

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.).

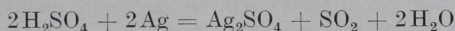
Die vollkommene Löslichkeit von Silber in Quecksilber, Kupfer und Blei im flüssigen bzw. geschmolzenen Zustande erklärt die Tatsache, daß es von diesen leicht aufgenommen wird und sich in ihnen ansammelt: Amalgamationsprozeß, Verwendung von Blei und Kupfer als „Sammler“.

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,  $\text{HCl}$ -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).

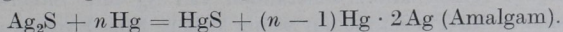
In den zur Laugung von Silbererzen an erster Stelle stehenden Lösungsmitteln Cyankalium bzw. Cyannatrium ist es nur in feinsten Verteilung wesentlich löslich. Andere Lösungsmittel, wie z. B. Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), besitzen für met. Silber ebenfalls 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  $\text{NaCl}$ -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, $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

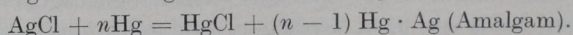
Schmelzp. ca.  $660^\circ$ . Zerfällt zum Teil schon bei  $750^\circ$  in Ag,  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$ ; der Zerfall ist vollständig bei  $1108^\circ$ ; Zersetzung durch Oxyde des Ca, Mg und Pb beschleunigt, so daß sie bereits zwischen  $300$  und  $800^\circ$ , unter Umständen explosionsartig,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