}$  abgeschieden wird. Das Zementsilber ist durch met.  $\text{Cu}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu-Oxychlorid}$  und  $\text{PbCl}_2$  verunreinigt.

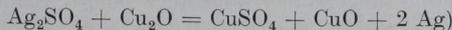
### 4. Der Ziervogelprozeß.

Im Jahre 1845 durch Ziervogel in Hettstedt an Stelle des vorigen eingeführt und seither fast unverändert beibehalten. Heute wohl kaum mehr irgendwo in Gebrauch, doch deshalb von großem Interesse, weil ungefähr 80 Jahre lang die größte Menge des aus deutschen Erzen stammenden Silbers (der Mansfeld A.-G.) nach diesem Verfahren gewonnen wurde. Es beruht auf der Tatsache, daß zwischen der Zersetzungstemperatur des  $\text{CuSO}_4$  (bei ca.  $650^\circ$  beginnend, bei  $825^\circ$  vollständig) und der des  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (bei ca.  $750^\circ$  schwach be-

ginnend, bei 1108° vollständig) ein relativ bedeutendes Temperaturintervall besteht. Es ist daher ein Röstprozeß möglich, bei dem schließlich im Röstgut wohl noch das Silber als Sulfat, d. h. in wasserlöslicher Form, vorhanden ist, nicht aber Kupfer: Möglichkeit der Trennung von Cu und Ag auf einem anderen Wege als dem der Elektrolyse! Das Verfahren kommt daher auch weniger für Erze als für Ag-reichen Kupferstein in Betracht, in dem das Silber stark angereichert ist.

Wie schon oben S. 69 erwähnt, zerfällt das im Ausgangsmaterial vorliegende  $\text{Ag}_2\text{S}$  schon bei schwacher Rotglut in Ag und  $\text{SO}_2$ ; unter dem Einfluß von  $\text{SO}_3$ , das bei der Zersetzung von Schwermetallsulfaten frei wird, bildet sich daraus bei höheren Temperaturen erst  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Dieses zerfällt wieder bei 1108° in Ag,  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$ ; die Zersetzung wird durch die Anwesenheit von CaO, MgO oder PbO beschleunigt bzw. findet bei zum Teil wesentlich niedrigeren Temperaturen statt. Solche Verbindungen können daher den Erfolg des Verfahrens illusorisch machen; gebildetes  $\text{PbSO}_4$  hüllt außerdem die  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Teilchen ein und entzieht sie so der Lösung. Schädlich sind außerdem As und Sb, die mit Ag unlösliches Arsenat bzw. Antimonat bilden. Da die Zersetzungstemperatur von  $\text{FeSO}_4$  offenbar für die Bildung von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  zu niedrig ist, während die von  $\text{CuSO}_4$  ausreicht, erhält man die besten Resultate mit einem Stein, der fast ausschließlich aus  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  besteht und zunächst einem sulfatisierenden Rösten bei niedriger Temperatur unterworfen und daran anschließend einem Hitzeegrad ausgesetzt wird, der zwar zur Zersetzung von  $\text{CuSO}_4$ , nicht aber zu der von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ausreicht.

Die Bildung von  $\text{CuSO}_4$  erreicht ihren Höhepunkt bei ca. 550°, die Zersetzung erfolgt lebhaft bei 825°; anfangs bildet sich neben CuO auch  $\text{Cu}_2\text{O}$ , das bei steigender Temperatur im Luftstrom in CuO übergeführt wird; jedoch ist dabei zu beachten, daß CuO von ca. 1050° an wieder unter Abgabe von Sauerstoff dissoziiert und schließlich zu einem Gemenge von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und CuO schmilzt.  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist sehr schädlich, da es beim nachfolgenden Laugen reduzierend auf  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  einwirkt (nach der Gleichung



und met. Ag abscheidet, das im Rückstand verbleibt und so verlorengeht. Die Röstung muß daher in ihrer 2. Periode bei einer solchen Temperatur und so lange ausgeführt werden, daß  $\text{Cu}_2\text{O}$  vollständig in CuO verwandelt wird, ohne daß  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  sich zersetzt.

Die früher für alle Mißerfolge verantwortlich gemachte Ausscheidung von Mooskupfer im Kupferstein (s. S. 171) ist anscheinend dann nicht gefährlich, wenn es in sehr feiner Verteilung vorliegt, da es so beim Rösten ebenfalls in  $\text{CuSO}_4$  bzw. CuO übergeführt wird; dasselbe gilt von dem Ag-Gehalt dieser Cu-Ausscheidungen, da ja die Bildung von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  über met. Ag erfolgt. Die Gefahr, daß nicht alles Ag sulfatisiert wird, liegt jedoch vor, wenn der Ag-Gehalt des Steines eine gewisse Grenze überschreitet, da dann die ausgeschiedenen Ag-Mengen zu kompakt sind.

Die besten Resultate erzielt man erfahrungsgemäß mit einem Stein, der 74 bis 76% Cu und 0,44 bis 0,46% Ag enthält; die Zerkleinerung vor der Röstung muß so weit getrieben werden, daß das Mahlgut ein Sieb von 120 Ma-

schen je qcm passiert. Die beste Temperatur für die „Vorröstung“, bei der Cu sulfatisiert wird, ist 500 bis 600°; am Ende dieser Arbeit sind ca. 48% des Schwefels als Sulfat vorhanden, ca. 46% ausgetrieben und 5 bis 6% unverändert. Für die anschließende „Gutröstung“, bei der also die Zersetzung des  $\text{CuSO}_4$ , die Überführung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  in  $\text{CuO}$  und von  $\text{Ag}$  in  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  erfolgt, ist eine Temperatur von bis 1000° erforderlich.

Die Ausführung der Röstung in Hettstedt erfolgte in mechanischen, sogenannten Parkesöfen (vgl. später „Röstung von Kupfererzen“, S. 198), und zwar Vorröstung und Gutröstung getrennt; bei der erstgenannten war eine besondere Heizung nicht erforderlich, zur Entzündung genügte die Temperatur der obersten Herdsohle, zur Durchführung des Prozesses die frei werdende Wärmemenge. Die Röstgase mit 3 bis 3,5 Vol.-%  $\text{SO}_2$  wurden auf Schwefelsäure verarbeitet. Röstdauer  $9\frac{3}{4}$  Stunden. Die der Gutröstung dienenden Öfen besaßen Halbgasfeuerung; Brennstoffverbrauch: 12,5% Steinkohle. Das fertige Röstgut wurde abgießt, zusammengesinterte Klumpen zerstoßen und repetiert.

Zur Auslaugung des Röstgutes dienten entsilberte Endlaugen mit geringem Gehalt an freier Schwefelsäure (4° Bé), die auf 70° erhitzt wurden, falls die fühlbare Wärme des Röstgutes nicht ausreichte.

Löslichkeit von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ : 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,7 Tle., bei 100° 1,5 Tle.

In Hettstedt verwandte man dazu Holzbottiche mit 500 bis 700 kg Fassung, die einen mit Drell überzogenen Holzrost als falschen Boden besaßen.

Die Rückstände enthalten noch 0,03 bis 0,04%  $\text{Ag}$ , wurden nicht gewaschen, sondern mitsamt der anhaftenden Lauge in einem kleinen Handflammpfen nachgeröstet; dabei wurde durch die Zersetzung noch anhaftender Kupfersulfatreste ein Teil des Silbers sulfatisiert und ging bei wiederholter Laugung in Lösung. Die schließlich ausgewaschenen Rückstände wurden auf Kupfer verarbeitet und enthielten noch 0,015%  $\text{Ag}$  oder mehr, das verloren ging.

Die Ausfällung des Silbers aus den vereinigten Laugen erfolgte durch met. Kupfer in Granalien- oder Barrenform unter Verwendung von Tongefäßen mit Filterboden; im Zementsilber noch vorhandenes met. Cu wurde durch Behandeln mit ungefällter Silberlauge gelöst. Sämtliche Endlaugen gingen in den Betrieb zurück, der Zugang an Waschwasser mußte daher dem Abgang durch Verdunstung und der den Rückständen anhaftenden Feuchtigkeit entsprechen.

Das Zementsilber war sehr rein (999,5/1000). Es wurde gepreßt und im Graphittiegel (300 kg Fassung) umgeschmolzen.

Silberverluste entstanden beim Rösten (bis 3%, zum Teil im Flugstaub wiedergewonnen) und in den Laugerückständen (4,5 bis 5%), so daß man mit einem Ausbringen von 92% rechnen konnte.

**Die chlorierende verflüchtigende Röstung**, von der neuerdings häufig die Rede ist, hat in bezug auf Silbererze noch keine durchweg befriedigenden Resultate gezeitigt und ist daher zur Zeit aus dem Versuchsstadium noch nicht heraus. Sie besteht in einer chlorierenden Röstung mit nachfolgender Steigerung der Temperatur auf 1000 bis 1100°. Hierbei soll das gebildete  $\text{AgCl}$  verdampfen und als solches aufgefangen werden. Erschwerend wirkt dabei einmal die schwierige Chlorierung des Silbers (z. B. im Vergleich zu Cu) und vor allem der hohe Siedepunkt des  $\text{AgCl}$ ; anscheinend erhält man nur dann einigermaßen befriedigende

Resultate, wenn sich gleichzeitig andere, bei der genannten Temperatur flüchtige Chloride bilden, die dann das  $\text{AgCl}$  mitreißen. Auch die leichte Hydrolyseierung des  $\text{AgCl}$  durch Wasserdampf im Ofen unter Bildung von  $\text{Ag}$  und  $\text{HCl}$  wirkt ungünstig.

Wegen der schwierigen Absorption der entstehenden Chloridnebel kommt zu deren Kondensation nur die elektrische Gasreinigung in Betracht.

Die bisherigen Versuche erstrecken sich in der Hauptsache auf saure, oxydische Erze, bei denen die Zersetzung des Chlorierungsmittels durch  $\text{SiO}_2$  erfolgt.

### Die Gold- und Silberscheidung (parting).

Sie bezweckt die Trennung von Gold, Platin und Silber in den nach den bisher beschriebenen Verfahren gewonnenen silberreichen Edelmetalllegierungen, Hand in Hand mit einer Entfernung von Verunreinigungen, wie  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sn}$  und  $\text{Sb}$ .

Die Scheidung geschieht heute ausschließlich nach dem nassen Verfahren der Affination oder durch Elektrolyse. Der früher häufig benutzte, sehr umständliche trockene Weg sei daher hier nur kurz erwähnt.

#### A. TROCKENER WEG.

Beruhete auf der Affinität von  $\text{Ag}$  zu  $\text{S}$  im Gegensatz zum  $\text{Au}$ . Als Schwefelungsmittel diente elementarer Schwefel (uraltetes Verfahren, verbessert durch Pfannen-schmied-Oker) oder  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  („Scheidung durch Guß und Fluß“ der Alchimisten); außer dem  $\text{Ag}$  wurden auch Verunreinigungen in Sufide übergeführt, die sich als goldfreier Stein („Plachmal“) vom Gold-Regulus absonderten.

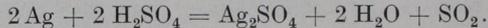
#### B. NASSER WEG.

##### 1. Die Schwefelsäurescheidung oder Affination.

1802 durch d'Arcet eingeführt. Das Verfahren wird neben der elektrolitischen Scheidung heute wohl fast ausschließlich angewandt. Es beruht auf der Tatsache, daß Silber von heißer konzentrierter Schwefelsäure gelöst wird, während Gold unangegriffen bleibt. Erfahrungsgemäß besitzt das so gewonnene Gold den höchsten Feinheitsgrad, wenn das Verhältnis  $\text{Au}:\text{Ag}$  1:2·5 ist; der  $\text{Cu}$ -Gehalt soll möglichst niedrig sein und darf keinesfalls 10% überschreiten. Theoretisch ist vollständige Löslichkeit noch bei einem Verhältnis 1,00  $\text{Au}$ :1,75  $\text{Ag}$  möglich.

Da  $\text{Ag}$  und  $\text{Au}$  eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen miteinander bilden (vgl. Fig. 2, S. 6), gilt das von Tammann aufgestellte „Achtelgesetz“, dem zufolge die Löslichkeit vom Gold zum Silber nicht gleichmäßig zunimmt, sondern sprungweise; die Sprünge entsprechen Gehalten, die um achte Mole auseinanderliegen (z. B.  $\frac{3}{8}$  Mol  $\text{Au}$ ,  $\frac{5}{8}$  Mol  $\text{Ag}$ ). Die Erklärung ergibt sich aus dem Feinbau der  $\text{Ag-Au}$ -Mischkristalle bzw. der Anordnung der einzelnen Atome in einem Raungitter, bestehend aus „flächenzentrierten“ Würfeln, deren Ecken und Seitenmitten durch Atome besetzt sind; Zerstörung des Kristallgitters und damit Lösung ist nur dann möglich, wenn in Richtung einer Würfelkante nur Atome des löslichen Metalls, in diesem Falle also des Silbers, vorhanden sind, während die Goldatome die Silberatome vor der Auflösung schützen.

Die Lösung des Silbers erfolgt nach der Gleichung:



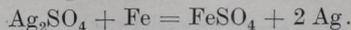
Voraussetzung ist die Verwendung konz. Schwefelsäure von 66° Bé (100%); Ag löst sich in  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes kochender, im Vierfachen seines Gewichtes kalter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Außer Ag geht Zn in Lösung, während Au, Pt, Cu, Pb, Sn, As, Bi usw. zum Teil als Metalle, zum Teil als wasserfreie oder basische Sulfate im Rückstand bleiben.

Geringe Mengen Pt erhöhen die Neigung des Au, Ag ungelöst zurückzuhalten (bis zu 3%). In diesem Falle ist ein Ausglühen des Rückstandes mit  $\text{NaHSO}_4$  und Auslaugen des Produktes erforderlich, wodurch das restliche Ag, wenigstens in der Hauptsache, in Lösung gebracht werden kann.

Zur Entfernung des Pt schmilzt man mit Salpeter, wobei Pt als  $\text{Na}_2\text{PtO}_3$  in die Schlacke geht (aus der es durch ein Reduktionsmittel abgeschieden werden kann), während die Hauptmenge des Au sich als Regulus abscheidet. Allerdings hat das Pt die unangenehme Eigenschaft, jedenfalls durch katalytische Sauerstoffübertragung auf Au, ein Vielfaches seines eigenen Gewichtes an Au in diese Schlacke überzuführen, so daß man bei deren Weiterbehandlung stets einen Pt-haltigen Au-König erhält, der entweder elektrolytisch oder auf nassem Wege weiter zu scheiden ist.

Die beschriebene Trennung des Pt von der Hauptmenge des Au gelingt nur nach vorhergehender Entfernung des Ag, da sie schon durch eine Menge von 2 bis 3% dieses Metalles vollkommen verhindert werden kann; auch bei einem Ag-Gehalt von nur 0,5% erhält man ein Gold mit noch 0,25 bis 0,3% Pt.

Aus der Silberlösung kann das Silbersulfat durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt werden; daraus gewinnt man dann das Silber als Metall durch Behandeln mit Eisen oder Kupfer:



Die Löslichkeit des  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  beträgt bei 18° 0,7 Tle., bei 100° 1,5 Tle. in 100 Tln Wasser.

#### Praktische Ausführung.

Bei einem 10% überschreitenden Kupfergehalt des Ausgangsmaterials wird dieser entweder durch Hinzulagieren von kupferärmerem Material herabgedrückt, oder man tränkt die Legierung im Treibofen ein und führt das Kupfer zusammen mit den übrigen Verunreinigungen in die Glätte über.

Andere Verfahren, das Kupfer zu entfernen (als „Pagamentationsverfahren“ zusammengefaßt), kommen nur dann in Betracht, wenn weder kupferärmere Legierungen zur Verfügung stehen, noch eine Einrichtung für die Treibarbeit vorhanden ist. Man hilft sich dann durch Herauslösen des Cu mittels verd. Schwefelsäure (15° Bé) nach erfolgter Überführung in CuO durch Rösten der Granalien; oder man pulverisiert das auf Rotglut gebrachte Material in einem Mörser und behandelt mit Schwefelsäure von 60° Bé, in der Kupfersulfat noch gerade löslich ist. Eine Verschlackung des Cu erfolgt auch bei wiederholtem Umschmelzen mit Salpeter (Pousséeverfahren), wobei allerdings etwas Ag in die Schlacke geht. Ferner kann man mit einem Zusatz von so viel Schwefel schmelzen, daß nur Cu, nicht aber Ag geschwefelt wird: Gewinnung eines Cu-armen Au-Ag-Königs und eines Ag-armen Cu-Steines, der zur Abscheidung seines Ag-Inhaltes mit met. Cu oder unter Aufblasen von Luft (Verfahren von Opificius) verschmolzen wird.

Auch die Verminderung des die zulässige Grenze (1 Au: 2,5 Ag) überschreitenden Goldgehaltes erfolgt durch Zulegieren von goldarmem Silber (wegen der früher geltenden Vorschrift  $\frac{1}{4}$  Au:  $\frac{3}{4}$  Ag „Quartation“ genannt).

Zum Zwecke einer raschen Lösung wird das Guldisch vorher granuliert. Das Lösen erfolgt in Porzellankesseln (Fassungsvermögen 6 bis 7 kg) oder solchen aus Gußeisen (100 bis 500 kg Fassung), die in einen kleinen Ofen eingebaut sind (Fig. 66). Die erforderliche Menge an Schwefelsäure (theoretisch 91% des Silbergewichtes) beträgt praktisch 200 bis 250%. Zum Ableiten der entstehenden Säuredämpfe dienen gut ziehende Hauben über den Lösekesseln.

Nach Einsatz des Silbers fügt man zunächst nur die Hälfte der Säure zu, erhitzt langsam und vorsichtig, da der Inhalt infolge der Entwicklung von  $\text{SO}_2$  und Wasserdampf stark schäumt, und setzt nur allmählich die zweite Hälfte nach, so eine gewisse Abkühlung und Regulierung der Temperatur bewirkend. Die Lösung ist beendet, wenn die Gasentwicklung aufgehört hat. Nach Absitzen des Rückstandes (*a*), am besten über Nacht, wird die Lösung (*b*) abgehebert.

Der Rückstand *a* wird zunächst in kleineren, ebenso eingerichteten Kesseln mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser zum Lösen der wasserlöslichen Sulfate des Cu (und Ag) ausgekocht: Lösung  $La_1$  und Rückstand  $Ra_1$  (vgl. beifolgenden Stammbaum S. 137).  $Ra_1$  enthält dann sämtliches Au, ferner alles Pt und, falls Pt vorhanden, bis zu 3% Ag (vgl. oben). Da dieses zum Zwecke der Au-Pt-Trennung entfernt werden muß, erhitzt man  $Ra_1$  zunächst nach dem Trocknen mit 100 bis 200%  $\text{NaHSO}_4$  auf dunkle Rotglut (gußeiserne, mit Ton ausgestrichene Tiegel, die zu mehreren in einem kleinen Windofen stehen). Beim Behandeln der so gewonnenen Schmelze mit Wasser in einem Porzellanbecken löst sich Ag bis auf geringe, für die Gewinnung des Pt unschädliche Mengen:  $La_2$ . Der Rückstand ( $Ra_2$ ) wird zur Trennung von Au und Pt nach dem Trocknen mit  $\text{NaNO}_3$  gemischt und sehr langsam eingeschmolzen; die anzuwendende Salpetermenge (15 bis 30%) richtet sich

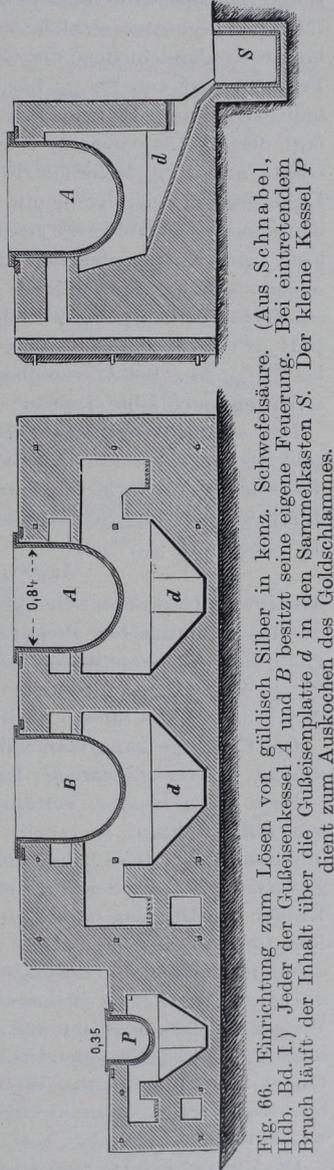


Fig. 66. Einrichtung zum Lösen von guldisch Silber in konz. Schwefelsäure. (Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.) Jeder der Gußeisenkessel *A* und *B* besitzt seine eigene Feuerung. Bei eintretendem Bruch läuft der Inhalt über die Gußeisenplatte *d* in den Sammelkasten *S*. Der kleine Kessel *P* dient zum Auskochen des Goldschlammes.

nach dem Pt-Gehalt; zum Schmelzen dient ein Tontiegel, der zur Vermeidung von mechanischen Verlusten beim Springen in einem Graphittiegel steht. Die so erzeugte Schlacke wird von dem sehr reinen Goldkönig nach dessen Erstarren noch flüssig abgegossen, zerkleinert und geschlämmt, etwa eingeschlossene Goldkörner so abgeschieden; der Goldkönig besitzt nach dem Umschmelzen einen Feinheitsgrad von  $\frac{998}{1000}$  bis  $\frac{999}{1000}$  und ist verkaufsfähig. Die Schlacke enthält das gesamte Platin neben größeren Mengen chemisch gebundenen Goldes (vgl. oben S. 134) sowie die letzten Silberreste; sie wird unter Zusatz von 20% Glätte und 10% Mehl (als Reduktionsmittel) verschmolzen, die gewonnene Legierung auf einen König mit 75 bis 85% Au, 5 bis 15% Pt abgetrieben, dieser heute meist elektrolytisch geschieden oder granuliert und in Königswasser gelöst; beim Eindampfen/der Lösung und Behandeln des Rückstandes mit HCl scheidet sich Ag als unlösliches AgCl ab, während man Au aus der Lösung durch ein Ferrosalz (heute meist FeCl<sub>2</sub>) als Metall, Pt durch NH<sub>4</sub>Cl als Platinsalmiak, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, zur Abscheidung bringt. Das so gewonnene Gold enthält  $\frac{999,5}{1000}$  bis  $\frac{999,9}{1000}$  Au. Bei Anwesenheit anderer Platinmetalle gestaltet sich die Verarbeitung noch komplizierter.

Die abgeheberte klare Silberlauge *b* gelangt in die Fällgefäße, ausgebleite Holzkästen, in denen sie vorsichtig kaltem Wasser zugesetzt und nach der einen Methode in Gegenwart von metallischem Kupfer nur so weit verdünnt wird, daß Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als solches gerade noch nicht ausfällt. Man erhält nach der Gleichung



das Silber in Gestalt eines feinkristallinen Niederschlages; es wird ausgewaschen, in einer hydraulischen Presse zu flachen Kuchen gepreßt, in einer Muffel geglüht und im Graphittiegel eingeschmolzen; Feingehalt des Endproduktes:  $\frac{995}{1000}$  bis  $\frac{999}{1000}$  Ag, Spuren Cu, Pb, Bi. Verbrauch an Kupfer (theoretisch 29%):  $33\frac{1}{3}\%$  des Silbers, ergibt 114% des Silbers an CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O.

Die Endlauge kann man mittels Eisens entkupfern oder, was meistens geschieht, auf verkaufsfähigen Kupfervitriol verarbeiten.

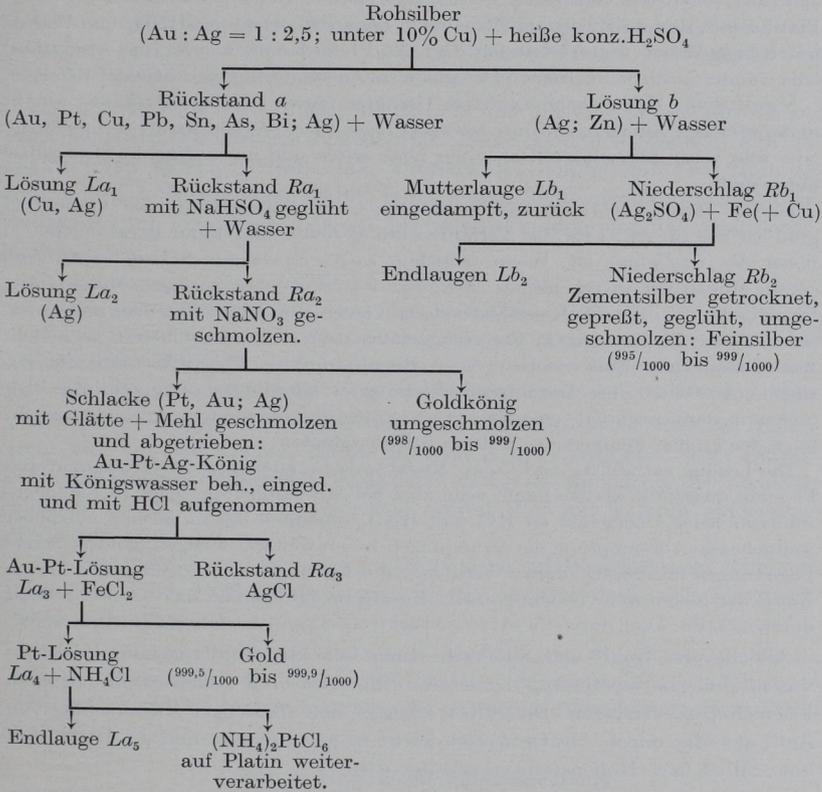
Nach einem neueren Verfahren benutzt man zur Ausfällung des Silbers das weit billigere Eisen, zumal eine Verunreinigung des Zementsilbers durch dieses unschädlich ist, da es beim Umschmelzen leicht verschlackt werden kann; dagegen hat das Eisen den Nachteil, daß es nach dem Abscheiden des Silbers auch Kupfer ausfällt, das dann den Niederschlag verunreinigt. Außerdem ist die Reaktion zwischen Fe und der Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung sehr stürmisch. Man gebraucht daher die Vorsicht, die Lösung *b* zunächst so weit zu verdünnen, daß die Hauptmenge des Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als solches ausfällt (*Rb*<sub>1</sub>); den Kristallbrei versetzt man mit Wasser und behandelt ihn nun mit einer genau abgewogenen, der Silbermenge nicht ganz entsprechenden Eisenmenge; die Umsetzung zu Ag (*Rb*<sub>2</sub>) und FeSO<sub>4</sub> erfolgt lebhaft und unter Wärmeentwicklung; die Ausscheidung der letzten Silberreste findet dann in einem besonderen Fällkasten durch eine geringe Kupfermenge statt.

Die Mutterlauge *Lb*<sub>1</sub> vom Ausfällen des Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann, wenn nicht sehr kupferreich, zunächst auf 60° Bé konzentriert und dem Löseprozeß wieder zugeführt werden.

Sämtliche Endlaugen, also außer  $Lb_2$  auch  $La_1$ ,  $La_2$  und  $La_5$ , müssen, soweit silberhaltig, mit HCl, Kupfer oder Eisen entsilbert, soweit kupferhaltig, mit Eisen entkupfert oder auf Kupfervitriol verarbeitet werden. Unter Umständen findet auch noch eine Gewinnung von Eisenvitriol daraus statt.

Wegen der Umsetzung der hier auftretenden Verbindungen mit Eisen (und Kupfer) müssen sämtliche Werkzeuge aus Kupfer (oder Holz) bestehen.

### Stammbaum des Affinationsprozesses.



Da bei diesem Verfahren das gesamte Silber in Lösung überzuführen ist und der Verbrauch an Lösungsmittel und damit der überwiegende Teil der Betriebskosten dem Silbergehalt des Ausgangsmaterials proportional ist, wird es vor allem auf Legierungen mit einem relativ hohen Goldgehalt anzuwenden sein, während seine Konkurrenzfähigkeit gegenüber der elektrolytischen Silberscheidung (Silberelektrolyse) mit steigendem Silbergehalt abnimmt. Immerhin soll die Anwendung der Affination noch bei einem Goldgehalt von 0,5% rentabel sein.

## 2. Die Salpetersäure-Scheidung oder „Scheidung“ durch die Quarz“.

Nachweislich seit 1433 (Goslar), Vorläufer der vorigen.

Als Lösungsmittel dient Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2. Für die Löslichkeitsverhältnisse bzw. den Ag- und Cu-Gehalt der Legierungen gilt das oben (S. 133) bei der Affination Gesagte.

Zur Lösung dienen heizbare Porzellanschalen oder Platinkessel, die unter einem gut ziehenden Abzug stehen. Die sich entwickelnden Dämpfe von Stickoxyd müssen sorgfältig abgeleitet und unschädlich gemacht oder daraus die Salpetersäure regeneriert werden. Silber geht zusammen mit Cu und etwas Pt als  $\text{AgNO}_3$  in Lösung und kann auf Höllenstein verarbeitet werden (vgl. später). Der das Gold und den Rest des Platins enthaltende Rückstand wird nach dem Auskochen mit  $\text{HNO}_3$  und Wasser mit Königswasser weiterbehandelt (vgl. Au-Pt-Ag-König aus  $R\alpha_3$  der Affination) oder wandert nach Schmelzen und Vergießen in Anodenformen in die Goldelektrolyse.

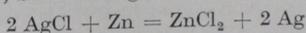
Nachteile: Unangenehme, giftige Dämpfe; teures Lösungsmittel, das nur in umfangreichen Anlagen und nur teilweise regeneriert werden kann; zerbrechliche oder sehr teure Lösegefäße. Daher nur noch selten und nur auf goldreiches Silber angewandt.

Da der  $\text{HNO}_3$ -Verbrauch zum Lösen von Cu rechnermäßig fast viermal so groß ist wie für Ag, wird das Verfahren um so teurer und damit unrationeller, je höher der Cu-Gehalt ist. Wenn trotzdem kupferhaltiges Silber, z. B. Alt-silber, Münzsilber u. dgl. mit ca. 70% Ag, Rest Cu neben geringen Mengen Au, Pb, Bi, Sn, Fe, S nach dieser Methode zu verarbeiten ist, so löst man am besten ohne äußere Erwärmung in Steinzeuggefäßen; der Rückstand liefert nach dem Auswaschen und Einschmelzen einen Regulus mit ca.  $\frac{996}{1000}$  Au. Bei sehr geringem Au-Gehalt des Ausgangsmaterials ist er allerdings häufig sehr Ag-reich und muß dann nochmals gelaugt werden, außerdem bietet seine Absonderung infolge der großen Feinheit des Pulvers Schwierigkeiten.

Die Lösung enthält Ag und Cu als Nitrate; da Cu aus reiner Nitratlösung durch Fe nicht ausgefällt werden kann, wohl aber bei Anwesenheit geringer HCl-Mengen, während jeder Überschuß an HCl und  $\text{HNO}_3$  schädlich ist, so ist eine möglichst weitgehende Abstumpfung der Säure durch Lösen weiterer Mengen (goldreicherer) Legierungen notwendig; darauf wird Ag zunächst durch eine ungenügende Menge NaCl, der Rest durch vorsichtigen HCl-Zusatz als AgCl gefällt, das Cu anschließend durch met. Fe. Auch durch Cu, Al sowie Elektrolyse kann Ausfällung des Ag erfolgen.

Alle bei der Gold- und Silberscheidung fallenden Endlaugen und Waschwässer sind zur Gewinnung der letzten Silberreste mit Salzsäure in geringem Überschuß zu versetzen: Das Silber scheidet sich als käsiger Niederschlag von AgCl aus, das durch Absitzenlassen leicht zu gewinnen ist und am besten auf met. Silber bzw. Höllenstein verarbeitet wird.

Verarbeitung von AgCl. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Dekantieren mit warmem Wasser ausgewaschen, schließlich mit wenig durch HCl schwach angesäuertem Wasser überdeckt und met. Zink im Überschuß als Staub oder Späne zugesetzt; beim kräftigen Umrühren findet die Umsetzung:



statt. Wenn eine ausgewaschene, mit  $\text{NH}_3$ -Wasser geschüttelte und filtrierte Probe im Filtrat mit  $\text{HNO}_3$  keine Trübung mehr zeigt, läßt man 12 Std. stehen, dekantiert, löst das überschüssige Zink durch HCl und wäscht aus, bis keine Cl-Reaktion mehr zu bemerken ist. Das so gewonnene sehr reine Silberpulver kann mit  $\text{HNO}_3$  gelöst und auf Höllenstein verarbeitet werden.

### Die Gewinnung von Höllenstein.

Höllenstein, Silbernitrat,  $\text{AgNO}_3$ , bildet farblose, durchsichtige Kristalle, kommt meist in Stangenform geschmolzen in den Handel.

Spez. Gew. 4,33; Schmelzp.  $198^\circ$ . Löslichkeit in Wasser von  $100^\circ$ : 940 g in 100 ccm.

Bei Herstellung von Höllenstein ist größte Sauberkeit notwendig. Als Ausgangsmaterial dient am besten Feinsilber mit mindestens  $\frac{990}{1000}$  Feingehalt. Dieses wird unter einem gut ziehenden Abzug in einer Porzellanschale unter schwacher Erwärmung in Salpetersäure gelöst.

Auf 1 kg Silber kommen 1 l Wasser + 800 g  $\text{HNO}_3$ , spez. Gew. 1,4; nach Nachlassen der Reaktion werden weitere 400 g Säure nachgesetzt. Bei Bleigehalt ist schließlich etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu dessen Ausfällung zuzugeben.

Die Lösung wird durch Glaswolle filtriert und auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Beim Abkühlen scheiden sich zunächst reine  $\text{AgNO}_3$ -Kristalle aus, während das Kupfer mit dem Rest des Silbers in den Mutterlaugen bleibt; je nach dem Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials kann man diese noch ein- bis zweimal eindampfen und auskristallisieren lassen.

Sind die so gewonnenen Kristalle nicht rein genug, so schmilzt man sie bei möglichst niedriger Temperatur ein; hierbei scheidet sich Platin als Metall, Cu als  $\text{CuO}$  aus, beide bleiben beim Wiederbehandeln mit Wasser ungelöst zurück und können durch Filtrieren getrennt werden. Bei zu hoher Temperatur bildet sich gelbes Silbernitrat, welches die Güte des Endproduktes erheblich beeinträchtigt.

Der unter Umständen nochmals aufgelöste und umkristallisierte reine Höllenstein wird mit destilliertem Wasser gewaschen und staubsicher unter Luftabschluß getrocknet. Das Gießen von Stangen erfolgt in versilberte oder vergoldete Formen aus Eisen, die vor Gebrauch erhitzt und mit Talkum eingerieben werden.

Aus den verdünnten unreinen Mutterlaugen und Waschwässern fällt man das Silber durch  $\text{HCl}$ , die Endlaugen werden elektrolytisch oder durch met. Eisen entkuppert.

Bei Verwendung kupferreicheren Silbers mit  $\frac{950}{1000}$  bis  $\frac{990}{1000}$  Feingehalt kann man die Hauptmenge des Cu in der Hitze zunächst durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  als Oxyd abscheiden; es wird als solches zugesetzt oder in einem Teil der Lösung durch Fällen mit Alkali erzeugt.

### 3. Die elektrolytische Silberscheidung.

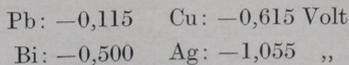
(Dr. H. Wohlwill.)

Das Endprodukt beinahe aller Prozesse der Verhüttung edelmetallhaltiger (Cu- oder Pb-) Erze sowie des verbleienden Verschmelzens von Silbererzen ist ein goldhaltiges Silber mit nur geringfügigen Beimengungen an unedlen Metallen, das sog. Blicksilber, das Produkt des Treibprozesses. Auch das aus eigentlichen Silbererzen durch Amalgamation oder Laugung gewonnene Rohsilber ist stets goldhaltig. Die Gewinnung reinen Silbers aus diesem goldhaltigen Silber (auch „Guldisch“ genannt) erfolgt heute bei geringem Goldgehalt wohl ausnahmslos auf dem Wege der elektrolytischen Raffination.

Die verschiedenen Methoden, nach denen dieser Prozeß heute in den Hüttenwerken und Scheideanstalten durchgeführt wird, unterscheiden sich nur durch die Apparatur, während sie in ihren chemischen und elektrochemischen Grundlagen kaum von denjenigen abweichen, die der Erfinder des ersten elektrolytischen Silberscheideverfahrens, Möbius (D.R.P. 36610 vom 12. Dezember 1884), bereits erfaßt und bekanntgegeben hatte.

#### Die Vorgänge bei der Elektrolyse.

Als Elektrolyt kommt eine Lösung von Silbernitrat mit einem Gehalt von 10 bis 20 g Silber im Liter und einem geringfügigen Überschuß an freier Salpetersäure zur Anwendung. Unter der Einwirkung des elektrischen Stromes wird aus dem als Anode eingehängten goldhaltigen Silber das Silber aufgelöst, während das Gold ungelöst zurückbleibt. Mit dem Silber geht das vorhandene Kupfer und auch ein Teil des Bleis in Lösung, während ein gewisser Teil des Bleis sich in Form von  $PbO_2$  in dem goldreichen Anodenschlamm wiederfindet. An der Kathode scheidet sich reinstes Elektrolytsilber in Form loser Kristalle ab. Die Anoden, wie sie aus dem Treibprozeß gewonnen werden, enthalten meist 97 bis 98% Silber, 1 bis 2% Gold, also zusammen ca. 99% Edelmetall, während das letzte Prozent aus Kupfer, Blei und geringfügigen anderen Verunreinigungen besteht. Die an der Kathode abgeschiedenen Silberkristalle ergeben nach dem Umschmelzen ein Barrenfeinsilber mit  $^{999,5}/_{1000}$  bis  $^{999,8}/_{1000}$  Silber. Dieser Feinheitsgrad wird auch dann noch erreicht, wenn der Elektrolyt sich im Laufe der Zeit bis auf 50 oder gar 70 g Cu im Liter angereichert hat. Das Verfahren beruht also auf der selektiven Wirkung, die der elektrische Strom gegenüber Metallen verschiedener Haftintensität<sup>1)</sup> ausübt. Der nahezu quantitative Verlauf dieser Trennung beruht auf dem erheblichen Unterschied der Haftintensität des Silbers gegenüber denjenigen aller unedlen Metalle, einem Unterschied, der sich in der Reihe der Potentialsprünge der verschiedenen Metalle gegen  $^{1}/_1$ -Lösungen ihrer Salze ausdrückt. Es beträgt dieser Potentialsprung in  $^{1}/_1$ -Lösung der Nitrats z. B. für:



Selbst bei weitgehender Verarmung des Elektrolyten in bezug auf  $Ag^+$ -Ionen oder bei weitgehender Anreicherung mit  $Cu^{++}$ - oder  $Pb^{++}$ -Ionen wird sich immer noch nicht der Potentialsprung Kathode/Elektrolyt so weit verschieben, daß Kupfer oder Blei neben dem Silber zur Abscheidung gelangen kann. Wenn in der Praxis sich trotzdem mit Rücksicht auf den erforderlichen Reinheitsgrad des Elektrolytsilbers Innehaltung einer Begrenzung des Cu-Gehalts im Elektrolyten auf 50 bis 70 g/l als zweckmäßig erweist, so liegt das daran, daß in der kathodischen Grenzschicht unkontrollierbare Konzentrationsverschiebungen auftreten, die so weit gehen können, daß das Potential des Silbers demjenigen des Kupfers nahekommt. Bis zu einem gewissen Grade kann man der störenden

<sup>1)</sup> Man versteht darunter die Intensität, mit welcher das Elektron an dem Atom „haftet“.

Mitabscheidung des Kupfers entgegenwirken durch Aufrechterhaltung eines geringen Gehaltes an freier Säure. Das Reduktionspotential der  $\text{HNO}_3$  liegt offenbar dem Abscheidungspotential des Silbers nahe. Wenn also Mangel an Ag-Ionen auftritt, wird der Strom zunächst  $\text{NO}_3^-$ -Ionen reduzieren, ehe es zur Entladung von Cu-Ionen kommt. Man darf aber mit der Zufügung von freier  $\text{HNO}_3$  nicht über die Grenze von etwa 1% hinausgehen, da die Reduktion der  $\text{HNO}_3$  einen Stromverlust bedeutet, der die Ausbeute an Ag herabsetzt. Dieser Zersetzung ist es zuzuschreiben, daß man die dem ursprünglichen Elektrolyten zugefügte Menge freier Salpetersäure im Verlauf der Arbeit fortlaufend ergänzen muß. Die dadurch bedingte allmähliche Zunahme des Silbergehalts im Elektrolyten wird in der Praxis im allgemeinen ausgeglichen durch die entgegengesetzt wirkende anodische Mitauflösung von Kupfer, die einer Verarmung des Elektrolyten an Silber im Verhältnis von 108 g Silber zu 31,6 g gelöstes Kupfer entsprechen würde. Eine weitere Nebenreaktion tritt an der Anode auf, und zwar handelt es sich dabei offenbar um ganz ähnliche Vorgänge, wie sie bei der Elektrolyse anderer Metalle, insbesondere von Gold und Kupfer, beobachtet und eingehend untersucht sind. Auch bei der elektrolytischen Silberraffination übersteigt der Anodenverlust die Menge des kathodischen Niederschlags, und es findet sich immer — und zwar auch bei reinen Silberanoden — in dem Anodenschlamm Silber, das nur zum kleineren Teil auf einen Zerfall der Anode zurückzuführen ist. Die Menge dieses Silbers steht in ähnlicher Abhängigkeit von der Stromdichte wie die Menge des Cu- resp. Goldanodenstaubes bei der Kupfer- resp. Goldelektrolyse, d. h. sie nimmt mit steigender Stromdichte ab und umgekehrt. Die Erscheinungen sind mit großer Wahrscheinlichkeit in ganz analoger Weise wie die entsprechenden Vorgänge bei der Cu- und Goldelektrolyse durch den Zerfall einer intermediär gebildeten Verbindung von Silber von geringerer Wertigkeit unter Abscheidung von met. Silber zu deuten. Bei goldhaltigem Silber ist der quantitative Anteil dieser Nebenreaktion nicht einfach zu verfolgen, offenbar weil mit zunehmendem Goldgehalt die Mengen des mechanisch als Abfall beigemengten Silbers im Anodenschlamm zunehmen. Es beträgt beispielsweise der Silberinhalt des Anodenschlammes

bei Anoden mit % Gold	% des Anodengewichts
0,02	0,41
0,05	0,26
0,1	ca. 0,2
0,85 bis 0,95	0,43 bis 0,38
3,3	0,8
6,07	0,97

#### Die praktische Ausführung.

Auf der Grundlage der so gekennzeichneten chemischen und elektrochemischen Vorgänge und Erscheinungen haben sich im Laufe der Zeit eine Reihe von nur durch die Apparatur unterschiedenen technischen Verfahren herausgebildet und eingebürgert. Bei der Einführung des Verfahrens waren hauptsächlich folgende 2 Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

1. Das Silber scheidet sich an der Kathode in Form loser Kristalle ab, die leicht zur Anode hinüberwachsen, d. h. Kurzschlüsse und Ausbeuteverluste hervorrufen. Es bedarf also einer Vorkehrung zur Beseitigung dieser Verlustquellen, d. h. also entweder mechanischer Abstreifvorrichtungen oder chemisch wirkender Zusätze, die das Wachstum der Kristalle beeinflussen. Gleichzeitig muß verhindert werden, daß das zu Boden fallende Kristallsilber durch abfallenden goldhaltigen Anodenschlamm verunreinigt wird. Dies hat allgemein zu einer Trennung der Anoden und Kathoden durch ein für Strom und Elektrolyt leicht durchlässiges, für den Anodenschlamm aber undurchlässiges Diaphragma aus Leinwand oder Wollgewebe geführt.

2. Der hohe Wert des Silbers erfordert, wie beim Gold, einen schnellen Verlauf des Prozesses, d. h. Anwendung möglichst hoher Stromdichten. Die meisten Prozesse arbeiten mit Stromdichten von 200 bis 500 Amp./qm. Daneben haben sich auch Anordnungen eingeführt, die ein mehr oder weniger kontinuierliches Ausbringen des Elektrolytsilbers aus dem Bade ermöglichen und auf diese Weise den Zinsverlust praktisch auf die Hälfte herabsetzen.

Als Beispiel technischer Ausführungsformen sei an dieser Stelle zunächst des eigentlichen Möbiusverfahrens gedacht, das in seiner ursprünglichen Form auch heute noch vielenorts in Anwendung steht. Es ist gekennzeichnet durch normale vertikale Anordnung der Elektroden, Umhüllung der Anoden mit Leinenbeuteln und eine mechanische Vorrichtung zur kontinuierlichen Abstreifung der Silberkristalle von der Kathode. Ganz ähnlicher Natur ist die bei der Norddeutschen Affinerie in Hamburg in Anwendung stehende Apparatur (Fig. 67 u. 68, Tafel V).

1 Bad enthält hier ca. 210 l nutzbaren Inhalt, 5 Kathodenbleche aus Feinsilber und 8 Anoden mit einer nutzbaren Fläche von je  $2 \times 20 \times 25 = 1000$  qm.

Der Elektrolyt besteht aus einer Lösung von Silbernitrat entsprechend einem Silbergehalt von 12 bis 15 g im Liter. Vor Beginn der Elektrolyse wird dem Elektrolyten 1 l Salpetersäure (spez. Gewicht 1,33) zugesetzt (s. S. 141). Die Säure verbraucht sich im Laufe der Arbeit durch Reduktion an der Kathode und muß laufend ersetzt werden. Auf 1 kg Elektrolytsilber werden ungefähr 0,02 kg Salpetersäure verbraucht. Zwecks Verbesserung des Leitvermögens setzt man dem Bade etwa 25 kg Natronsalpeter zu. Es wird mit einer Stromstärke von 400 Amp., d. h. einer anodischen Stromdichte von ca. 500 Amp./qm gearbeitet. Dabei beträgt die Badspannung anfänglich 2,2 bis 2,5 Volt, sie sinkt aber mit zunehmender Erwärmung des Bades auf 2 Volt. Der Kraftverbrauch pro Kilogramm Elektrolytsilber beträgt 0,5 bis 0,6 KWStd. Da einer Amperestunde ein Silberniederschlag von ziemlich genau 4,0 g entspricht und die Anoden eines Bades bis auf ein Restgewicht von ca. 8 kg aufgearbeitet werden können, beträgt die Dauer einer Elektrolysenoperation bei einem Anodengewicht von zusammen ca. 64 kg und einer Stromstärke von 400 Amp. ca. 35 Std., bei 80 kg Anodengewicht ca. 45 Std. Im letzteren Fall ist man in der Lage, nach 24 Std. bereits etwa die Hälfte des Silberinhalts aus dem Bade zu entfernen. Zu diesem Zweck wird das Bad kurzgeschlossen, die Abstreifer und die Elektroden herausgenommen.

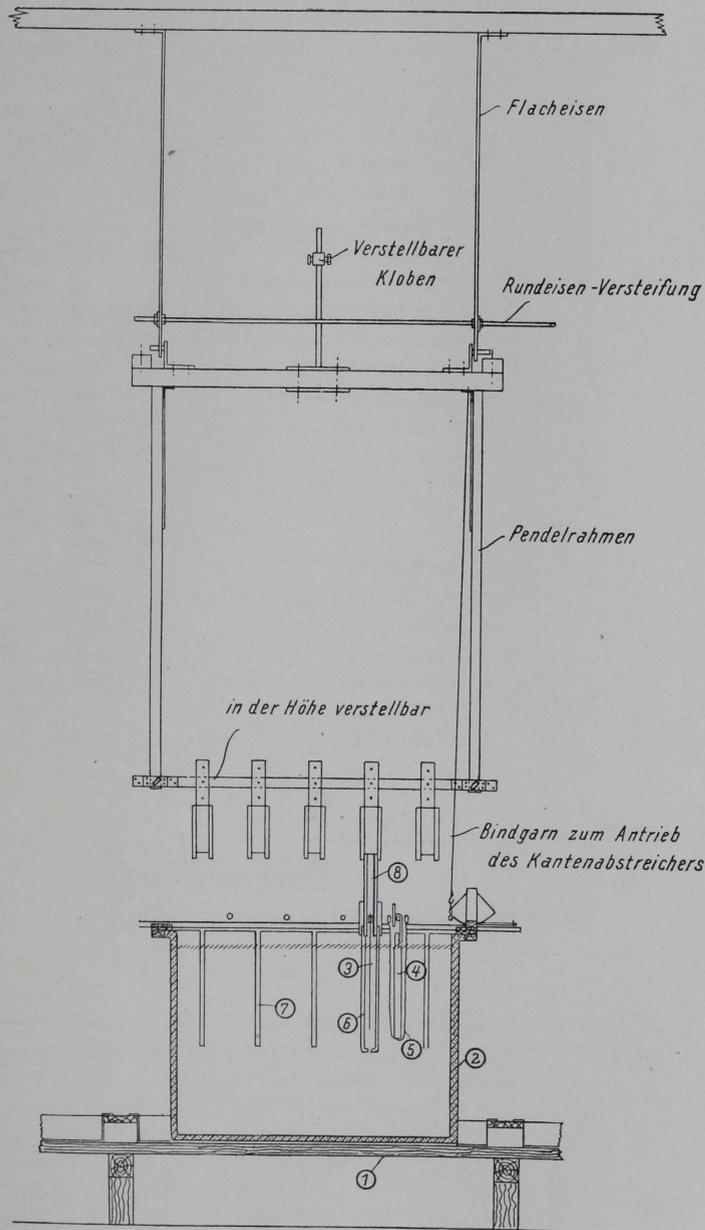


Fig. 67.

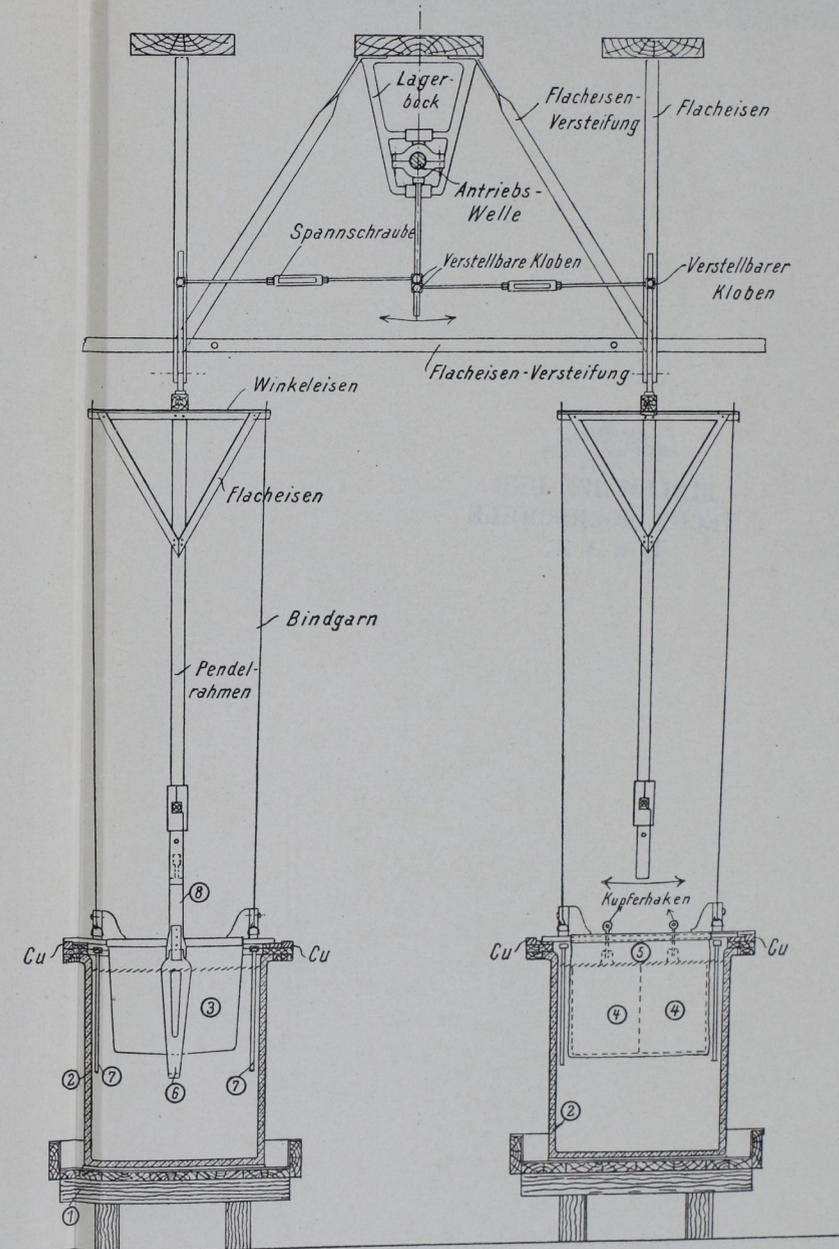


Fig. 68.

Fig. 67 und 68. Apparatur für Silberelektrolyse. Maßstab 1 : 20.

1 das Holzpodest, auf dem die als Bäder dienenden Steinzeugwannen 2 (ca. 210 Liter nutzbarer Inhalt) ruhen; 3 fünf Kathodenbleche aus Feinsilber; 4 acht Anoden (nutzbare Fläche je  $2 \times 20 \times 25 = 1000 \text{ qcm}$ ); 5 Leinenbeutel; 6 Porzellanabstreifer; 7 Holzabstreifer für die Randkristalle; 8 hölzerne Halter für die Porzellanabstreifer.



Das am Boden liegende Kristallsilber kann dann leicht mit Siebschaufeln herausgeholt werden. Die ganze Operation und die damit verbundene Stromunterbrechung dauert nur etwa 15 Min. Sind die Anodenplatten leichter als je 10 kg, so wird das Silber in der Regel erst nach Aufarbeitung der Anoden herausgenommen. Nötigenfalls kann man die Arbeit auch in 24 Std. zu Ende führen. Man gießt die Platten dann nur in einem Gewicht von je 5 kg. Der Nachteil einer so geringen Anodenstärke liegt natürlich in einem Anwachsen des wieder umzuschmelzenden Restenteils. Nach vollständiger Aufzehrung der Anoden bis auf etwa insgesamt 8 kg Reste pro Bad werden auch diese und der goldreiche Schlamm ausgenommen, letzterer auf einer Nutsche abfiltriert und gewaschen. Zwecks Entfernung der Hauptmengen des Silbers wird der Schlamm sodann mit Säure ausgekocht. Man kann ihn sowohl mit konzentrierter Schwefelsäure behandeln, aus der das gelöste Silber sodann mit Kupfer zu zementieren ist, als auch mit Salpetersäure. In letzterem Fall verarbeitet man die Lösung auf Höllestein. Der von der Hauptmenge des Silbers befreite Schlamm wird eingeschmolzen und zu Anoden für die Gold- elektrolyse vergossen, die außer dem Rest von Silber und Blei vor allem die aus dem Blicksilber stammenden Pt-Metalle enthalten. Ihr Goldgehalt beträgt etwa  $\frac{950}{1000}$  bis  $\frac{970}{1000}$ .

In den Vereinigten Staaten hat ein anderes System der Silberelektrolyse Verbreitung gefunden, das ohne Abstreif- und Rührvorrichtung arbeitet, das sog. Balbach-Thum-System. Ein Bad nach diesem System ist dargestellt in Fig. 69. Es besteht aus einem langen und flachen Steinzeuggefäß (in Amerika meist aus weiß glasiertem Steinzeug) von etwa 250 mm Tiefe, 1200 mm Länge und 650 mm Breite. Die horizontal auf dem Boden ruhende Kathode besteht aus einer Achesongraphitplatte von ca. 180 mm Stärke. Auf den Seitenwänden

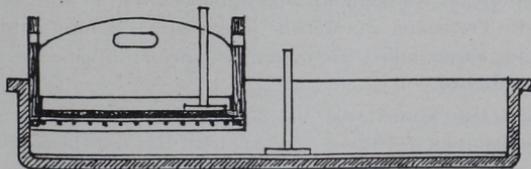


Fig. 69. Balbach-Tank.

der Steinzeugwanne ruht ein mit leicht durchlässigem Wollstoff umspanntes Holzgestell, auf dessen rostartigem Boden 4 bis 6 Anoden von je  $200 \times 300$  mm Fläche ruhen. Die wirksame Fläche dieser Anoden beträgt also insgesamt 0,24 bis 0,36 qm, während die Kathodenfläche etwa 0,72 qm beträgt. Das Holzgestell füllt die Wanne in der ganzen Breite aus, ist aber nur 600 bis 700 mm lang und etwa 150 mm tief. Der Abstand von Anode zu Kathode beträgt also etwa 100 mm. Die Stromzuführung zu beiden Elektroden erfolgt von oben durch isoliert eingeführte Silberstangen. Die Stromstärke beträgt 150 Amp., die kathodische Stromdichte also etwa 200 Amp., die anodische ca. 300 bis 400 Amp./qm. Badspannung: 3,2 bis 3,8 Volt; Stromausbeute: 88 bis 90%; Kraftverbrauch also: 0,9 bis 1,1 KWStd. pro kg Silber. Der Vorteil

dieses Systems liegt erstens darin, daß fast keine Reste umzuschmelzen sind, da die halb aufgezehrten Anoden immer wieder durch frische ergänzt werden. Ferner gestattet der Abstand zwischen Anodenbehälter und Kathode sowie der freie Raum neben dem Anodenbehälter, die Silberkristalle jederzeit ohne Unterbrechung des Stroms aus dem Bade zu entfernen. Als erheblich können diese Vorteile aber keinesfalls bezeichnet werden, da ihnen als Nachteil der um etwa 0,4 KWStd. pro kg höhere Kraftverbrauch gegenübersteht. Auch wird die Zinsersparnis zum Teil wieder ausgeglichen durch den Nachteil der einseitigen Wirksamkeit der horizontal angeordneten Anoden, die zur Auflösung bei gleicher Stromdichte ebensoviel Zeit erfordern wie eine doppelt so starke Anode bei vertikaler Anordnung.

Das Bestreben, den Prozeß im Interesse einer Zinsersparnis zu beschleunigen, hat noch zu verschiedenen anderen Sonderkonstruktionen geführt. Hierher gehört der Möbius'sche Bandapparat, bei dem als Kathode ein rotierendes, endloses Band aus Silberblech dient, welches das auf ihm niedergeschlagene Silber kontinuierlich austrägt. Dieser Apparat hat sich nicht in erheblichem Umfang in der Praxis eingeführt.

In der kanadischen Münze in Ottawa hat man seit einigen Jahren ein von Cleave in *Eng. & Mining Journal* 1923, Bd. 116, S. 21, beschriebenes Schnellverfahren betrieben. Das Verfahren gestattet, mit Stromdichten von 800 bis 1600 Amp./qm zu arbeiten. Das Arbeiten mit so hohen Stromdichten wird ermöglicht durch Verwendung ringförmiger Kathoden, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von etwa 12 m/Min. rotieren. In ähnlicher Weise wie bei den elektroanalytischen Schnellmethoden werden durch die Rotation der Kathode die bei ruhenden Elektroden unvermeidlichen Konzentrationsverschiebungen in der Grenzschicht verringert oder vermieden und dadurch das Abscheidungspotential weitgehend konstant erhalten, so daß selbst bei hohen Stromdichten die Trennung der Metalle praktisch vollkommen bleibt. Dabei ist die Badspannung kaum höher als diejenige eines Möbiusbades mit wesentlich geringerer Stromdichte.

Es ist auch versucht worden, das Verfahren nach anderer Richtung hin zu verbessern. Die Abscheidung des Silbers in Form loser Kristalle bedeutet einen wesentlichen Nachteil des Verfahrens, insofern als das Ausnehmen des losen Silbers leicht zu Verlusten führen und in jedem Fall mehr Handarbeit erfordert als das Ausnehmen kohärenter Kathoden. In der Münze in Philadelphia arbeitet man deshalb mit einem Zusatz von Gelatine zu den Bädern und erzielt damit einen ähnlichen Effekt, wie er mit dem gleichen Zusatz bei der elektrolytischen Bleiraffination und auch bei der Kupferelektrolyse (s. S. 382) erzielt wird. Die Wirkung des Kolloidzusatzes ist aber beim Silber nur sehr beschränkt. Es wird zwar das Abfallen loser Kristalle vermieden, jedoch wird dieser Erfolg nur durch eine wesentliche Verringerung der Stromdichte auf etwa 80 Amp./qm erkauft, und selbst dann ist die Kohärenz so gering, daß man die Kathode täglich aus dem Bade heben und den Niederschlag abstreifen muß.

Genauer untersucht ist der Einfluß der verschiedensten Zusätze von Mathers und Kuebler (*Trans. Amer. Electroch. Soc.* Bd. 29, 1916, S. 417). Als wirksamsten Zusatz bezeichnen sie einen solchen von 3% Weinsäure. Bei gleichzeitiger Zufügung von Gelatine erzielt man auch mit geringeren Zusätzen

von Weinsäure ausreichenden Effekt. Aber auch diese Zusätze setzen eine Herabminderung der Stromdichte voraus. Sie werden sich in der Praxis daher kaum einführen, um so mehr als die Kohärenz des Kathodenniederschlags von untergeordneter Wichtigkeit ist. Sie hat sogar den erheblichen Nachteil, daß die Silberunterlage mit dem Niederschlag eingeschmolzen und daher jedesmal erneuert werden muß.

#### Verarbeitung unreiner Edelmetallabfälle.

Wie bereits ausgeführt, beschränkt sich die Anwendbarkeit der sämtlichen hier skizzierten Verfahren auf hochedelmetallhaltige Anoden. In der Praxis der Scheideanstalten, namentlich soweit sie nicht Hüttenwerken angegliedert sind, liegt aber häufig die Aufgabe vor, armes güldisches Silber zu scheiden aus zusammengesmolzenen Abfällen der Edelmetallindustrie. Solches Scheidegut enthält meist erhebliche Mengen Kupfer und andere unedle Metalle, wie Zink, Blei usw. Wollte man solches Material der Silberelektrolyse unterwerfen, so würde eine rapide Verarmung des Elektrolyten an Silber einsetzen. Denn für jedes Gramm Cu, das anodisch in Lösung geht, werden kathodisch 3,4 g Ag abgeschieden.

Praktisch errechnet sich die Verarmung an Silber für ein Anodenmaterial mit 5% Kupfer wie folgt:

Auf 95 Teile	anodisch gelöstes Ag werden	kathodisch abgeschieden	95 Ag
„ 5 „	„ „	Kupfer werden	kathodisch abgeschieden 17 „
100 „			112 Ag

Auf 1 kg gelöste Anoden verliert also die Lösung 170 g Ag.

Es sind daher der Lösung auf jedes Kilogramm zu scheidenden Anodenmaterials 170 g Ag in Form von Silbernitrat zuzuführen, das durch chemische Auflösung von Silber herzustellen ist.

Wenn auch tatsächlich die Verarmung etwas langsamer verläuft, so ist doch ersichtlich, daß das Verfahren, auf derartiges Material angewandt, die wesentlichen Vorteile elektrolytischer Prozesse bereits eingebüßt hat. Reagentienverbrauch, vermehrte Handarbeit, Zeitverlust verteuern den Prozeß derartig, daß er praktisch kaum noch anwendbar bleibt. Um die Vorteile elektrolytischer Arbeit auch für derart unreines Material nutzbar zu machen, hat man verschiedene Wege eingeschlagen.

Dietzel greift zu einer Trennung des Anoden- und Kathodenvorgangs durch Anwendung eines Diaphragmas. Auf der einen Seite des Diaphragmas löst sich anodisch die Legierung auf, der gemischte Cu- und Ag-haltige Elektrolyt wird außerhalb des Bades mit Kupfer zementiert. Der auf diese Weise entsilberte Elektrolyt fließt dem Kathodenraum zu, wird hier entkupfert und fließt sodann zurück in den Anodenraum, wo er wieder Cu und Ag aufnimmt. In beständigem Kreislauf regeneriert sich also der ursprünglich aus schwach saurer Kupfernitratlösung bestehende Elektrolyt immer wieder, das Silber wird als hochprozentiges Zementsilber gewonnen, das auf irgendeinem der bekannten Wege zu Feinsilber raffiniert werden kann, Kupfer in Form von Kathoden, die allerdings stets noch gewisse Mengen Silber enthalten (in der

Praxis etwa 300 g/t) und gleichfalls nochmals raffiniert werden müssen. Das Verfahren steht in der Praxis in mehrfachen, durch die Apparatur unterschiedenen Modifikationen in Anwendung. Durchweg werden zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum einfache Leinwanddiaphragmen angewandt. Eine schematische Darstellung der Apparatur, wie sie gemäß der ersten Veröffentlichung des Erfinders in Zeitschr. f. Elektrochemie 1899 S. 81 von der Allgemeinen Gold- und Silberscheideanstalt zu Pforzheim ursprünglich angewandt wurde, gibt Fig. 70.

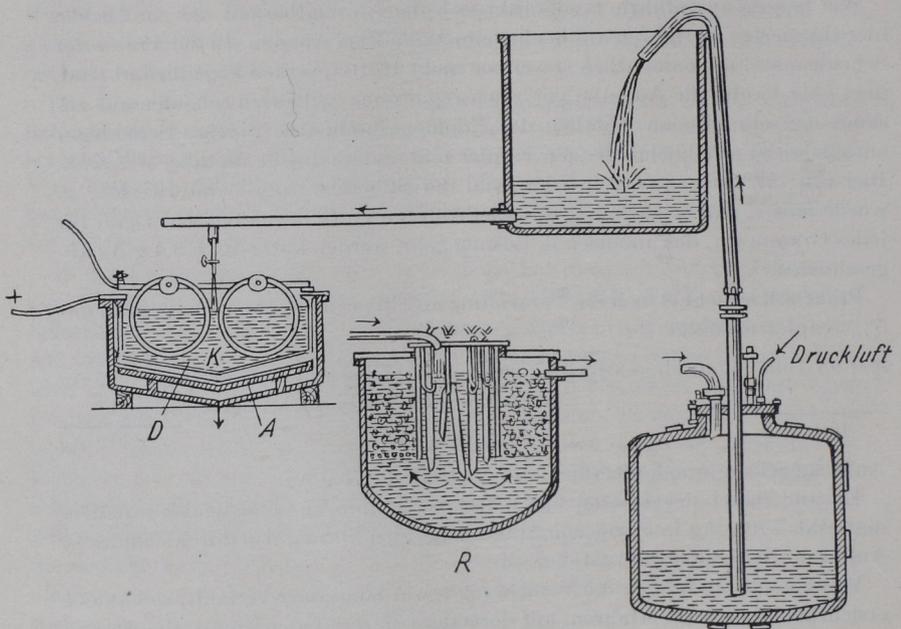


Fig. 70. Elektrolyseneinrichtung nach Dietzel. *K* die zylindrische rotierende Kathode; *A* die aushebbare Unterlage für das Anodenmaterial; *D* Leinwandfilter; *R* Silberfällgefäß.

Die Anoden bestehen aus Platten geeigneten Formats von 3 bis 5 mm Dicke. Es wird mit einer Stromdichte von 150 Amp./qm und einer Spannung von etwa  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Volt gearbeitet. Das Verfahren arbeitet also wesentlich langsamer und mit höherem Kraftverbrauch als das Möbiusverfahren, ist aber ziemlich unbegrenzt anwendbar auf Legierungen jeder praktisch vorkommenden Zusammensetzung und jedem anderen Verfahren namentlich dort überlegen, wo nicht, wie in einer Bleihütte, ohnedies in großem Maßstab der Treibeprozess angewandt wird. In solchem Fall wird man allerdings zweckmäßig immer die im Verhältnis zu den sonstigen Edelmetallmengen geringfügige Menge Guldisch im Treibofen auf Blicksilber verarbeiten und nach Möbius raffinieren.

Einen anderen Weg zur Verarbeitung von Edelmetallelegierungen mit erheblichem Gehalt an Kupfer und anderen unedlen Metallen schlägt Dr. Carl

mit seinem Verfahren nach D.R.P. 377144 ein. Nach diesem Verfahren verwendet man die zu scheidenden Legierungen als Anoden in einem neutralen Elektrolyt, dessen Anionen mit dem Silber und dem Unedelmetalle der Legierung leichtlösliche Salze zu bilden vermögen. Hierbei entstehen, wie bekannt, die Oxyde resp. Hydroxyde des Anodenmetalls, also im vorliegenden Fall Silberoxyd, Kupferhydroxyd usw. Durch kräftige Rührung wird dafür gesorgt, daß die gebildeten Oxyde in ständige Berührung mit der Kathode kommen, wodurch eine Reduktion des vorhandenen Silberoxyds zu Silber bewirkt wird. Aus dem so hergestellten Gemisch werden die restlichen Oxyde mit Säure extrahiert. Dabei bleibt das metallische Silber zurück. Als Elektrolyt kommt vorzugsweise Natriumperchlorat in Frage. Zum Extrahieren der Oxyde wird, da es sich in der Mehrzahl der Fälle um kupferreiche Legierungen handelt, in der Regel verd. Schwefelsäure angewandt. Wenn es sich ausnahmsweise um bleireiche Legierungen handeln würde, müßte man Borflußsäure oder eine andere Säure anwenden, die ein lösliches Bleisalz bildet.

## 6. Literatur über Silbergewinnung.

### a) Allgemeine Silbergewinnung.

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 10 (Höffmann), Berlin und Wien 1922; Urban & Schwarzenberg. Gibt eine gute und klare Übersicht auch über die neueren Methoden.

Eissler, The Metallurgy of Silver, London 1901; Crosby Lockwood and Son (veraltet).

### b) Trockene Methoden.

Eissler, The Metallurgy of argentiferous Lead, London 1891; Crosby Lockwood and Son (veraltet).

Hofman, The Metallurgy of Lead and the Desilverization of base Bullion, New-York; MacGraw-Hill Book Co. Amerikanisches Standardwerk.

c) Amalgamation siehe die für Gold genannten Werke (S. 62).

### d) Laugeprozesse.

Außer den S. 62 genannten Werken:

O. Hofman, Hydrometallurgy of Silver, New York und London 1907; MacGraw-Hill Book Co. Ausgezeichnetes Werk.

e) Raffination und Scheidung siehe die S. 62 genannten Werke.