

Erz gefüllt); zur Zerlegung von 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.

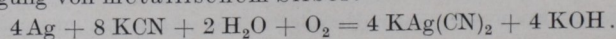
Vorteile: Große Billigkeit, hohes Ausbringen (bis zu 98%) und weitgehende Entarmung der Erze bis herab zu 0,005%. Die früher erforderliche weitgehende und daher kostspielige Aufbereitung der Erze zur Abscheidung der Kiese ist heute nach Einfuhung des „all slime“-Verfahrens nicht mehr notwendig.

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 Ag₂S 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 diesen geringere Mengen lösen. In seltenen Fällen werden Ag₂S-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.

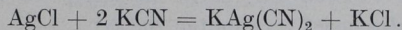
Die bei der Laugung in Betracht kommenden wichtigsten Reaktionen sind:

a) Laugung von metallischem Silber:



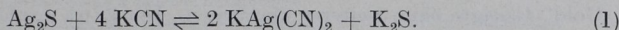
Auf 1 Mol Sauerstoff kommen 4 Mol Silber, 8 Mol KCN, d. h. auf 1 Gew.-Tl. O₂ 13,5 Gew.-Tle. Ag, 16,3 Gew.-Tle. KCN. Entsprechend der Berechnung auf S. 21 genügt also der Sauerstoffgehalt der zum Anfeuchten von 1 t Erz erforderlichen Wassermenge zum Lösen von $4,5 \cdot 13,2 = \text{rd. } 59 \text{ g Ag}$; 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:

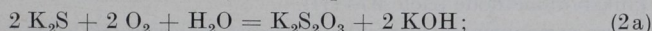


In diesem Falle ist Sauerstoff nicht erforderlich; der Verbrauch an KCN ist mit 1,2 Gew.-Tle. je Gew.-Tl. Ag dem des vorigen Falles gleich.

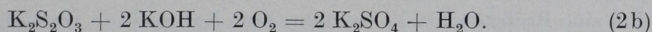
c) Laugung von Schwefelsilber:



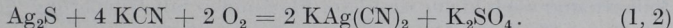
Die Reaktion ist umkehrbar und erreicht sehr bald ein Gleichgewicht; will man sie von links nach rechts vollständig verlaufen lassen, muß für ständige Entfernung von K₂S gesorgt werden. Dies kann geschehen durch Einblasen von Luft oder Zusatz von Bleiacetat (CH₃ · CO · O)₂Pb:



K₂S₂O₃, Kaliumthiosulfat, ist selbst ein Lösungsmittel für metallisches Silber und AgCl und wird außerdem durch weitere Sauerstoffzufuhr zerstört:

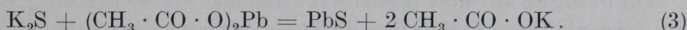


Faßt man die Gleichungen (1) und (2) zusammen, so erhält man:



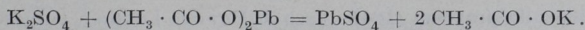
Auf 1 Mol Sauerstoff kommen 1 Mol Ag und 2 Mole KCN, d. h. auf 1 Gew.-Tl. O₂ 3,4 Gew.-Tle. Ag, 4 Gew.-Tle. KCN; der O₂-Inhalt der zum Anfeuchten von 1 t Erz erforderlichen Wassermenge genügt nur zum Lösen von $4,5 \cdot 3,4 = \text{rd. } 15 \text{ g Ag}$; die entsprechende KCN-Konzentration ist 0,0036%; auf 1 Gew.-Tl. Ag kommen wieder 1,2 Gew.-Tle. KCN.

Ein Zusatz von Bleiacetat wirkt nach der Gleichung:

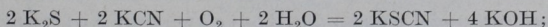


Das gebildete essigsäure Kali ist unschädlich; doch kann die Bildung von Bleianid zu KCN-Verlusten führen.

Auch K₂SO₄ wird durch Bleiacetat gefällt:



Außerdem löst sich K₂S 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 CO₂-Gehalt der eingblasenen Luft noch gesteigert wird (s. S. 21 ff.). Wegen der Einwirkung eines Überschusses an KCN auf K₂S 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 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.

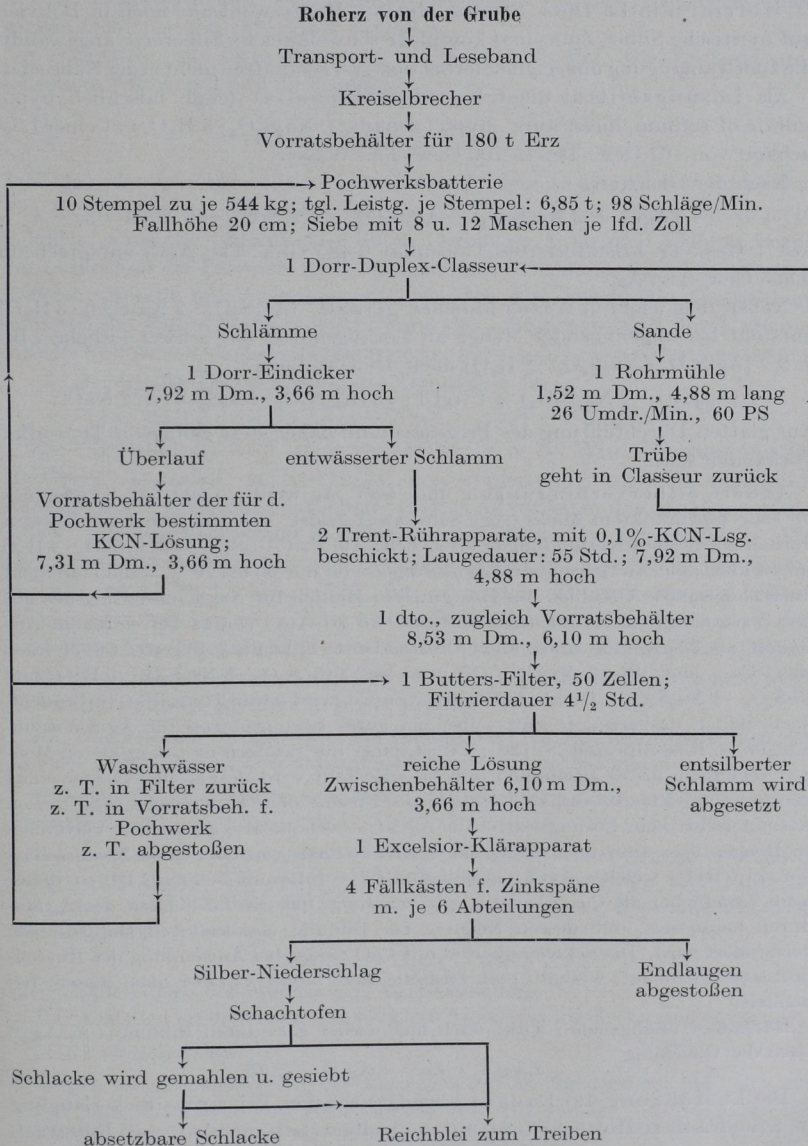
2. Die Thiosulfatprozesse (1848 durch J. Percy, London, vorgeschlagen).

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.



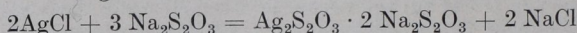
heit von Chloriden der Schwermetalle nicht schadet (wie bei der Amalgamation), kann die nachträgliche Temperatursteigerung unterbleiben, wodurch Silberverluste vermieden werden (großer Vorteil!).

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.

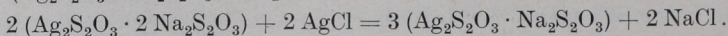
Als Lösungsmittel dient Natriumthiosulfat (engl. fälschlich hypofulfate of sodium, meist kurz „hypo“ genannt), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, mit einer Löslichkeit von 162 Gew.-Th. in 100 Gew.-Th. Wasser.

Nach der Gleichung



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

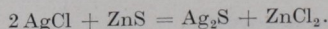
Neben dem leicht in Wasser löslichen „Trisalz“ ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) entsteht bei ungenügender Menge an Lösungsmittel das schwer lösliche „Bisalz“ ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot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



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

Andere Silberverbindungen und met. Ag werden nicht (Ag_2S) oder nur in sehr beschränktem Maße (Ag, Sulfosalze) gelöst. Von den sonst im Röstgut vorhandenen Metallverbindungen lösen sich: 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 AuCl₃ 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 Ag_2S nach der Gleichung



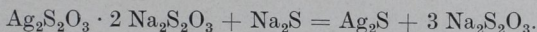
Die Ausführung der Laugung erfolgt nach dem Prinzip der Sickerlaugung in zylindrischen Holzbehältern mit doppeltem Lattenboden, mit Filtertuch

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 Ag_2S durch wasserlösliche Sulfide stattfinden; hierbei tritt bei Verwendung von Schwefelnatrium, Na_2S , gleichzeitig Regenerierung des Thiosulfats ein:



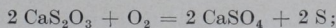
Ein Überschuß an Na_2S ist zu vermeiden, da es bei Wiederverwendung der Endlaugen Ag ausfällt und so schadet; diese werden daher mit etwas ungefällter Silberlösung in geringem Überschuß versetzt, bevor sie in den Betrieb zurückgehen. Das Ausfällen erfolgt in Holzkästen mit Rührwerk; dabei fallen Au, 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 CuSO_4 , das dann ausgewaschen wird.

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

Ein Nachteil des Verfahrens ist die Bildung von Na_2SO_4 an der Luft, das sich mit der Zeit in den Laugen anhäuft und diese unbrauchbar macht.

b) Kissprozeß (1860 in Schmöllnitz 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 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 Ag_2S , auch Sulfosalze lösen sich darin auf. Bei der Laugung entstehen Ag-Na-Thiosulfat und CuS , das verlorengeht, will man nicht die Laugerückstände sulfatisierend rösten, um das Cu als CuSO_4 zurückzugewinnen.

Ein großer Vorteil ist neben der Löslichkeit der Ag-S-Verbindungen die Unschädlichkeit von Kalk, da CaO schon beim Auswaschen des Röstgutes dadurch unschädlich gemacht werden kann, daß man dem Waschwasser etwas CuSO_4 zusetzt; es bildet sich unlöslicher Gips und lösliches 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 Na_2S unter gleichzeitiger Ausfällung noch gelösten Kupfers. Der Niederschlag enthält neben Ag_2S , CuS und S und wird entweder sulfatisierend geröstet oder mit heißer konzentrierter Schwefelsäure behandelt; aus der verdünnten Lösung fällt man dann Ag durch Cu unter Gewinnung von CuSO_4 .

3. Der Augustinprozeß.

1843 durch Augustin auf der Gottesbelohnungs-Hütte in Hettstedt zur Verarbeitung von 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 AgCl und dessen Auslaugung mittels einer konzentrierten wässrigen, heißen Lösung von Kochsalz. 100 Tle. Lösungsmittel lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur 0,1 Tl. AgCl , in der Hitze bis 0,5 Tle. entsprechend 0,4 Tle. Ag; man ist daher gezwungen, mit sehr großen Laugemengen zu arbeiten. Außerdem ist das Ausbringen nicht sehr gut (78,5%), da das 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 NaCl -haltigen sauren Laugen ist, soweit dabei Ag in Lösung geht, nichts anderes als die Anwendung desselben Prinzipes.

Beim Verdünnen der Laugen fällt AgCl als solches aus; das Auswaschen muß daher mit konzentrierter Salzlösung erfolgen. Zur Ausfällung des Ag dient met. Cu, das aus den Endlaugen durch Fe abgeschieden wird. Das Zementsilber ist durch met. Cu, CuCl , Cu-Oxychlorid und PbCl_2 verunreinigt.

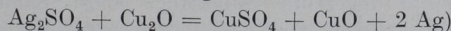
4. Der Ziervogelprozeß.

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 CuSO_4 (bei ca. 650° beginnend, bei 825° vollständig) und der des Ag_2SO_4 (bei ca. 750° 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 Ag_2S schon bei schwacher Rotglut in Ag und SO_2 ; unter dem Einfluß von SO_3 , das bei der Zersetzung von Schwermetallsulfaten frei wird, bildet sich daraus bei höheren Temperaturen erst Ag_2SO_4 . Dieses zerfällt wieder bei 1108° in Ag, SO_2 und 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 PbSO_4 hüllt außerdem die Ag_2SO_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 FeSO_4 offenbar für die Bildung von Ag_2SO_4 zu niedrig ist, während die von CuSO_4 ausreicht, erhält man die besten Resultate mit einem Stein, der fast ausschließlich aus Cu_2S und Ag_2S besteht und zunächst einem sulfatisierenden Rösten bei niedriger Temperatur unterworfen und daran anschließend einem Hitzeegrad ausgesetzt wird, der zwar zur Zersetzung von CuSO_4 , nicht aber zu der von Ag_2SO_4 ausreicht.

Die Bildung von CuSO_4 erreicht ihren Höhepunkt bei ca. 550°, die Zersetzung erfolgt lebhaft bei 825°; anfangs bildet sich neben CuO auch Cu_2O , 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 Cu_2O und CuO schmilzt. Cu_2O ist sehr schädlich, da es beim nachfolgenden Laugen reduzierend auf Ag_2SO_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 Cu_2O vollständig in CuO verwandelt wird, ohne daß Ag_2SO_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 CuSO_4 bzw. CuO übergeführt wird; dasselbe gilt von dem Ag-Gehalt dieser Cu-Ausscheidungen, da ja die Bildung von Ag_2SO_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 CuSO_4 , die Überführung von Cu_2O in CuO und von Ag in Ag_2SO_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.-% 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 Ag_2SO_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% Ag , wurden nicht gewaschen, sondern mitsamt der anhaftenden Lauge in einem kleinen Handflammofen 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% 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 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 AgCl ; anscheinend erhält man nur dann einigermaßen befriedigende

Resultate, wenn sich gleichzeitig andere, bei der genannten Temperatur flüchtige Chloride bilden, die dann das AgCl mitreißen. Auch die leichte Hydrolyseierung des AgCl durch Wasserdampf im Ofen unter Bildung von Ag und 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 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 Cu , Pb , Bi , As , Sn und 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 Ag zu S im Gegensatz zum Au . Als Schwefelungsmittel diente elementarer Schwefel (uraltetes Verfahren, verbessert durch Pfannen-schmied-Oker) oder Sb_2S_3 („Scheidung durch Guß und Fluß“ der Alchimisten); außer dem Ag wurden auch Verunreinigungen in Sufide übergeführt, die sich als goldfreier Stein („Plachmal“) vom Gold-Regulus absonderten.

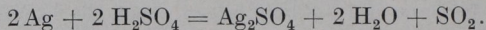
B. NASSER WEG.

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 Cu -Gehalt soll möglichst niedrig sein und darf keinesfalls 10% überschreiten. Theoretisch ist vollständige Löslichkeit noch bei einem Verhältnis 1,00 Au :1,75 Ag möglich.

Da Ag und 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 achtel Mole auseinanderliegen (z. B. $\frac{3}{8}$ Mol Au , $\frac{5}{8}$ Mol Ag). Die Erklärung ergibt sich aus dem Feinbau der 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:



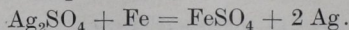
Voraussetzung ist die Verwendung konz. Schwefelsäure von 66° Bé (100%); Ag löst sich in $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes kochender, im Vierfachen seines Gewichtes kalter H_2SO_4 . Außer Ag geht Zn in Lösung, während Au, Pt, Cu, Pb, Sn, As, Bi usw. zum Teil als Metalle, zum Teil als wasserfreie oder basische 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 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 Na_2PtO_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 Ag_2SO_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 Hinzulegieren 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 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% 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 NaNO_3 gemischt und sehr langsam eingeschmolzen; die anzuwendende Salpetermenge (15 bis 30%) richtet sich

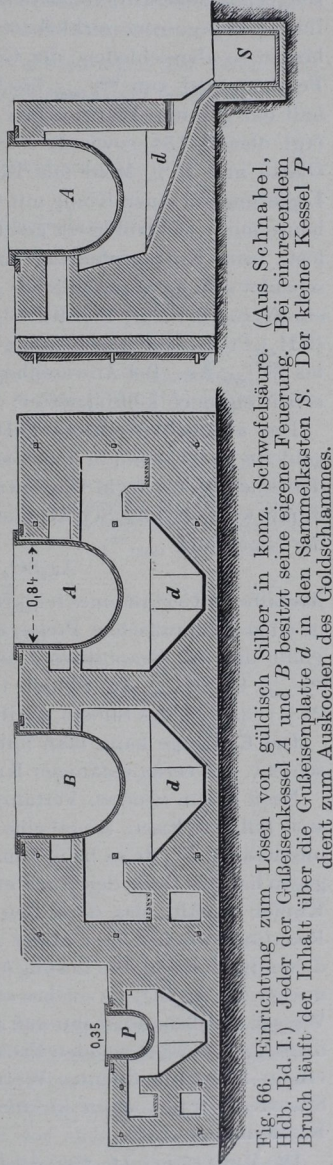
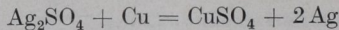


Fig. 66. Einrichtung zum Lösen von guldisch Silber in konz. Schwefelsäure. (Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.) Jeder der Gußeisenkessel *A* und *B* besitzt seine eigene Feuerung. Bei eintretendem Bruch läuft der Inhalt über die Gußeisenplatte *d* in den Sammelkasten *S*. Der kleine Kessel *P* dient zum Auskochen 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 FeCl₂) als Metall, Pt durch NH₄Cl als Platinsalmiak, (NH₄)₂PtCl₄, 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 Ag₂SO₄ 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 ge-
glüht 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 CuSO₄ · 5 H₂O.

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

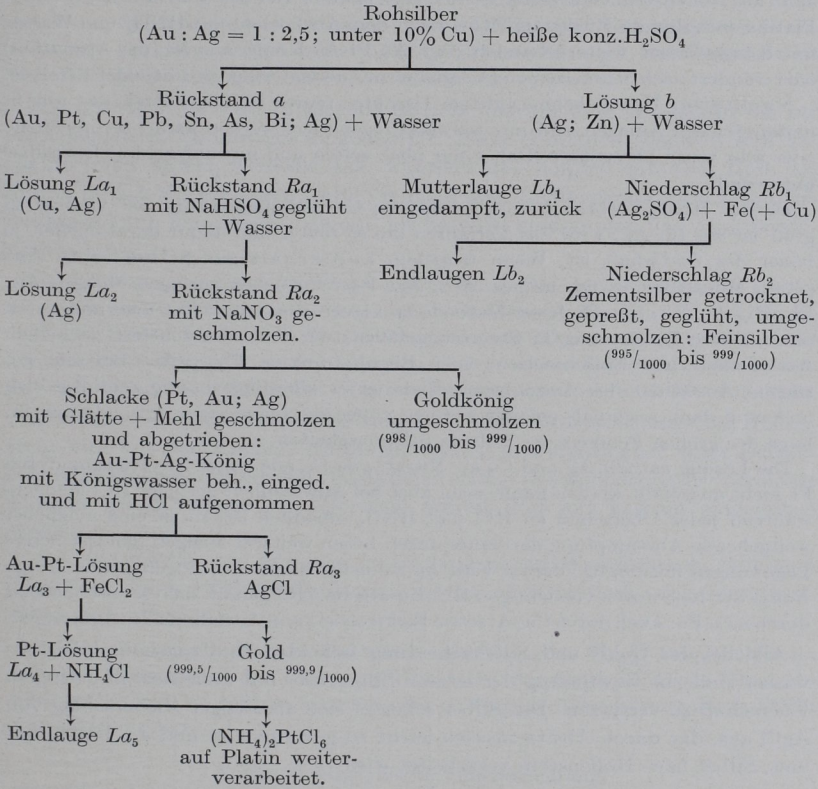
Nach einem neueren Verfahren benutzt man zur Ausfällung des Silbers das weit billigere Eisen, zumal eine Verunreinigung des Zementsilbers durch dieses unschädlich ist, da es beim Umschmelzen leicht verschlackt werden kann; dagegen hat das Eisen den Nachteil, daß es nach dem Abscheiden des Silbers auch Kupfer ausfällt, das dann den Niederschlag verunreinigt. Außerdem ist die Reaktion zwischen Fe und der Ag₂SO₄-Lösung sehr stürmisch. Man gebraucht daher die Vorsicht, die Lösung *b* zunächst so weit zu verdünnen, daß die Hauptmenge des Ag₂SO₄ als solches ausfällt (*Rb*₁); 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*₂) und FeSO₄ erfolgt lebhaft und unter Wärmeentwicklung; die Ausscheidung der letzten Silberreste findet dann in einem besonderen Fällkasten durch eine geringe Kupfermenge statt.

Die Mutterlauge *Lb*₁ vom Ausfällen des Ag₂SO₄ kann, wenn nicht sehr kupferreich, zunächst auf 60° B \acute{e} 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 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 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.

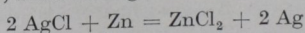
Nachteile: Unangenehme, giftige Dämpfe; teures Lösungsmittel, das nur in umfangreichen Anlagen und nur teilweise regeneriert werden kann; zerbrechliche oder sehr teure Lösegefäße. Daher nur noch selten und nur auf goldreiches Silber angewandt.

Da der 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 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 NH_3 -Wasser geschüttelte und filtrierte Probe im Filtrat mit 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 HNO_3 gelöst und auf Höllenstein verarbeitet werden.

Die Gewinnung von Höllenstein.

Höllenstein, Silbernitrat, AgNO_3 , bildet farblose, durchsichtige Kristalle, kommt meist in Stangenform geschmolzen in den Handel.

Spez. Gew. 4,33; Schmelzp. 198° . Löslichkeit in Wasser von 100° : 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 HNO_3 , spez. Gew. 1,4; nach Nachlassen der Reaktion werden weitere 400 g Säure nachgesetzt. Bei Bleigehalt ist schließlich etwas H_2SO_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 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 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 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 Ag_2O als Oxyd abscheiden; es wird als solches zugesetzt oder in einem Teil der Lösung durch Fällern mit Alkali erzeugt.

3. Die elektrolytische Silberscheidung.

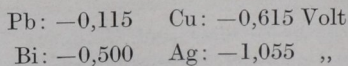
(Dr. H. Wohlwill.)

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 Haftintensität¹⁾ 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

¹⁾ 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 HNO_3 liegt offenbar dem Abscheidungspotential des Silbers nahe. Wenn also Mangel an Ag-Ionen auftritt, wird der Strom zunächst NO_3^- -Ionen reduzieren, ehe es zur Entladung von Cu-Ionen kommt. Man darf aber mit der Zufügung von freier HNO_3 nicht über die Grenze von etwa 1% hinausgehen, da die Reduktion der 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.

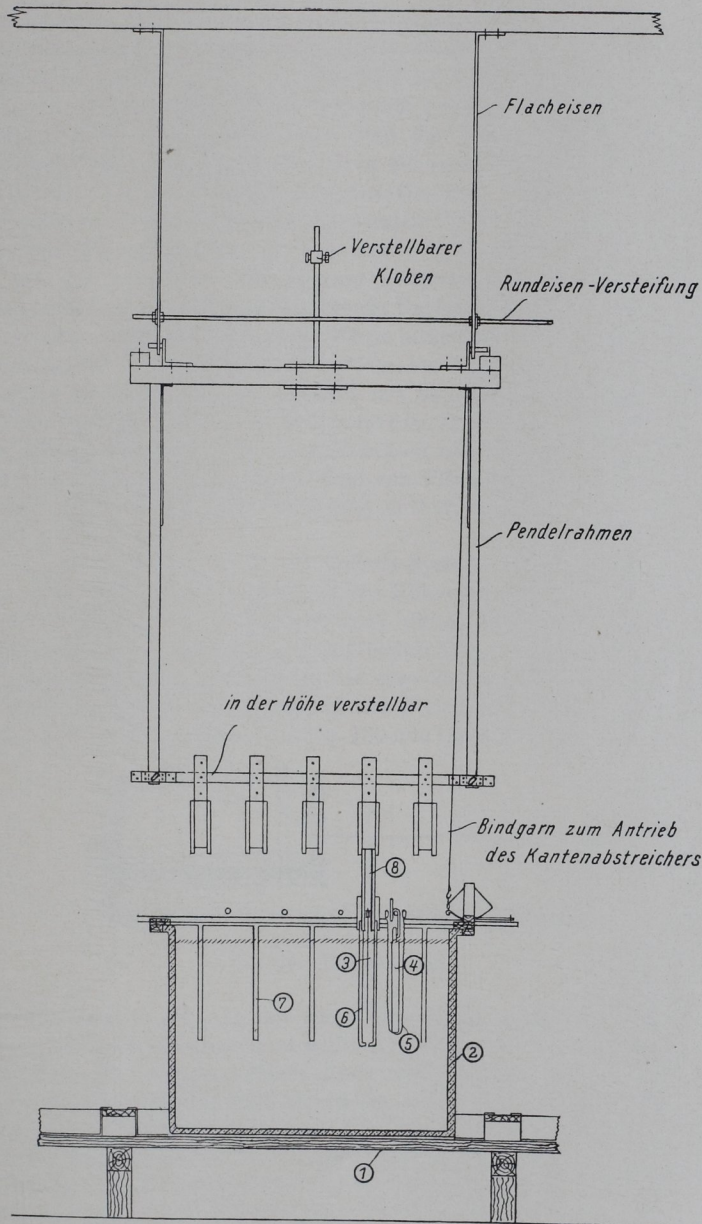


Fig. 67.

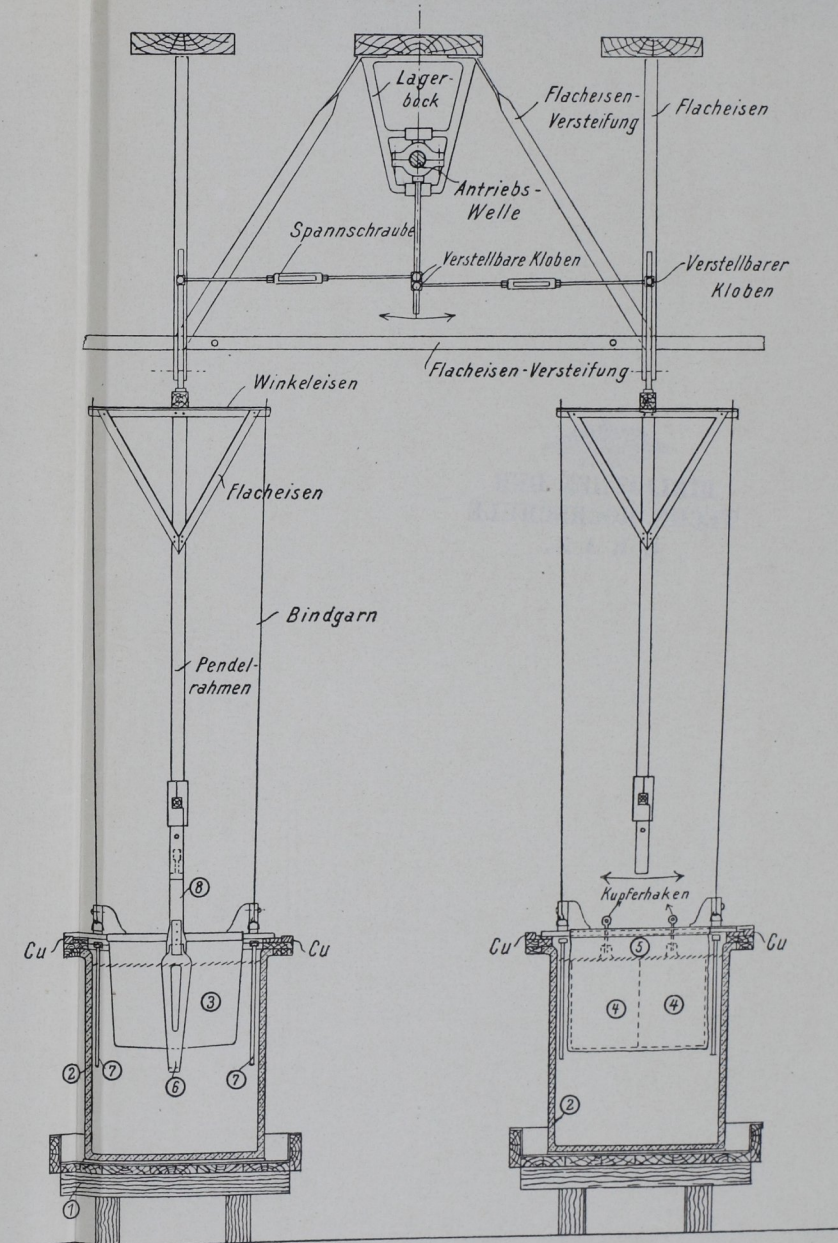


Fig. 68.

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

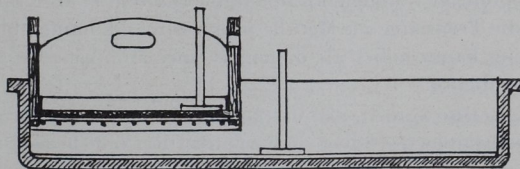


Fig. 69. Balbach-Tank.

der Steinzeugwanne ruht ein mit leicht durchlässigem Wollstoff umspanntes Holzgestell, auf dessen rostartigem Boden 4 bis 6 Anoden von je 200×300 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.

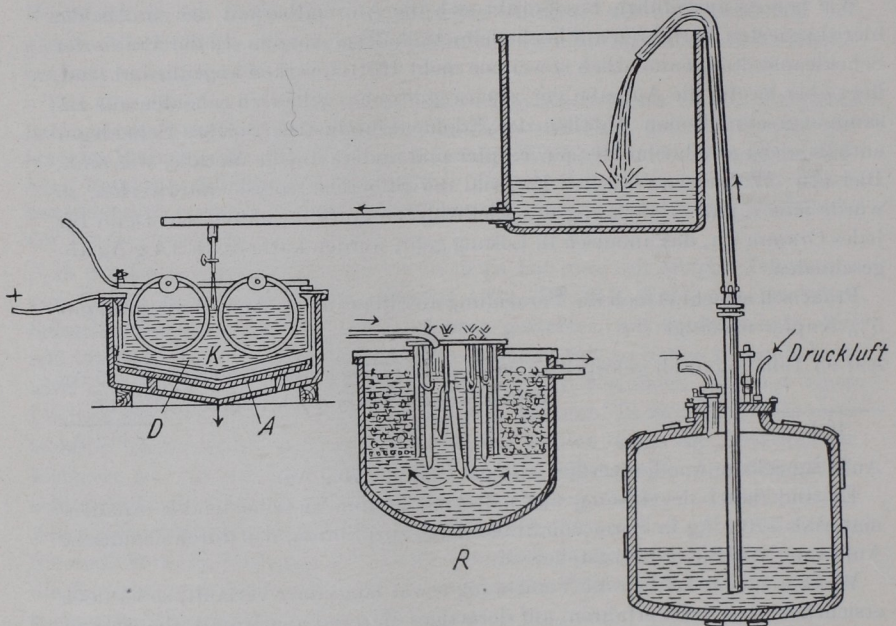


Fig. 70. Elektrolyseneinrichtung nach Dietzel. *K* die zylindrische rotierende Kathode; *A* die aushebbare Unterlage für das Anodenmaterial; *D* Leinwandfilter; *R* Silberfällgefäß.

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 Edelmetallegierungen 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.