

talles; 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, Ag_2S , mit 87,2% Ag (Freiberg i. Sa., meist mit anderen Schwefelerzen zusammen, Mexiko, Peru, Chile, Norwegen).

3. Dunkles Rotgültigerz, Pyrargyrit, Antimonsilberblende, Ag_3SbS_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. Lichtes Rotgültigerz, Proustit, Arsensilberblende, Ag_3AsS_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, AgCl , mit 72,5% 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, Ag_5SbS_4 ; Polybasit ($\text{Ag, Cu}_9(\text{Sb, As})\text{S}_6$; Diskrasit, Ag_2Sb ; Miargyrit, AgSbS_2 ; Bromsilber, AgBr Embolit, $\text{Ag}(\text{Cl, Br})$; Jodsilber, AgJ ; Silberamalgam, Ag_mHg_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° (vielleicht infolge eines Gehaltes von Sauerstoff oder Ag_2O in gelöstem Zustande).

Siedep. bei 760 mm: 1950° .

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, Ag_2O , 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.

¹⁾ 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° statt; bei dieser Temperatur beginnt der Sauerstoff heftig zu entweichen unter gleichzeitigem Erstarren der Schmelze und Temperaturanstieg auf den Schmelzpt. (955°). 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 Ag_2O (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: Ag_3Hg_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: Ag_2Zn_3 mit 52,4% Ag, Schmelzpt. 665° , möglicherweise außerdem noch 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° scheidet sich aus Ag-reichen Mischkristallen Ag_3Sn mit 73,1 Gew. % Ag aus. Eutektikum mit 3,5% Ag, Schmelzpt. 220° . Löslichkeit von Sn in Ag (fest) bis ca. 18%; keine Löslichkeit von Ag in festem Sn.

Antimon: Eine Verbindung Ag_3Sb mit 72,9 Gew. % Ag, Schmelzpt. 559° ; Eutektikum mit ca. 55% Ag, Schmelzpt. 483° . Ag enthält im festen Zustand ca. 15% Sb gelöst, Ag in festem Sb unlöslich.

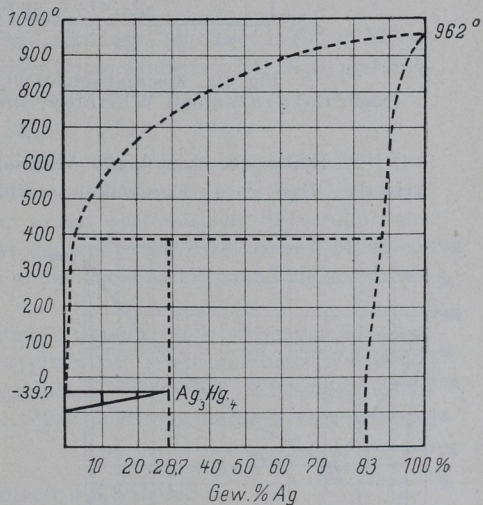


Fig. 41 a. Zustandsschaubild der Ag-Hg-Legierungen. (Nach Tammann & Stassfurth, Z. anorg. u. allgem. Ch. Bd. 143, S. 357.)

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.

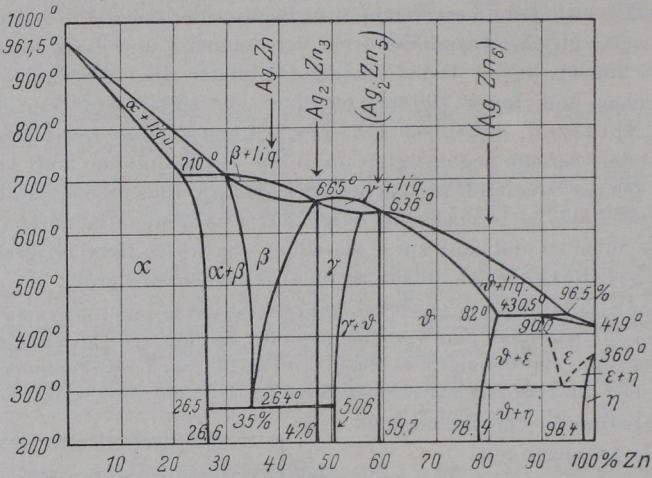


Fig. 42. Zustandsschaubild der Ag-Zn-Legierungen. (Nach Carpenter und Whiteley, Internat. Z. f. Metallgr. Bd. 3, S. 145.)

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

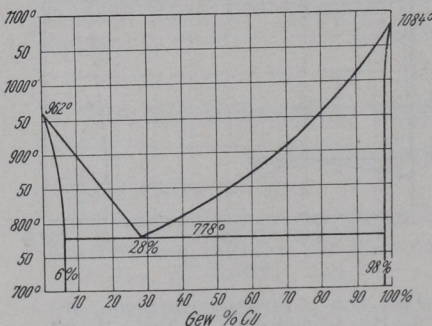


Fig. 43. Zustandsschaubild der Ag-Cu-Legierungen. (Nach Friedrich und Leroux, Metallurgie Bd. 2, S. 198.)

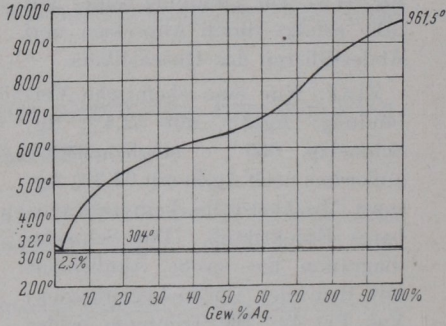


Fig. 44. Zustandsschaubild der Ag-Pb-Legierungen. (Nach Friedrich, Metallurgie Bd. 3, S. 396.)

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.).

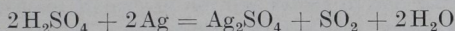
Die vollkommene Löslichkeit von Silber in Quecksilber, Kupfer und Blei im flüssigen bzw. geschmolzenen Zustande erklärt die Tatsache, daß es von diesen leicht aufgenommen wird und sich in ihnen ansammelt: Amalgamationsprozeß, Verwendung von Blei und Kupfer als „Sammler“.

Reines Silber ist in seiner Eigenschaft als Edelmetall beim Erhitzen an der Luft praktisch unveränderlich. (Bei Gegenwart mancher anderer Substanzen entsteht anscheinend etwas Ag_2O , jedoch ist diese Annahme bis heute noch nicht einwandfrei erwiesen, vgl. oben.)

In Berührung mit Schwefel oder H_2S entsteht Ag_2S , 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 AgCl , Chlorsilber (siehe chlorierende Röstung).

Verhalten gegen Lösungsmittel:

In Salpetersäure (konzentriert und verdünnt) ist Silber leicht zu Silbernitrat, AgNO_3 , löslich unter gleichzeitiger Entwicklung von NO , N_2O_3 und NO_2 . Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Hitze nach der Reaktion:



(beide Lösungsmittel dienen zur Gold-Silber-Trennung); dagegen wirkt verdünnte H_2SO_4 kaum ein. Beim Verdünnen der Lösung von Ag_2SO_4 in konz. H_2SO_4 durch Wasser fällt das sehr wenig wasserlösliche Silbersulfat aus. Wässrige Salzsäure wirkt sehr träge und nur in der Hitze unter Bildung von AgCl . Alkalien, auch geschmolzene, greifen nicht an (Verwendung von Silberiegeln für Alkalischmelzen).

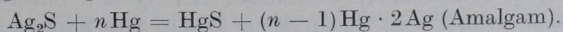
In den zur Laugung von Silbererzen an erster Stelle stehenden Lösungsmitteln Cyankalium bzw. Cyannatrium ist es nur in feinsten Verteilung wesentlich löslich. Andere Lösungsmittel, wie z. B. Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), besitzen für met. Silber ebenfalls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

b) Verbindungen des Silbers.

Schwefelsilber, Ag_2S .

Schmelzp. 825° . Zerfällt beim Erhitzen an der Luft schon bei schwacher Rotglut in met. Ag und SO_2 . Ag_2SO_4 entsteht beim Rösten Ag-haltiger Sulfide offenbar nur auf dem Umweg über met. Ag durch Einwirkung von SO_3 auf dieses.

In Berührung mit Hg bilden sich HgS und Ag-Amalgam:



Bei Gegenwart von NaCl-Lösung wird dieser Umsatz ungefähr der Konzentration dieser Lösung entsprechend beschleunigt. In NH_4OH 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 HNO_3 bei einer Konzentration von über 5% löslich.

Silbersulfat, Ag_2SO_4 .

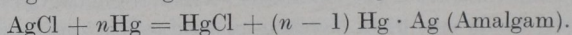
Schmelzp. ca. 660° . Zerfällt zum Teil schon bei 750° in Ag, SO_2 und O_2 ; der Zerfall ist vollständig bei 1108° ; Zersetzung durch Oxyde des Ca, Mg und Pb beschleunigt, so daß sie bereits zwischen 300 und 800° , unter Umständen explosionsartig, erfolgt. Beim Erhitzen mit Chloriden der Schwermetalle entsteht AgCl.

In Wasser schwer löslich (100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,7 Tle., bei 100° 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° . 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° angenommen, liegt jedoch nach den neuesten Untersuchungen (Lorenz & Herz) viel höher: 1827° ; indessen findet im Luftstrom auch schon bei 1000° 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 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, NH_4OH ; 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 ₂ - „
1050	„	„	NaCl- „
634	„	„	NH ₄ Cl- „
584	„	„	MgCl ₂ - „

Sulfosalze.

Sie gehen beim Rösten zunächst in die beständigste Form (Pyrargyrit, Ag_3SbS_3 , Proustit, Ag_3AsS_3) über, die bei Steigerung der Temperatur Silberantimonat bzw. -arsenat bilden. Die hierbei entweichenden flüchtigen Oxyde (Sb_2O_3 , As_2O_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