

## 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 treibewürdiges 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