

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Metallurgie

Gewinnung und Verarbeitung der Metalle und ihrer Legierungen, in praktischer und theoretischer, besonders chemischer Beziehung

Die Metallurgie des Silbers und Goldes

Percy, John

Braunschweig, 1881

Silber

S i l b e r .

Ag = 107,93.

Krystallform. Die schönen Krystalle des gediegenen Silbers von Kongsberg und anderen Orten zeigen die Formen des regulären Systems, unter denen der Würfel vorherrscht. Geschmolzenes Silber bildet beim Erstarren öfter Oktaëder. Auch die Bruchfläche ist krystallinisch, bei seiner Geschmeidigkeit zeigen jedoch Zerreißungsflächen ein faseriges oder sehniges, hakiges Gefüge.

Die Farbe ist rein weiss, ohne jede Beimischung, genau so wie die des Kaliums, Natriums, Lithiums und einiger anderen Metalle. Der Glanz ist ein höchst vollkommener Metallganz, und eine polirte Silberfläche bildet einen ausgezeichneten Spiegel. In Bezug auf Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit wird das Silber nur vom Golde übertroffen. Allein nur im compacten Zustande besitzt es diese Eigenschaften, denn wenn Silberverbindungen auf nassem Wege reducirt werden, erhält man es oft als ein graues oder schwarzes Pulver¹⁾, freilich unter Umständen auch in Form compacter, weisser, glänzender und spiegelnder Massen (galvanische und Glasversilberung). Die Härte des Silbers verhält sich zu der des Goldes und Kupfers = 5 : 4 : 7 (Calvert und Johnson). Die Zähigkeit und die Elasticität sind von Wertheim²⁾, Edlund³⁾ und Anderen untersucht worden.

An silbernen Gegenständen, welche lange Zeit in der Erde gelegen haben, hat man beobachtet, dass das Metall seine Zähigkeit und Dehnbarkeit vollständig verloren hat und ausserordentlich brüchig geworden ist. Derartige Beobachtungen sind an antiken silbernen Schmucksachen von Cypern⁴⁾, aus der Nähe von London, besonders aber an dem berühmten Hildesheimer Silberfunde gemacht worden, und es scheint, dass die stets vorhandene kleine Menge Kupfer den Process der Veränderung eingeleitet habe, indem sich Kupferchlorid bildete, welches einen Theil

¹⁾ H. Vogel, Pogg. Ann. 116, 289; 117, 316. ²⁾ Pogg. Ann., Ergänzbd. 2, 1. ³⁾ Ebendas. 126, 539. ⁴⁾ Church, Chem. News 1871, 23.

Silber in Chlorsilber verwandelte, wobei gleichzeitig auch das nie fehlende Gold sich von dem metallischen Silber schied¹⁾. Aehnlich sind die Erscheinungen an alten ausgegrabenen Silbermünzen und an solchen, welche lange Zeit im Seewasser gelegen hatten.

Volumgewicht.

G. Rose:

10,514 bis 10,528; aus Chlorsilber reducirt und geschmolzen.

10,537; dasselbe, gepresst.

10,553 bis 10,619; durch Eisenvitriol gefällt.

Temperatur = 14°.

Wertheim:

10,304 bis 10,369. Temperatur = 12 bis 13°.

Matthiessen (Holzmann): erhielt keine übereinstimmenden Zahlen. Er fand 10,424 bis 10,511, im Mittel 10,468. Temperatur = 13°.

Cooke:

10,469. Temperatur = 0°.

10,505; dasselbe, zu Draht gezogen.

Christomanos:

10,575; destillirtes.

Roberts:

9,461; geschmolzenes Silber.

Ausdehnung. Der Ausdehnungscoefficient des gegossenen Silbers zwischen 0° und 100° ist 0,00199; Calvert und Johnson. Ist das Volum bei 0° = 1, so ist es bei 100° = 1,00583; Matthiessen. Der lineare Ausdehnungscoefficient ist bei 40° = 0,0000192, und die Zunahme der Längeneinheit beträgt von 0° bis 100° 0,001936; Fizeau.

Das Wärmeleitungsvermögen des Silbers und Goldes verhält sich nach Despretz = 100 : 102,8, nach Calvert und Johnson = 100 : 98, nach Wiedemann und Franz aber = 100 : 60.

Die spezifische Wärme fanden

Dulong und Petit. . . 0,0557 von 0° bis 100°,

Regnault. 0,05701 desgl.

Bunsen 0,0559.

Der Schmelzpunkt ist nach

Prinsep und Pouillet 1000°,

Becquerel 960°,

Riemsdyk 1040°.

Flüchtigkeit. In sehr hohen Temperaturen (Knallgasgebläse elektrischer Flammenbogen) ist das Silber flüchtig, und Stas hat es in einem Kalkgefäße zu destilliren vermocht. Nach Riemsdyk verflücht-

¹⁾ Schertel im Journ. f. prakt. Chem. (2) 3, 317.

tigt es sich im Wasserstoffstrom schon oberhalb des Schmelzpunktes vom Kupfer (1330°).

Beim Rösten silberhaltiger Erze und Hüttenproducte findet erfahrungsmässig ein Silberverlust durch Verflüchtigung statt, worüber Plattner wichtige Versuche angestellt hat¹⁾.

Optische Eigenschaften. Blattsilber lässt blaues und gelbes Licht hindurch.

Elektricitätsleitung. Sie ist für Silber unter den Metallen die grösste, und wenn sie = 100 gesetzt wird, ist die des Kupfers nach Matthiessen nur 72 bis 77.

Absorption von Sauerstoffgas durch Silber. Nach Graham absorbiert rothglühendes Silber Sauerstoff und hält 0,545 seines Volums beim Erkalten zurück. Im porösen, schwammigen Zustande soll die absorbirte Menge das sechs- bis achtfache Volum betragen.

Weit wichtiger für den Metallurgen ist die Fähigkeit des geschmolzenen Silbers, Sauerstoffgas zu absorbiren, und indem dasselbe im Moment des Erstarrens wieder entweicht, entsteht die längst bekannte Erscheinung des Spratzens. Ihre Erklärung verdanken wir S. Lucas in Sheffield (1815), welcher zugleich bewies, dass das Spratzen durch Aufwerfen von Kohlenpulver verhindert wird. Chevillot bestätigte 1820 diese Angaben mit dem Hinzufügen, dass auch ein gewisser Gehalt an Kupfer hinderlich sei. Gay-Lussac leitete (1830) Sauerstoffgas durch geschmolzenes Silber und fand, dass beim Erstarren eine reichliche Menge des Gases entwich. Als er auf flüssiges Silber wiederholt Salpeter warf und das Ganze unter Wasser tauchte, sah er das 22fache Volum an Sauerstoffgas sich entwickeln. Später (1846) stellte H. Rose eine Reihe von Versuchen über das Spratzen des Silbers an²⁾. Unter einer Salpeterdecke erstarrtes Silber spratzt ebenso wie an freier Luft, und nur, wenn man zuletzt starke Hitze gegeben hat, ist die erstarrte Silberfläche eben, wahrscheinlich weil das Silber nach dem Spratzen nochmals flüssig geworden war. Zweifach chromsaures Kali wirkt wie Salpeter. Dagegen findet beim Schmelzen von Silber unter chloresurem Kali kein Spratzen statt, weil der Sauerstoff schon vor dem Schmelzen des Silbers entweicht, und ebenso ist es bei der Reduction von Chlorsilber durch kohlenensaures Alkali. Unter einer Schicht Kochsalz oder Potasche erfolgt kein Spratzen.

Russell und Matthiessen fanden, dass nur Sauerstoff oder atmosphärische Luft ein Spratzen hervorrufen, nicht aber Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure oder Kohlenoxyd, wenn man diese Gase durch geschmolzenes Silber leitet.

Während Gold die Erscheinung nicht zeigt, tritt sie bei Goldsilberlegirungen noch ein, wenn der Goldgehalt $\frac{1}{3}$ beträgt, Levöl³⁾.

¹⁾ Plattner, Die metallurgischen Röstprocesse. Freiberg 1856, S. 113, 235.

²⁾ Pogg. Ann. 68, 283. ³⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 39, 167.

Beim Zusammenschmelzen von Gold (von S. Francisco) mit Kupfer in dem Verhältniss 9 : 1 in der Münze zu Osaka, Japan, beobachtete Tookey, dass die Muffel (Graphit und Thon) mit feinen Körnern der Legirung, von rothem Kupferoxydul äusserlich überzogen, bekleidet war. Diese Erscheinung, durch eine Gasentwicklung hervorgerufen, und bei Gold, Silber und Kupfer als Spratzen oder Spritzen längst bekannt, zeigte sich auch, wenn die geschmolzene Legirung von Silber und Kupfer aus dem Ofen genommen wurde; es entstand ein lebhaftes Aufbrausen, wodurch staubartige Partikel massenhaft in die Luft zerstreut wurden. Hierbei entwickelte sich schweflige Säure, die, aus den brennenden Kokes gebildet, von den flüssigen Metallen zuvor absorbiert worden war.

Bekanntlich zeigt reines Kupfer die Eigenschaft des Spritzens, d. h. während der Abkühlung des flüssigen Metalles wird ein Theil in Gestalt feiner Körner in die Höhe geworfen (Spritzkupfer, Kupferregen). Diese Erscheinung tritt im Garherde gleichwie im Flammofen ein, sie dauert nach Herter beim Raffiniren des Mansfelder Kupfers 1 bis 2 Stunden. Giesst man nachher eine Probe aus, so presst sich ein Theil aus der erstarrten Oberfläche und man bemerkt den Geruch der schwefligen Säure, während der Guss blasig, grobkristallinisch und faserig ist. Setzt man aber das Raffiniren fort, so wird die Erscheinung schwächer, die Blasen des Gusses werden mikroskopisch und das Kupfer steigt nicht mehr.

Nach Allem scheint es, dass das Spritzen und Steigen des Kupfers nicht immer denselben Grund habe. Da es bei reinem Kupfer durch Abhalten der Luft beim Schmelzen und Ausgiessen verhindert wird, so liegt hier vielleicht nur eine Absorption von Luft vor. Wenn aber schweflige Säure sich entwickelt, so kann dies nur dadurch geschehen, dass Kupferoxydul und Schwefelkupfer bei einer gewissen Temperatur sich gegenseitig zersetzen. Es mag hier an die mit Kupfer bekleideten Blasenräume vieler Kupfersteine erinnert werden¹⁾.

Silberoxyde.

Obwohl das Silber sich unter gewöhnlichen Umständen an der Luft nicht oxydirt, so nimmt man doch an, dass das bräunliche Pulver, in welches das Metall durch einen starken elektrischen Strom oder aus dem Knallgasgebläse verwandelt wird, Silberoxyd sei.

Plattner²⁾ behauptet, dass beim Erhitzen eines Gemenges von Quarz und feinertheiltem Silber im trocknen Sauerstoff ein Sublimat von Silber entstehe, weil sich in einer gewissen höheren Temperatur Silberoxyd bilde und dieses in einer niedrigeren Temperatur reducirt

¹⁾ Siehe mein Lehrbuch der chemischen Metallurgie. Zweite Auflage 1865, S. 277. ²⁾ Röstprocesse S. 161.

werde. Allein Percy hat jene Beobachtung nicht bestätigt und vermuthet, Plattner habe kein reines Sauerstoffgas benutzt.

Dass aber Silber durch Erhitzen mit anderen Oxyden sich in Oxyd verwandle, hat schon Berthier nachgewiesen, indem er Kupferoxyd, Mennige und Mangandioxyd wählte, welche hierbei in die niederen Oxyde verwandelt wurden. Aehnlich wirken die Sulfate und Nitrate von Kupfer und Blei, und wenn man Silber mit Arsensäure schmilzt, bildet sich arsen-saures Silber, während arsenige Säure entweicht. Ebenso entsteht bei Anwendung von antimoniger Säure antimon-saures Silber. Ueberhaupt aber findet beim Rösten von arsen- oder antimonhaltigen Erzen oder Hüttenproducten, wenn dieselben Silber führen, einerseits die Bildung jener schwer zersetzbaren Silbersalze, und andererseits eine Verflüchtigung von Silber statt, wodurch sich erhebliche Silberverluste ergeben. Plattner bestimmte den Silbergehalt der beim Rösten von silberhaltigem Speiskobalt in den Giffängen abgesetzten arsenigen Säure, und während in dem behufs der Extraction zu röstenden Kupfersteine des Mansfeldischen das Verhältniss von Silber und Kupfer = 1 : 150 — 200 ist, ist es in dem Flugstaub der Röstöfen = 1 : 128 — 288, so dass derselbe unter Umständen selbst silberreicher sein würde als die Beschickung (Steinbeck).

Silberoxyd, Ag^2O , fällt auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge oder Baryt- (Kalk-) -wasser zu Silberlösungen als bräunliches Pulver, welches getrocknet wasserfrei ist und sich zwischen 250° und 300° vollständig reducirt, was in Wasserstoff schon bei 100° der Fall ist. Aus einer Lösung in Ammoniak scheidet es sich allmählig in glänzenden violetten mikroskopischen Krystallen aus (H. Vogel). Es ist in Wasser (in 3000 Thln.) löslich und diese Lösung (wahrscheinlich AgHO enthaltend) reagirt alkalisch und hat die Eigenschaften einer starken Basis. Beim Erhitzen mit einer Lösung von Alkalichloriden verwandelt es sich in Chlorsilber, während kaustisches Alkali frei wird; bei einem Ueberschuss von Chlornatrium löst dasselbe das Chlorsilber auf, welches beim Erkalten oder Verdünnen sich theilweise abscheidet (Percy). Beim Zusammenreiben mit oxydirbaren Körpern (rothem Phosphor, Schwefel, Schwefelmetallen) entsteht eine Feuererscheinung.

Von grossem Interesse sind H. Rose's Versuche über das Verhalten des Silberoxyds zu gewissen Metallsalzen¹⁾. Mit schwefelsaurem Manganoxydul bildet es einen schwarzen Körper, welcher aus Silberoxydul (Ag^4O) und Manganoxyd besteht. Aehnlich ist die Wirkung auf Eisenoxydulsalze, wodurch schwarzes Silberoxyd-eisenoxyd entsteht. Aus Kupfersalzen scheidet es Kupferoxyd ab, so dass man eine kupferhaltige Lösung eines Silbersalzes durch Behandlung mit Silberoxyd leicht rein erhalten kann. Aus Lösungen von Nickel, Blei, Kadmium, Zink werden die betreffenden Oxyde nur theilweise gefällt.

1) Pogg. Ann. 101, 214, 321, 497.

Silberoxydul, Ag_2O , bildet sich beim Erhitzen von Silbersalzen organischer Säuren in Wasserstoff auf 100° . Aus der Lösung des so entstehenden gelben oder braunen Oxydulsalzes wird es durch Alkalien schwarz gefällt. Auch bei Einwirkung von Silber auf neutrale Lösungen von Wasserstoffdioxyd soll es sich als ein hellgraues Hydrat abscheiden¹⁾. Durch Sauerstoffsäuren zerfällt es in Silber und Silberoxyd.

Silbersuperoxyd, Ag_2O_2 (AgO), scheidet sich bei der Elektrolyse einer Silberlösung an der positiven Platinelektrode schwarz und öfter in feinen Krystallen ab. Auch durch Einwirkung von Ozon auf Silber oder Silberoxyd bildet es sich. In Salpetersäure bildet es eine braune, in Schwefelsäure eine dunkelgrüne nach Ozon riechende Lösung²⁾.

Schwefelsilber, Ag_2S .

Die Oberfläche des Silbers wird durch Berührung mit Schwefel, Schwefeldämpfen und Schwefelwasserstoff in braunes Schwefelsilber verwandelt. Silber zerlegt Schwefelwasserstoff in höherer Temperatur vollständig, während umgekehrt Schwefelsilber durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Silber reducirt wird. Die Verbindung entsteht leicht und unter Erglühen beim Zusammenschmelzen von Silber mit Schwefel. Es ist grau krystallinisch, etwas geschmeidig und stimmt mit dem natürlichen Schwefelsilber, dem regulär krystallisirten Silberglanz, überein, dessen Volumgewicht 7,19 bis 7,36 angegeben wird, während das des künstlichen nach Karsten nur 6,85 wäre. Auf nassem Wege entsteht es aus Silberlösungen und Schwefelwasserstoff. Bei Luftausschluss ist es in der Hitze beständig. Von wässerigen Alkalien und Lösungen, von Chloriden wird es nicht angegriffen, von Cyankalium jedoch, wiewohl schwierig, unter Bildung von Cyansilber aufgelöst (Percy). Von Salpetersäure wird es zersetzt. Schwefelsilber ist ein Bestandtheil der färbenden Masse des Niello, d. h. der färbenden dunklen Masse, mit welcher die vertieften Zeichnungen auf Gold- oder Silberflächen ausgefüllt sind (z. B. die Tuladosen). Die Masse besteht aus einem zusammengeschmolzenen Gemisch von Silber, Kupfer und Schwefel³⁾. Ebenso ist Schwefelsilber die Substanz des fälschlich so genannten „oxydirten Silbers“, mit welchem silberne Gegenstände oberflächlich bekleidet werden, und das durch Behandlung mit einer Lösung von Schwefelkalium hergebracht wird.

Um Silberflächen von dünnen Schichten Schwefelsilbers zu befreien, dient etweder übermangansaures Kali, oder nach Percy besser eine kalte Lösung von Cyankalium. In der gewöhnlichen Praxis bedient man sich einer Lösung gewisser Salze, namentlich von Salpeter und Soda.

¹⁾ Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 142, 105. ²⁾ Vergl. Mahla, Ann. Chem. Pharm. 82, 289. ³⁾ S. Hausmann in Karsten's und Dechen's Archiv 1850.

Nach Versuchen von Percy können 100 Thle. Silber im geschmolzenen Zustande 19,56 Thle. Schwefelsilber auflösen, was dem Verhältniss 12 Ag : Ag²S entspricht.

Schwefelsilber schmilzt mit Schwefelkalium zusammen und bleibt beim Behandeln mit Wasser fein zertheilt zurück.

Verhalten zum Sauerstoff. Auch das auf nassem Wege dargestellte Schwefelsilber oxydirt sich nicht an feuchter Luft (Percy). Beim Erhitzen an der Luft entsteht, selbst in einer möglichst niedrigen Temperatur, niemals schwefelsaures, sondern metallisches Silber neben schwefliger Säure, und sind die gegentheiligen Angaben Berthier's unrichtig (Percy). Diese Thatsache ist jedoch schon längst durch Plattner bekannt¹⁾, der aber zugleich gezeigt hat, dass wenn beim Rösten Schwefelsäure in Dampfform vorhanden ist, metallisches Silber gleichwie Schwefelsilber in das Sulfat verwandelt werden²⁾. Bei der Extraction silberhaltiger Kupfersteine ist dieser Vorgang von grösster Bedeutung, insofern durch das Rösten der ganze Silbergehalt in Sulfat übergeführt werden muss.

Verhalten zum Wasserstoff. Schwefelsilber wird leicht und vollständig zu Metall reducirt.

Wirkung des Wasserdampfes. G. Bischof fand³⁾, dass Schwefelsilber, in Wasserdampf erhitzt, bei Temperaturen, welche weit unter seinem Schmelzpunkt liegen, metallisches Silber bildet, welches in denselben draht-, baum- und moosartigen Gestalten wie das natürliche gediegene Silber aus der Masse hervortritt, woraus er auf eine gleiche Bildung für dieses schliesst. Bischof hat seine Versuche später mit Silberglanz wiederholt⁴⁾, und dabei weder Schwefelwasserstoff noch schweflige Säure, sondern nur geringe Mengen Schwefelsäure wahrgenommen, so dass Er keine Wasserzersetzung, sondern nur eine Wirkung der den Wasserdampf begleitenden Luft annimmt. Auf dieselbe Ursache muss auch die Bildung von Silber aus geschmolzenem Schwefelsilber während des Erkaltens zurückgeführt werden.

Dagegen giebt Regnault an, dass Schwefelsilber in der Rothglühitze von Wasserdampf unter Bildung von Schwefelwasserstoff reducirt werde. Percy bestätigt dies mit dem Hinzufügen, dass auch schweflige Säure und freier Schwefel dabei entstehen. Da ein Gemenge von Schwefel und Wasserdampf, über glühenden Bimsstein geleitet, dieselben gasförmigen Producte bildet, so scheint es, dass bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefelsilber beide Bestandtheile des Wassers sich mit dem Schwefel verbinden.

1) Röstprocesse S. 148. 2) A. a. O. S. 109, 110. 3) Pogg. Ann. 60, 385. 4) Lehrb. d. phys. u. chem. Geologie, II. Aufl. 1866, Bd. 3, S. 856.

Moesta, welcher die Versuche bei verschiedenen Temperaturen wiederholte, ist geneigt, den Process durch das Schema



zu erklären.

Wirkung verschiedener Metalle. Eisen. Dasselbe zersetzt Schwefelsilber in der Hitze vollständig, jedoch nur dann, wenn kein Schwefelkupfer zugegen ist. Bei der Behandlung von Schwefelsilber mit Eisen (Zink) und verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird Schwefelwasserstoff frei und Silber reducirt (Percy).

Kupfer, selbst überschüssiges, vermag Schwefelsilber in der Hitze nicht vollständig zu zersetzen. Fein zertheiltes Kupfer und Schwefelsilber mit Wasser übergossen liefern metallisches Silber (Percy). Früher nahm man, auf Grund der Angaben von Malaguti und Durocher, keine gegenseitige Wirkung in diesem Falle an, falls freie Säure nicht zugegen sei.

Blei wirkt ähnlich dem Kupfer, Quecksilber zerlegt Schwefelsilber schon beim Zusammenreiben unter Bildung von Silberamalgam, und diese Zersetzung erfolgt nach Malaguti und Durocher leichter als die des Chlorsilbers. Auch Rothgültigerz wird, wiewohl langsamer, durch Quecksilber zersetzt. Dagegen lässt sich nach den Genannten auf diese Art aus gewissen silberhaltigen Erzen kein oder nur wenig Silber abscheiden; so z. B. aus Zinkblende und Bleiglanz.

Nach meinen Versuchen wirkt Quecksilber auf Schwefelsilber (beim Kochen mit Wasser) langsam ein; in einem Versuche waren 12 Proc. des Schwefelsilbers zersetzt.

Wenn man jedoch Quecksilber und Eisen anwendet, so geht die Reduction des Silbers rasch von statten; durch halbstündiges Sieden waren 95,2 Proc. des Schwefelsilbers zersetzt.

Noch viel leichter erfolgt die Reduction bei Anwendung von Eisen oder Zink und verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche an sich Schwefelsilber nicht angreift. In diesem Falle entwickelt sich Schwefelwasserstoff, wie schon Percy gefunden hat. In einem Versuche fand ich 96,2 Proc. des Schwefelsilbers zersetzt. Chlorsilber war nicht vorhanden. Bei Zusatz von Quecksilber erhält man Silberamalgam.

Versuche mit Rothgültigerz in gleicher Weise ergaben wohl einen Angriff, der indess nicht bedeutend war.

Verhalten gegen Salze der Alkalien. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhielt Percy 88,7 Proc. des Silbers in reducirter Form; der Rest blieb in der aus Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali bestehenden Schlacke. — Soda wirkt ähnlich; in einem Versuche fanden sich 89,4 Proc. des Silbers reducirt¹⁾. — Chlornatrium

¹⁾ Glühen mit Kalk bewirkt keine Zersetzung (Percy).

bewirkt unter dem Einfluss der Luft die Bildung von Chlorsilber, metallischem Silber und schwefelsaurem Natron. — Cyankalium reducirt etwa $\frac{5}{6}$ des Silbers (Percy). — Schwefelsaures Natron übt in der Hitze keine zersetzende Wirkung aus. — Salpetersaures Kali im Ueberschuss bewirkt eine vollständige Abscheidung des Metalls. — Chlorsaures Kali liefert nur $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ des gesammten Silbers, der Rest bleibt als Chlorsilber mit dem Chlorkalium vereinigt, neben welchem auch schwefelsaures Kali sich bildet.

Verhalten zu Metalloxyden. Beim Zusammenschmelzen mit Bleioxyd in dem Verhältniss $\text{Ag}^2\text{S} : 2 \text{PbO}$ erfolgt eine vollständige Reduction beider Metalle unter Entwicklung von schwefliger Säure. Bei Anwendung von Kupferoxyd in derselben Proportion findet derselbe Vorgang statt (Percy).

Wirkung des Chlors. Nach H. Rose wird Schwefelsilber vom Chlor in der Kälte kaum, nach Karsten sehr merklich zersetzt. Nach Percy wird trocknes Schwefelsilber in trockenem Chlor bei gewöhnlicher Temperatur unter Erhitzung und Bildung von Chlorschwefel angegriffen und beim Erhitzen vollständig in Chlorsilber verwandelt. Auch auf nassem Wege erfolgt die Zersetzung, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure.

Wirkung der Chlorwasserstoffsäure. Nur die concentrirte Säure (oder Chlorwasserstoffgas) vermag das Schwefelsilber zu zersetzen. Percy bestätigt die Behauptung Sonnenschmidt's, dass die für die amerikanische Amalgamation bestimmten Erze durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Quecksilber zugute gemacht werden können, insofern er fand, dass Schwefelsilber auf diese Art bei 90° ein Amalgam liefert, welches fast den ganzen Silbergehalt von jenem bei der Destillation hinterlässt.

Chlorsilber, AgCl .

Eine der wichtigsten Silberverbindungen, auch für den Metallurgen, da es bei gewissen Extractionsmethoden und bei der Amalgamation eine Hauptrolle spielt.

Beide Elemente verbinden sich direct auf trockenem gleichwie auf nassem Wege. Aus Silberlösungen wird es durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Chlormetalle als weisser käsiger Niederschlag gefällt. Als Silberhornerz findet es sich regulär krystallisirt und ebenso (Combinationen von Oktaëder und Würfel) erhält man es aus einer Lösung in Ammoniak. Sein Volumgewicht ist nach dem Schmelzen und Erstarren 5,458 (Karsten), oder 5,548 (Boullay) oder 5,4 bis 5,5 (Rodwell). Es schmilzt bei etwa 360° zu einer rothgelben Flüssigkeit, ist nur in sehr starker Hitze etwas flüchtig, und erstarrt zu schwach gefärbter durchscheinender wachs- oder hornähnlicher Masse (Hornsilber), welche sich biegen und schneiden lässt.

Wegen seiner fast absoluten Unlöslichkeit sind Silbersalze und Chlorverbindungen gegenseitig sehr empfindliche Reagentien, wiewohl diese Empfindlichkeit durch die Gegenwart mancher anderen Substanzen wesentlich vermindert wird. So z. B. ist es löslich einerseits in Chlorwasserstoffsäure, andererseits in Lösungen von Chlornatrium und anderen Chloriden. Durch Verdünnen wird es aus solchen Lösungen theilweise gefällt. Auf der Löslichkeit des Chlorsilbers in Kochsalzlösung beruht Augustin's Extractionsmethode. Das Maass der Löslichkeit in jenen Substanzen ist durch Versuche von A. Vogel¹⁾ bestimmt worden. Aehnliche Versuche hat Hahn angestellt²⁾. Wir führen hier nur an, dass ein Liter einer gesättigten Kochsalzlösung an Chlorsilber löst:

0,95	g	nach	A. Vogel,
1,27	"	"	Hahn,
0,807	"	"	Becquerel.

Ein Liter gesättigte Chloreocalciumlösung enthält bei gewöhnlicher Temperatur:

0,93	g	nach	A. Vogel,
0,835	"	"	Hahn,
1,895	"	"	Percy,

letzteres nach Verlauf von zwei Monaten.

Chlorsilber ist leicht löslich in wässrigem Ammoniak, in Cyankalium und in unterschwefligsaurem Natron, welches letztere auch zur Extraction im Grossen vorgeschlagen wurde.

Alle diese Angaben über die Löslichkeit des Chlorsilbers beziehen sich auf das gefällte, amorphe. Nach dem Schmelzen ist es weit weniger löslich.

Die von Wetzlar entdeckte Löslichkeit des Chlorsilbers in Chlornatrium und anderen elektropositiven Chloriden beruht auf der Bildung isomorpher Mischungen (AgCl ist isomorph KCl , NaCl , AmCl). Durch Zusammenschmelzen von Chlorsilber und Kochsalz entsteht eine sich am Licht schwärzende Masse, welche in Wasser einen Theil des ersteren zurücklässt. Percy erhielt aus einer heissen gesättigten Lösung Würfel mit einem Gehalt von 1,74 Proc. Chlorsilber.

Nach Stas ist der moleculare Zustand des Chlorsilbers von wesentlichem Einfluss auf seine Löslichkeit, denn nach Demselben tritt es auf: 1) gallertartig, 2) käsig, 3) pulverig, 4) körnig krystallinisch; diese verschiedenen Zustände hängen von der Art seiner Ausfällung ab, und in dem zweiten ist es am löslichsten.

Die Schwärzung des Chlorsilbers am Licht ist bekannt. Nur das direct aus Silber und Chlor dargestellte wird nach Percy selbst im

¹⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1874, S. 290.

²⁾ Transact. Am. Inst. of Mining Engineers 2, 99.

Sonnenlicht nicht verändert, obwohl Spiller das Gegentheil behauptet. Auch das bei Gegenwart von etwas Quecksilberchlorid gefällte schwärzt sich nicht (Liebig, Field). Wird es mit Luft oder Chlor in Glasröhren eingeschlossen dem Sonnenlicht ausgesetzt, so schwärzt es sich, wird aber im Dunkeln wieder weiss. Durch Versuche von H. Vogel ist erwiesen, dass bei der Einwirkung des Lichtes das Chlorsilber in Subchlorid und Chlor zerfällt, und dass metallisches Silber hierbei nicht entsteht.

Für den Metallurgen ist die Bildung und die Zersetzung des Chlorsilbers gleich wichtig.

Bildung des Chlorsilbers. Sie erfolgt:

1. durch Einwirkung des Chlors auf metallisches Silber auf trockenem oder nassem Wege. Ebenso auf Schwefelsilber. (S. dieses.)
2. Durch Chlorwasserstoffgas, wenn dasselbe in der Glühhitze auf metallisches Silber (oder Schwefelsilber) wirkt.

Beide Bildungsweisen greifen Platz bei gewissen Röstprocessen, indem schwefelhaltige Erze oder Producte mit Kochsalz (in Gegenwart von Luft und Wasserdampf) geröstet werden, wobei Chlor und Chlorwasserstoff ihre Wirkung oft gleichzeitig ausüben.

3. Durch die Wirkung gewisser Chlormetalle auf Silber, unter welchen das Chlornatrium (Kochsalz) besonders in Betracht kommt. Aus den Versuchen von Winkler¹⁾ und von Plattner weiss man, dass feines Blattsilber nach dem Glühen zwischen Kochsalzschichten ganz verschwunden ist, da das Chlorsilber mit dem Chlornatrium zusammenschmilzt. Später zeigte H. Rose²⁾, dass beim Schmelzen von Silber unter einer Kochsalzdecke das Metall an Gewicht verliert, während das Kochsalz in Wasser Chlorsilber absetzt. Da die Lösung nicht alkalisch ist, nimmt H. Rose an, das entstandene Natron verflüchtigt sich in dem Maasse, als es sich bildet. Ein Zusatz von kohlensaurem Alkali verhindert natürlich die Bildung des Chlorsilbers, mithin auch einen Verlust an Silber. Immer hängt der Erfolg von der Form des Silbers, der Temperatur und der Dauer des Schmelzens ab, und Percy führt an, dass in einem Versuche von R. Smith 78,76 Proc. des Metalls in Chlorsilber verwandelt wurden.

Auch auf nassem Wege erfolgt die Bildung des Chlorsilbers durch Chlor, Chlorwasserstoff³⁾ und Chloride, wengleich in geringerem Maasse. In einer Kochsalzlösung ist dies, wenigstens bei Luftzutritt, sicher der Fall und der Ueberzug von Chlorsilber auf Silber, welches lange im Seewasser gelegen, ist diesem Process zuzuschreiben. Die Löslichkeit des Silbers in Kochsalzlösung ist neuerlich noch von Deville bestätigt worden, sowie, dass die Flüssigkeit hierbei eine alkalische Reaction annimmt. Percy fand, dass der Zutritt der Luft hierbei noth-

¹⁾ Die europäische Amalgamation der Silbererze 1848, S. 166. ²⁾ Pogg. Ann. 68, 283. ³⁾ Die Löslichkeit von Silber in Chlorwasserstoffsäure ist schon von d'Elhuvar nachgewiesen. (S. den Abschnitt über Cementation.)

wendig ist, und dass bei Ausschluss derselben kein Silber gelöst wird.

Nach Versuchen von Dick wird Schwefelsilber von einer Kochsalzlösung nicht angegriffen.

H. Rose hat gezeigt, dass Kupfer, mit Kochsalz geschmolzen, Kupferchlorür liefert, eine Legirung von Kupfer und Silber in gleichem Falle auch nur dieses Product. Dass solche Legirungen in Kochsalzlösungen einen Angriff erleiden, ist durch Versuche von Percy erwiesen und wird durch Bildung von Chlorsilber an Silbermünzen, welche lange Zeit in der Erde lagen, und an silbernen Geräthen, wie an dem bekannten Hildesheimer Silberfunde, bestätigt, die Schertel in dieser Beziehung näher untersucht hat¹⁾. Auch hier scheint das vorhandene Kupfer zunächst in Chlorid sich verwandelt zu haben, welches im Contact mit dem Silber die Bildung von Kupferchlorür und Chlorsilber hervorrief.

Bildung des Chlorsilbers mittelst höherer metallischer Chloride. Diejenigen Metallchloride, welche sich in niedere Chlorstufen verwandeln können (Kupferchlorid, Eisenchlorid), bilden bei ihrer Einwirkung auf Silber, Schwefelsilber und die Verbindungen desselben mit Schwefelarsen oder Schwefelantimon Chlorsilber. Diese Vorgänge finden bei der Amalgamation statt und sollen hier im Zusammenhang betrachtet werden, wobei wir uns auf das Verhalten des Kupferchlorids beschränken, und ausserdem nur noch das des Kupferchlorürs hinzufügen.

Kupferchlorid und Silber. Eine Lösung von Kupferchlorid verwandelt Silber in Chlorsilber, indem Kupferchlorür entsteht:



Dies ist durch Versuche von Karsten, Boussingault und Percy festgestellt. Die Gegenwart von Chlornatrium beschleunigt den Process, weil dasselbe auf Chlorsilber und auf Kupferchlorür lösend wirkt. Ist aber das Kupferchlorid in Ammoniak gelöst, so hat es auf Silber keine Wirkung (Karsten).

Von der Richtigkeit dieser Angaben habe ich mich überzeugt; es bildet sich Ag Cl und nicht $\text{Ag}^2 \text{ Cl}$, wie Fernandez angenommen hat. (S. die Theorie des Patioprocesses.)

Kupferchlorid und Schwefelsilber. Eine Lösung von Kupferchlorid hat nach Karsten²⁾ auf Schwefelsilber bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung. Bei Gegenwart von Chlornatrium erfolgt allmählig eine Bildung von Chlorsilber. (Karsten wandte ein Gemisch von 1 Mol. Cu Cl_2 und 2 Mol. Na Cl an.)

Auch Boussingault³⁾ fand, dass reines Kupferchlorid keine zer-

1) S. S. 2. 2) Der Amalgamationsprocess. Abh. d. Berliner Akad. d. Wissensch. 1828. Und ferner ebendas. 1851. 3) Ann. Chim. Phys. 51, 337. Auch Pogg. Ann. 32, 109.

setzende Wirkung auf Schwefelsilber hat, dass eine solche aber auf Zusatz von Chlornatrium sofort beginnt.

Karsten hat, wie es scheint, nicht untersucht, ob der Schwefel ganz und gar sich mit dem Kupfer verbindet, oder ob auch freier Schwefel abgeschieden wird. Boussingault, welcher angiebt, dass neben Schwefelkupfer auch Schwefel sich abscheide, erhielt aus 100 Thln. Schwefelsilber (87 Thle. Silber und 13 Thle. Schwefel) 146 Thle. eines Gemenges, dessen Bestandtheile Silber, Kupfer, Chlor und Schwefel waren. Da er jedoch die Mengen der einzelnen nicht bestimmt hat, so bleibt es unentschieden, ob sämmtliches Schwefelsilber zersetzt worden war, d. h. ob das Silber in den Zersetzungsproducten ganz und gar als Chlorsilber enthalten war. Nimmt man dies an und setzt zugleich voraus, dass das Product auch den sämmtlichen Schwefel enthalten habe, so musste jenes bestehen aus

Silber . . .	87,0	}	115,8 Chlorsilber
Chlor . . .	28,8		
Kupfer . . .	17,2	}	25,8 Schwefelkupfer (Cu S)
Schwefel . . .	8,6		
			4,4 Schwefel
			146.

Dann wäre der Vorgang folgender:



Aus den späteren Versuchen von Malaguti und Durocher¹⁾ er giebt sich nichts Neues. Auch sie behaupten, Schwefel scheide sich als solcher ab, und versichern, die Zersetzung des Schwefelsilbers sei niemals vollständig.

Percy hat schon vor längerer Zeit durch Dick Versuche anstellen lassen. Danach wäre die Abscheidung hellgrün, träte an Ammoniak nicht bloss Chlorsilber, sondern auch Kupferchlorid ab. Wurde der schwarze Rückstand vor der Behandlung mit Ammoniak mit Kalilauge behandelt, so entstand eine gelbe Flüssigkeit, welche Schwefelkalium enthielt, so dass die Substanz also freien Schwefel enthielt. Bei Gegenwart von Chlornatrium war der Erfolg derselbe. In beiden Fällen bildete sich eine Spur Schwefelsäure. Nach einer Analyse von Tookey soll die Abscheidung enthalten:

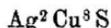
Chlorsilber . . .	23,60	= {	Silber . . .	17,7
			Chlor . . .	5,9
Kupferchlorid . . .	23,08	= {	Kupfer . . .	10,9
			Chlor . . .	12,2
Kupferoxyd . . .	42,78	= {	Kupfer . . .	34,1
			Sauerstoff . . .	8,7
Schwefel . . .	2,47			
Wasser . . .	8,07.			

¹⁾ Ann. d. Mines (4) 17 (1850).

Abgesehen vom Wasser würden diese Zahlen das Verhältniss

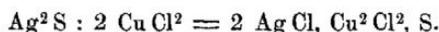


ergeben, d. h. es wären



darin vorhanden. Bei der leicht nachweisbaren Bildung von Schwefelkupfer ist es unbegreiflich, dass die Gegenwart desselben hier in Abrede gestellt wird. Auch ist es seltsam, dass sich eine so grosse Menge Kupferoxychlorid gebildet haben sollte ($\text{Cu Cl}^2 + 3 \text{ Cu O}$), wofür kein Grund anzugeben ist. Die Mängel der Untersuchung sind auch Percy nicht entgangen, welcher eine Wiederholung in Aussicht stellt¹⁾.

Späteren Versuchen Jackson's zufolge wurden bei Anwendung von Siedehitze in fünf Stunden 75 Proc. des Schwefelsilbers zersetzt und in Chlorsilber verwandelt, welches mit Kupferchlorür gemengt ist, so dass der Vorgang wäre:

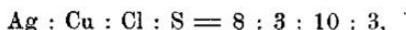


Allein die Analyse ergab in dem Abgeschiedenen nicht $\text{Ag} : \text{Cu}$, sondern $5 \text{ Ag} : 4 \text{ Cu}$.

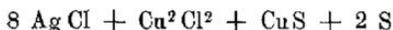
In einem Versuche, bei welchem das Schwefelsilber fast vollständig zersetzt war, bestand die Substanz aus:

Silber	56,6	}	75,1 Ag Cl
Chlor	18,5		
Kupfer	13,1		
Chlor	5,1		
Schwefel	6,7		
100.			

Diese Zahlen führen auf das Atomverhältniss



so dass das Ganze als



erscheint, und einerseits dem angenommenen Schema nicht entspricht, andererseits keinen Aufschluss giebt, was aus dem fehlenden Atom Schwefel geworden ist.

Es sei endlich noch bemerkt, dass bei Gegenwart von Ammoniak nach Karsten das Kupferchlorid Schwefelsilber nicht zersetzt.

Nach dem Angeführten ist das Verhalten des Kupferchlorids zum Schwefelsilber mit Sicherheit gar nicht bekannt. Ich habe daher neue Versuche darüber angestellt, und diese ergeben:

1. Schwefelsilber wird durch eine Lösung von Kupferchlorid bei kurzem Sieden vollständig zersetzt.

¹⁾ Auf eine an Percy gerichtete Bitte um Mittheilung seiner neuen Versuche erwiderte mir Derselbe, dass sie noch nicht abgeschlossen seien.

2. Die Abscheidung besteht aus Chlorsilber und Schwefelkupfer (CuS) und enthält weder freien Schwefel noch Sauerstoff.

3. Der ganze Schwefelgehalt des Schwefelsilbers ist in der Abscheidung enthalten. Kein Theil von ihm wird oxydirt. Auch entsteht kein Kupferchlorür.

Der Process ist ganz einfach:



100 Thle. Schwefelsilber liefern 154 Thle. des Gemenges, welches enthält:

Silber	87,0	}	115,6 Ag Cl.
Chlor	28,6		
Kupfer	25,5	}	38,5 Cu S.
Schwefel	13,0		

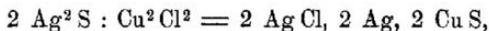
Kupferchlorid und Chlornatrium und Schwefelsilber. Fügt man Chlornatrium hinzu, so löst sich ein Theil Chlorsilber in demselben auf. Versuche dieser Art sind, da die Menge des Gelösten stets ungleich, in quantitativer Beziehung von geringem Werth. Ich habe in dem Abgeschiedenen statt 87 Silber nur 79, und in einem anderen Versuche nur 72,5 gefunden. Das Verhältniss des Schwefelkupfers zum Chlorsilber war demgemäss grösser.

Kupferchlorür und Schwefelsilber. Karsten und Boussingault fanden, dass Schwefelsilber in einer Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium in Chlorsilber verwandelt wird. Boussingault will 153 Proc. des Gemenges von jenem und von Schwefelkupfer (CuS), d. h. dieselben Resultate erhalten haben, welche ich soeben beim Kupferchlorid anführte.

Boussingault hat nur berechnete Zahlen angegeben, und diese sind im vorliegenden Falle geradezu unmöglich, denn wenn gleiche Moleküle auf einander wirken, müsste Dikupfersulfuret (Cu²S) entstehen, weil

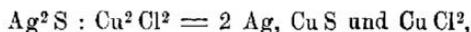


d. h. 100 Ag²S müssten 180 Thle. liefern, und wenn 2 Mol. Ag²S zer-
setzt wären, müsste sich Silber reduciren, weil



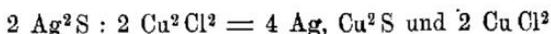
was 140 Thle. des Products voraussetzt.

Ganz anders lauten die Angaben von Malaguti und Durocher, denn Diese behaupten, es bilde sich gar kein Chlorsilber, sondern metallisches Silber neben Schwefelkupfer, indem Kupferchlorid entstehe. Also



d. h. 100 Ag²S = 125,5 fester Abscheidung.

Grützner nahm an, dass bei Gegenwart von Quecksilber



bilden, während daneben H^2SO^4 entstehe¹⁾.

Versuche, welche Percy durch Dick und Jackson hat anstellen lassen, sind in keiner Weise geeignet, die Frage zu beantworten.

Karsten fand, dass Kupferchlorür bei Gegenwart von Ammoniak Schwefelsilber nicht zersetzt.

Ich lasse nun meine eigenen Erfahrungen folgen.

Eine Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium zerlegt beim Erhitzen das Schwefelsilber sehr bald. Die schwarze Abscheidung enthält Silber, Kupfer, Schwefel und Chlor. Die Menge des Chlors ist die zur Bildung von Chlorsilber erforderliche. Allein das in der Substanz enthaltene Chlorsilber kann man durch Ammoniak nicht ausziehen, sondern erhält eine blaue Kupferchloridlösung und alles Silber im Rückstande. Dies erklärt sich leicht, weil Kupfer vorhanden ist, und bei Gegenwart von Ammoniak



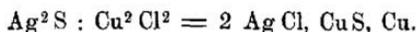
Denn Karsten hat längst bewiesen, dass eine ammoniakalische Kupferchloridlösung auf Silber gar nicht einwirkt. Vgl. S. 12.

Bei der Behandlung von Schwefelsilber mit den Chloriden des Kupfers bei Gegenwart von Chlornatrium, wie hier, wird immer ein Theil des Chlorsilbers durch letzteres aufgelöst und man erhält in der Abscheidung niemals die ganze Menge des Silbers. In meinen Versuchen, bei welchen 94 Proc. des Schwefelsilbers zersetzt waren, gingen 4 Proc. Silber auf solche Art in Lösung.

Die Analyse der Masse ergab, dass sie 2 Ag : 2 Cu : 2 Cl : S enthält. *A* ist das Resultat, *B* die Rechnung nach diesem Verhältniss und *C* ihre Zusammensetzung, wie sie aus 100 Thln. Schwefelsilber hervorgehen muss.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Silber . . .	78,3	78,3	87,9
Kupfer . . .	48,3	46,0	51,1
Chlor . . .	25,8	25,7	28,6
Schwefel . .	12,7	11,7	12,9
	165,1	161,7	180,5

Der Process ist also



¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1879, 89, 109, 120. ²⁾ Die Nichtbeachtung dieses Verhaltens ist der Grund, weshalb auch Percy anführt, nach Versuchen von Dick entstehe aus Schwefelsilber nur Kupferchlorid, kein Chlorsilber; dies geschehe erst bei Luftzutritt.

Es ist im Ganzen so, wie wir aus Boussingault's Angaben, die aber lediglich berechnete sind, geschlossen haben, mit dem Unterschiede, dass nicht Cu^2S , sondern CuS und Cu vorhanden sein müssen.

Kupferchlorid und Schwefelarsen. Eine kuze Notiz in Karsten's erster Abhandlung besagt, dass die Zersetzung sehr unvollständig sei, dass sich Kupferchlorür bilde, keine Säure des Schwefels entstehe, der sich als solcher abzuscheiden scheine.

Nach meinen Versuchen erfolgt die Zersetzung sehr schnell und fast vollständig, wenn man sich des auf nassem Wege dargestellten Arsentrisulfids bedient. Aus 100 Thln. desselben, welche 61 Thle. Arsen und 39 Thle. Schwefel enthalten, erhielt ich 112 Thle. grünschwarzen Pulvers, oder, nach Abzug von 2,1 darin enthaltenen Arsens als As^2S^3 , 109 Thle., welche reines Kupfersulfuret waren. Es ist also

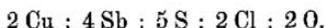


während 2 AsCl^3 entstehen, die als arsenige und Chlorwasserstoffsäure in Lösung gehen.

Die Abscheidung enthält allen Schwefel, und Kupferchlorür wird nicht gebildet.

Kupferchlorid und Schwefelantimon. Amorphes Antimontrisulfid verwandelt sich durch Erhitzen mit einer Auflösung von Kupferchlorid in einen dunklen Körper, welcher getrocknet ein grüngraues Pulver bildet.

Dieses Product enthält ausser Kupfer und Schwefel viel Antimon und auch Chlor, weil das entstehende Antimonchlorid unter dem Einfluss des Wassers Oxychlorid bildet, und zwar stehen die einzelnen Elemente in dem Atomverhältniss

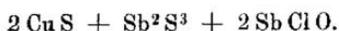


und die Zusammensetzung der aus 100 Thln. Sb^2S^3 erhaltenen Substanz ist

	gefunden	berechnet
Kupfer	13,1	13,1
Antimon	49,1	49,0
Schwefel	16,7	16,4
Chlor }	11,3	7,3
Sauerstoff }		3,3
	90,2	89,1

Oder

Schwefelkupfer, CuS	19,7
Schwefelantimon, Sb^2S^3	34,4
Antimonoxychlorid, SbClO	35,0
	89,1



Da 100 Thle. $\text{Sb}^2\text{S}^3 = 71,7$ Sb und 28,3 S, so sind in die Flüssigkeit übergegangen

$$\begin{aligned} 71,7 - 49,1 &= 22,6 \text{ Antimon,} \\ 28,3 - 16,7 &= 11,6 \text{ Schwefel.} \end{aligned}$$

Und da in den festen Producten 2 Cu : 2 Cl sind, so hat die Oxydation dieser Antheile offenbar durch das freigewordene Chlor stattgefunden.

Es lässt sich nicht entscheiden, ob das Schwefelantimon des festen Products ein unzersetzter Antheil sei, was mit Rücksicht auf die Darstellung nicht wahrscheinlich ist.

Kupferchlorür und Schwefelantimon. Eine Lösung des ersteren in Chlornatrium verwandelt Schwefelantimon in ein schwarzes Pulver, welches dieselben Bestandtheile, wie im vorigen Fall, hat, aber weit mehr Kupfer und weniger Schwefel enthält. Seine Menge betrug 117 und 118,4 Proc. vom Schwefelantimon.

Da bei einer Analyse sich 16,6 Schwefel, 52,5 Antimon, 40,2 Kupfer und 3,8 Chlor fanden, scheint es ein Gemenge von Sb^2S^3 , SbClO und Cu zu sein, während $\frac{1}{4}$ des Antimons und $\frac{3}{7}$ des Schwefels oxydirt in die Kupferlösung übergangen, aus welcher sich beim Stehen Antimon-säure abscheidet.

Kupferchlorid und Rothgültigerz. Nach Karsten zerlegt Kupferchlorid Rothgültigerz leichter als Schwefelsilber¹⁾, ja schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber selbst beim Sieden ist die Zersetzung unvollständig. Nach ihm entsteht Kupferchlorür und die Metalle treten an das Chlor. Karsten hat sich zu seinen Versuchen eines chlornatriumhaltigen Kupferchlorids bedient.

I. Lichtes Rothgültigerz. Aus 100 Thln. erhielt ich mit reinem Kupferchlorid in I. 117 Thle., in II. 110,4 Thle. eines schwarzen Pulvers. Durch Ammoniak lässt sich Chlorsilber ausziehen, der Rest enthält aber noch Silber, neben Kupfer und Arsen als Schwefelmetalle.

Die Analysen lehren, dass der ganze Silber- und Schwefelgehalt des Erzes in dem festen Product enthalten sind, vom Arsen aber nur die Hälfte.

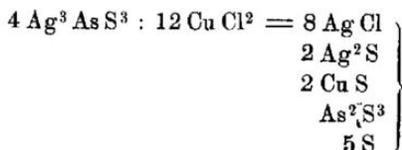
	Gefunden	
	I.	II. ²⁾
Silber	65,4	65,4
Chlor	12,9	12,6
Kupfer	8,3	6,5
Arsen	7,7	9,1
Schwefel	20,4	18,0
	114,7	111,8

¹⁾ Malaguti und Durocher behaupten das Gegentheil. ²⁾ Etwa 3 Proc. Silber, welche als Chlorid aufgelöst blieben, sind hier hinzugerechnet.

100 Thle. des Erzes bestehen aus

Silber 65,5, Arsen 15,1, Schwefel 19,4.

Ist der Vorgang der folgende:



so müssen erhalten werden:

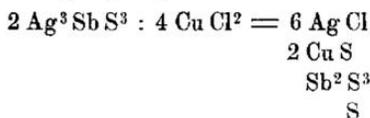
Silber	43,7	}	= 58,0 Ag Cl	}	19,4 S
Chlor	14,3				
Silber	21,8	}	= 25,0 Ag ² S		
Schwefel	3,2				
Kupfer	6,4	}	= 9,6 Cu S		
Schwefel	3,2				
Arsen	7,6	}	= 12,4 As ² S ³		
Schwefel	4,8				
Freier Schwefel	8,2	= 8,2 S			
113,2.					

In der Flüssigkeit muss sich Kupferchlorür und ein Antheil Chlor finden, welcher den Rest des Arsens in Lösung erhält.

Bei Anwendung von Kupferchlorid und Chlornatrium war aus dem schon beim Schwefelsilber angeführten Grunde der Silbergehalt des Productes nicht der volle (65,5), sondern in einem Versuche nur 58,2, und die Menge des Chlorsilbers war kleiner als die des Schwefelsilbers. Aber auch in diesem Falle war der Schwefel ganz und gar in den festen Producten enthalten.

II. Dunkles Rothgültigerz. Das Product der Zersetzung ist ein dunkelgraues Pulver, 129 Proc. an Erz betragend in I., 127 Proc. in II., welches alle Bestandtheile des Erzes, ausserdem aber Chlor und Kupfer enthält, und zwar ist sämtliches Silber als Chlorsilber vorhanden, und auf 3 Atome Silber kommt 1 Atom Kupfer.

Hiernach ist der Vorgang folgender:



und $\text{Cu}^2 \text{ Cl}^2$ bleibt gelöst.

100 Thle. $\text{Ag}^3 \text{ Sb S}^3$ enthalten:

Silber 59,8, Antimon 22,5, Schwefel 17,7.

Das Product der Zersetzung enthält:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.		
Silber . . .	59,8	59,8	59,8	} = 79,5 Ag Cl
Chlor . . .	19,0	19,5	19,7	
Kupfer . . .	14,5	12,0	11,8	= 17,7 Cu S
Antimon . .	22,1	22,3	22,5	= 31,5 Sb ² S ³
Schwefel . .	17,2	16,3	17,7	= 2,8 S
	132,6	129,9	131,5	

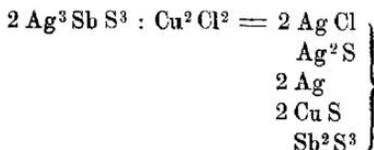
Wendet man ein Gemisch von Kupferchlorid und Chlornatrium an, so geht ein Theil Chlorsilber in Lösung über. Deshalb habe ich in einem derartigen Versuche statt 59,8 Thle. Silber nur 51,7 Thle. erhalten, und der Absatz enthielt ausser Chlorsilber auch Schwefelsilber. Doch wird die Zusammensetzung der festen Producte natürlich keine constante sein.

Kupferchlorür und dunkles Rothgültigerz. Auch hier diente eine Lösung des Chlorürs in Chlornatrium. Das Resultat war ein schwarzes Pulver, 111 Proc. des Erzes ausmachend, und bestehend aus

Silber . . .	51,0	=	Silber . . .	18,5	} 24,6 Ag Cl
Kupfer . . .	13,1		Chlor . . .	6,1	
Antimon . .	22,5		Silber . . .	18,9	} 21,7 Ag ² S
Schwefel . .	18,3		Schwefel . .	2,8	
Chlor . . .	6,1		Kupfer . . .	13,1	} 19,6 Cu S
	111,0		Schwefel . .	6,5	
			Antimon . .	22,5	} 31,5 Sb ² S ³
			Schwefel . .	9,0	
			Silber . . .	13,6	

In 100 Thln. Erz sind aber 59,8 Silber, mithin müssen 8,8 = 11,7 Ag Cl gelöst worden sein.

Denkt man sich den Vorgang einfach so:



so würde das Resultat sein:

Silber	59,8
Kupfer	11,7
Antimon	22,5
Schwefel	17,7
Chlor	6,6
	<hr/>
	118,3

Verhalten des Chlorsilbers zu Kupferchlorür. Während Kupferchlorid naturgemäss ohne Wirkung auf Chlorsilber ist, sind die Angaben hinsichtlich des Kupferchlorürs abweichend.

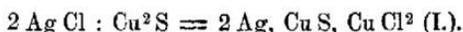
Nach Karsten wirkt auch Kupferchlorür, für sich oder in Chlornatrium gelöst, nicht auf Chlorsilber. Nach Malaguti und Durocher aber entzieht es dem Chlorsilber die Hälfte des Chlors, bildet Silberchlorür, Ag^2Cl , und verwandelt sich in Chlorid. Also



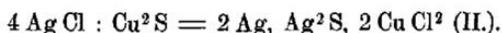
Allein diesen Schluss haben sie gezogen, weil das Product, mit Ammoniak behandelt, Silber hinterlässt, dessen pulverige Beschaffenheit ihnen als Beweis gilt, dass es aus der Zersetzung von Ag^2Cl stammt.

Das Verhalten von Kupferchlorür und Chlorsilber bei Gegenwart von Ammoniak ist aber lange zuvor schon von Karsten untersucht worden, der da fand, dass sich Silber metallisch fällt, während Kupferchlorid entsteht. Die Gegenwart von Ammoniak bewirkt also, dass diese beiden nicht auf einander wirken, was doch sonst, wie Karsten und Bousingault bewiesen haben, der Fall ist.

Verhalten des Chlorsilbers zu Schwefelkupfer. I. Zu Dikupfersulfuret, Cu^2S . Die Umsetzung von Schwefelsilber und Chlorkupfer zu Chlorsilber und Schwefelkupfer, welches bei Kupferchlorid CuS , beim Chlorür CuS und Cu ist, beweist, dass diese Producte nicht auf einander einwirken. Anders ist es bei Gegenwart von Ammoniak. Karsten fand, dass eine Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak auf Dikupfersulfuret so wirkt, dass Silber reducirt wird, also



Nach Malaguti und Durocher aber entsteht Schwefelsilber und nicht Kupfersulfuret:



Um die Frage zu entscheiden, habe ich bestimmte Mengen beider Körper, das Chlorsilber in Ammoniak gelöst, auf einander wirken lassen.

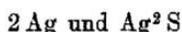
I. $2 \text{ Ag Cl} = 287 = 216 \text{ Ag}$ und 71 Cl und $\text{Cu}^2 \text{S} = 158,8 = 126,8 \text{ Cu}$ und 32 S hinterliessen 286 graues krystallinisches Pulver, enthaltend 195 Ag , $56,7 \text{ Cu}$ und $28,2 \text{ S}$, d. h. $2 \text{ Ag} : \text{Cu} : \text{S}$. Es ist, wie sein Verhalten zu den Reagentien zeigt,



Etwa $\frac{1}{10}$ des Silbers blieb in der blauen Kupferlösung, welche beim Ansäuern diesen Rest Chlorsilber fallen lässt.

Der Rechnung nach hätten 216 Silber und $63,4$ Kupfer + 32 Schwefel = $95,4 \text{ Cu S}$, zusammen $311,4$ erhalten werden müssen.

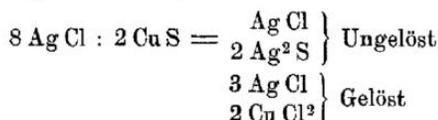
II. $4 \text{ Ag Cl} = 574 = 432 \text{ Ag}$ und 142 Cl und $\text{Cu}^2\text{S} = 158,3$ lieferten ein schweres graues Pulver = 395 Thln., in welchem nur 4,7 Thle. Kupfer steckten, und nach Abzug desselben als Cu S $4 \text{ Ag} : \text{S}$ gefunden wurden, so dass die Substanz wesentlich



war. Hier war aber $\frac{1}{5}$ des Silbergehaltes in dem blauen Filtrat geblieben, während nur $\frac{1}{27}$ des Kupfers in der Abscheidung sich vorfand.

Meine Versuche beweisen, dass Karsten und Malaguti Recht haben, und dass der Erfolg von dem Verhältniss des Chlorsilbers zum Schwefelkupfer abhängt.

III. Zu Kupfersulfuret, Cu S . Wenn man 4 Mol. Chlorsilber, in Ammoniak gelöst, und 1 Mol. Kupfersulfuret mit Wasser digerirt und kocht, so beträgt der schwarze pulverige Absatz 72,6 Proc. des Chlorsilbers; er ist kupferfrei und besteht aus Chlor- und Schwefelsilber im Verhältniss von 1 : 2 Mol. Die Analyse ergibt, dass die Hälfte des Chlorsilbers in Sulfuret verwandelt ist, und dass $\frac{3}{4}$ des Chlorsilbers in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben, d. h.



Eisenchlorid. Metallisches Silber wird in Chlorsilber verwandelt. Nach Karsten wirken Schwefelsilber und eine Lösung von Eisenchlorid nicht auf einander. Ebenso verhält sich Eisenchlorür, selbst in der Siedhitze und bei Gegenwart von Kochsalz. Nur bei längerer Berührung der feuchten Masse mit Luft bildet sich etwas Chlorsilber. Nach Percy liefert eine Mischung von schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz etwas Chlorsilber; mit Eisenchlorür und Chlornatrium unter Luftausschluss war dies nicht der Fall.

Quecksilberchlorid ist nach Karsten ohne Wirkung auf Schwefelsilber (bei gewöhnlicher Temperatur), während metallisches Silber in Chlorid verwandelt wird unter Abscheidung von Quecksilberchlorür.

Karsten hat das Verhalten des Kupferchlorids auch gegen andere Schwefelmetalle untersucht. Antimonglanz, Realgar und Auripigment¹⁾, Bleiglanz, künstlich bereitetes Schwefelkupfer (Cu S), Eisenkies und Kupferkies werden in der Siedhitze durch eine concentrirte Kupferchloridlösung langsam angegriffen. Es entstehen Kupferchlorür und ein Chlorid des Metalls, der Schwefel scheint im freien Zustande sich abzu-

¹⁾ In Bezug auf Schwefelantimon und Schwefelarsen siehe die früheren Abschnitte.

scheiden; es bildet sich weder Schwefelsäure noch eine niedrigere Säurestufe des Schwefels.

Leichter werden nach Karsten's Erfahrung zusammengesetzte Schwefelmetalle durch Kupferchlorid angegriffen. Lichtes und dunkles Rothgültigerz, Sprödglasserz und Fahlerz bedürfen dazu nicht der Siedhitze.

Nach Malaguti und Durocher entsteht bei Anwendung von Rothgültigerz unter Luftzutritt ein Absatz von Chlorsilber und basischem Kupferchlorid, während sich Schwefelsäure bildet und Antimon in Lösung geht.

Zersetzung des Chlorsilbers. Sie erfolgt auf trockenem und nassem Wege und es sind für den Metallurgen verschiedene solcher Zersetzungsprocesse von Wichtigkeit.

Durch Wasserstoff. Die Reduction ist vollständig, wenn das geschmolzene Chlorsilber im Wasserstoffstrom lange genug erhitzt wird¹⁾. Wasserdampf hat, wenigstens bei 260°, nach Percy keine Wirkung.

Durch ätzende oder kohlen saure Alkalien beim Schmelzen. Gewöhnlich bedient man sich der Potasche. Die Reduction ist vollständig, doch werden in Folge der Gasentwicklung feine Silberkörner gebildet und haften an den Tiegelwänden. Ist der Zweck die Darstellung reinen Silbers, so empfiehlt es sich, das gefällte Chlorsilber mit Wasser und Zink unter Zusatz einer kleinen Menge Chlorwasserstoffsäure zu reduciren, und das gewaschene und getrocknete Silber mit dem Alkali zu schmelzen.

Auf nassem Wege zersetzen die kaustischen Alkalien das Chlorsilber beim Kochen ebenfalls, jedoch muss es frisch gefällt und fein zertheilt sein, und die Kalilauge ein Volumgewicht von wenigstens 1,25 haben. Ist eine Probe des schwarzen Pulvers (Silberoxyd) in Salpetersäure vollkommen löslich, so wird dies gewaschen, getrocknet und durch Erhitzen in Silber verwandelt. Fügt man der Lauge eine reducirende organische Substanz (Traubenzucker, Milchzucker) bei, so erhält man direct metallisches Silber. Beide Methoden empfehlen sich jedoch in der Praxis nicht.

Auch das Erhitzen von Chlorsilber mit Kalk oder mit Kalk und Kohle ist weniger zweckmässig als die Anwendung schmelzender Alkalicarbonate.

Ebenso unzuweckmässig ist das Erhitzen von Chlorsilber mit Colophonium, Steinkohlen u. s. w. Reine Kohle reducirt Chlorsilber wohl nicht.

¹⁾ Bringt man Chlorsilber in eine Flüssigkeit, in welcher mittelst Zink und Schwefelsäure sich Wasserstoff entwickelt, so wird es nur dann reducirt, wenn es das Zink berührt oder mit demselben in leitende Verbindung gebracht wird.

Durch Metalle. Die Zersetzung des Chlorsilbers durch Metalle erfolgt auf trockenem und nassem Wege. Schmilzt man es mit Kupfer, Eisen oder Blei, so werden diese in Chloride verwandelt und das Silber legirt sich mit dem Ueberschuss des Metalls.

Karsten¹⁾ hat die Reihenfolge der Metalle ermittelt, in welcher sie das Chlorsilber auf nassem Wege mehr oder minder schnell reduciren. Obenan stehen Zink und Eisen, dann folgen Arsen, Blei, Kupfer, Antimon, Quecksilber, Zinn, Wismuth. Die Wirkung des Arsens verlangt 15, die des Wismuths etwa 130 Mal so viel Zeit als die des Zinks. Dieses und das Eisen zerlegen das Chlorsilber schon ohne Zusatz von Wasser, wahrscheinlich durch die Luftfeuchtigkeit. Bei dieser Zersetzung entstehen nur die niederen Chlorstufen des Quecksilbers, Kupfers etc.

Bei Gegenwart von etwas Chlorwasserstoffsäure erfolgt die Zersetzung um vieles schneller, bei Blei, Quecksilber, Wismuth und Zinn alsdann in der doppelten Zeit wie bei Zink oder Eisen ohne Säure.

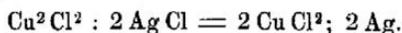
Sonderbar ist es, und verdient einer Bestätigung, dass Kupfer das Chlorsilber schneller reducirt als Quecksilber, während es bei Zusatz von Säuren 20 Mal schwächer wirkt.

Bei gemeinsamer Berührung mit Kupfer und Quecksilber erfolgt die Reduction weit schneller. Hierbei entsteht nur Quecksilberchlorür, während bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen und Quecksilber nur Eisenchlorür entsteht. Dagegen habe ich gefunden, dass das Kupfer sich so wie Eisen verhält. Aehnlich verhält es sich überhaupt, wenn zwei Metalle angewendet werden; stets wird dann nur das elektronegravere zu Chlorür, selbst in dem Falle, dass nicht dieses, sondern das elektropositivere das Chlorsilber direct berührt.

Befindet sich das Chlorsilber in einer Lösung, z. B. in Chlornatrium, so erfolgt seine Reduction durch die Metalle aus begreiflichen Gründen in viel kürzerer Zeit.

Die Versuche von Karsten sind später von Malaguti und Durrocher wiederholt und im Wesentlichen bestätigt worden.

Chlorsilber und Kupferchlorür haben auch bei Gegenwart von Kochsalz keine Wirkung auf einander. Ist aber Ammoniak zugegen, so entsteht Kupferchlorid und das Silber wird vollständig reducirt (Karsten). Also



Bromsilber, Ag Br.

Jodsilber, Ag J.

Beide kommen, jedoch selten, als Silbererze vor. Ihr Verhalten ist im Allgemeinen in metallurgischer Hinsicht das des Chlorsilbers.

¹⁾ A. a. O.

Silbersalze.

Nur wenige sind für den Metallurgen von Interesse.

Salpetersaures Silber, AgNO_3 , für photographische Zwecke vorzugsweise im Gebrauch, geschmolzen und in Lapisformen gegossen, als Höllenstein ein sehr bekanntes Präparat.

Schwefelsaures Silber, Ag_2SO_4 , entsteht beim Affiniren goldhaltigen Silbers durch Schwefelsäure, sowie beim Rösten von silberhaltigen Kupfersteinen behufs der Extraction.

Obleich beide Salze in hoher Temperatur vollständig zersetzt werden, so widerstehen sie doch der Zersetzung besser als andere Metallsalze. So kann man durch Auflösen von kupferhaltigem Silber in Salpetersäure, Abdampfen und vorsichtiges Erhitzen reines salpetersaures Silber erhalten, welches durch Wasser vom Kupferoxyd getrennt wird. Ebenso zersetzt sich schwefelsaures Eisenoxyd oder Kupferoxyd viel früher als schwefelsaures Silber und dies ist die Grundlage der von Ziervogel erfundenen Silberextraction von Kupfersteinen, welche im Mansfeldischen zuerst zur Anwendung gelangt ist.

Unterschwefligsaures Silber, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, hat nur einen vorübergehenden Bestand, weil es sich rasch in Schwefelsilber und Schwefelsäure umsetzt. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron löst alle Silbersalze, auch Chlorsilber, auf; die intensiv süß schmeckende Flüssigkeit enthält ein etwas haltbareres Doppelsalz. Wegen dieses Verhaltens bedient man sich des unterschwefligsauren Natrons in der Photographie beim Silberprocess, und Patera hat es zur Extraction des Chlorsilbers aus Erzen etc. vorgeschlagen.

Arsensaures und antimonsaures Silber, welche beim Rösten entstehen können, sind bloss deswegen von Interesse, weil ihre Bildung einen Silberverlust bei der Extraction herbeiführt, worüber gelegentlich dieser das Nähere zu sagen ist.

Silberlegirungen.

Arsensilber. An die älteren Erfahrungen über diese Legirung reißen sich neuere Versuche von Smith (Percy), wonach auf directem Wege ein graues, körniges Product mit 18,5 Proc. Arsen, entsprechend Ag^3As , erhalten wurde. Beim Rösten verflüchtigte sich das Arsen bis auf 0,75 Proc., ohne dass arsensaures Silber entstanden wäre. Letzteres bildet sich jedoch nach Plattner beim Rösten silberhaltiger Nickel- und Kobalterze und Speisen.

Antimonsilber. An einzelnen Orten (Andreasberg, Wolfach, Chile) findet sich bekanntlich Antimonsilber, mit einem Silbergehalte von 64 bis 94 Proc., die Mischungen Ag^2Sb , Ag^3Sb , Ag^6Sb , Ag^{18}Sb darstellend, von denen die zweite und dritte eine und dieselbe (zweigliedrige) Krystallform haben. Die älteren Erfahrungen Berthier's an künstlich dargestelltem Antimonsilber sind durch neuere Versuche von Smith (Percy) ergänzt worden, welcher Ag^3Sb , Ag^4Sb und Ag^6Sb darstellte. Schon früher hatte Cooke das Volumgewicht einer grossen Zahl solcher Legirungen ermittelt, deren Silbergehalt von 98 Proc. bis 50 Proc. variirte, und gefunden, dass es grösser ist, als die Berechnung aus den Constituenten ergibt, und dass das Maximum der Dichte den Legirungen aus 70 bis 76 Proc. Silber zukommt. Zum Vergleich mögen folgende Zahlen dienen:

	Silbergehalt	Volumgewicht
Künstliches . . .	70	9,515 Cooke
Natürliches . . .	71,52	9,611 Petersen
Künstliches . . .	73,4	9,69 Cooke
Natürliches . . .	72,6	9,73 Rammelsberg
Künstliches . . .	76,2	9,777 Cooke
Natürliches . . .	75,3	9,85 Rammelsberg

Wird eine Legirung, welche 42 Proc. Silber enthält, mithin nahe Ag^4Sb^5 ist, geröstet, so entsteht ein braungelbes Product, in welchem sich metallisches Silber wahrnehmen lässt, und das aus 62,89 SbO_2 , 37,20 Silber und 0,34 Silberoxyd besteht (Hochstetter).

In dem gerösteten ist $\text{Ag} : \text{Sb}$ hiernach = 42 : 55,6, so dass 58 — 55,6 = 2,4 Antimon verflüchtigt sind.

Eine Legirung mit 46,95 Proc. Silber = AgSb , unter der Muffel sechs Stunden in gelinder Hitze geröstet, bis das Gewicht unverändert blieb, gab ein graugelbes Product, bestehend aus 62,8 SbO_2 und 36,7 Silber (Jackson).

In der gerösteten Masse kommen hiernach auf 46,95 Silber 63,4 Antimon. Es waren aber ursprünglich nur 53,05 Antimon vorhanden. Woher der Ueberschuss?

Plattner hatte gefunden, dass Silberoxyd, mit antimoniger Säure geglüht, kein metallisches Silber, sondern ein dunkelgelbes Pulver bildet, und dass bei Anwendung von metallischem Silber dieses verschwindet und ein gelbliches Product entsteht; er schloss hieraus auf die Bildung von antimonsaurem Silber.

Beim Rösten von Rothgültigerz (Ag^3SbS^3) in der Muffel bis zum anfangenden Glühen erhielt Plattner eine gesinterte dunkelbrau-graue Masse mit Theilen von metallischem Silber; durch Zerreiben und längeres Erhitzen verschwindet dieses, während in starker Hitze schliesslich antimonige Säure entweicht und Silber zurückbleibt. Ein Gemisch von

3 Ag²S und Sb²S³ lieferte Jackson ein gelbes Product, bestehend aus 55,9 Silber, 18,1 schwefelsaurem Silber und 26,3 SbO². Da in dem Gemisch auf 68,4 Silber 25,3 Antimon, in dem Röstproduct aber nur 20,7 des letzteren vorhanden sind, so waren etwa 18 Proc. des Antimons verflüchtigt.

Silberamalgam. Das natürliche, bisweilen in schönen regulären Krystallen gefundene Amalgam ist theils AgHg, theils Ag^mHgⁿ. Silber amalgamirt sich leicht, besonders mit Hülfe der Wärme. Auch der sogenannte Dianenbaum, welcher in einer Silberlösung durch Quecksilber entsteht, ist (krystallisirtes) Silberamalgam. Joule hat feste Amalgame aus 1 At. Quecksilber und 1 bis 48 At. Silber dargestellt und ihr Volumgewicht bestimmt¹⁾.

Wird flüssiges Silberamalgam durch Leder oder Zwillich gepresst, so fliesst (silberhaltiges) Quecksilber ab, und es bleibt ein plastisches Amalgam zurück. Das von der früheren Freiburger Amalgamation herührende enthielt 84 bis 85 Proc. Quecksilber, 10 bis 12 Proc. Silber, neben 5 Proc. Kupfer und anderen Metallen, war also AgHg³ bis AgHg⁴.

In Quecksilber, welches geringere Mengen Silber enthält, ist der obere Theil silberreicher, während bei Gold das Umgekehrte stattfindet. Da das Volumgewicht des Quecksilbers grösser ist als das des Silberamalgams, und geringer, als das des Goldamalgams, so spricht dies für eine mechanische Vertheilung einer bestimmten Legirung in der Masse des Quecksilbers. Ueber diesen Punkt stellten Malaguti und Durocher Versuche an.

Silber und Platin. Die Legirungen beider Metalle treten an Salpetersäure neben dem Silber auch einen Theil Platin ab, und wenn die Legirung nicht mehr als 5 Proc. Platin enthält, löst sie sich in Salpetersäure vollständig auf. Schwefelsäure löst nur das Silber auf. Die Legirung von 2 Thln. Silber und 1 Thl. Platin ist äusserst geschmeidig und dient als Maass für den elektrischen Leitungswiderstand. Aehnlich verhalten sich die Legirungen von Silber und Palladium, während sich nach Matthey mit Iridium keine Legirung darstellen lässt.

Silber und Kupfer schmelzen leicht zusammen, und bei raschem gleichwie bei langsamem Abkühlen erscheint die Legirung homogen. Steigt die Menge des Kupfers über 50 Proc., so ist ihre Farbe röthlich. Die Härte ist grösser als die des Silbers, und am grössten, wenn das Verhältniss des Silbers zum Kupfer = 1 : 2 (Gouttier) oder 5 : 11 (Karmarsch) ist.

Nach Plantamour und Kirsch beträgt die lineare Ausdehnung einer 90 Proc. Silber enthaltenden Legirung für 1° C. 0,000018387²⁾.

¹⁾ J. Chem. Soc. (2) 1, 578.

²⁾ S. ferner Matthiessen: Pogg. Ann.

Das Volumgewicht ist geringer als es der Berechnung nach sein sollte. Wertheim fand bei

90	Proc. Silber	10,121	(88,5 Ag = Ag ⁵ Cu)
61,72	„	„	9,603 (63,0 Ag = Ag Cu)

Karmarsch bestimmte die Dichte einer Reihe von Legirungen von 93,75 bis 18,75 Proc. Silber und gab eine Formel, mittelst deren aus dem Volumgewicht der Silbergehalt berechnet werden kann¹⁾.

Schon aus älteren Versuchen von Cramer, Jars und D'Arcet weiss man, dass Silber-Kupferlegirungen keine gleichförmige Zusammensetzung in ihrer Masse besitzen. Sehr eingehend hat sich Levol mit diesem für das Münzwesen wichtigen Gegenstände beschäftigt und gefunden, dass nur die der Formel Ag³Cu² entsprechende Legirung mit 71,8 Proc. Silber homogen ist. Die silberreicheren sind nach dem Erstarren in der Mitte (einer gegossenen Kugel) silberreicher als nach aussen, die silberärmeren verhalten sich entgegengesetzt²⁾.

Diese Versuche sind durch Roberts fortgesetzt worden³⁾, welcher folgende Resultate erhielt:

	Silbergehalt	Art des Abkühlens
I. a. } b. }	92,5 Proc.	{ schnell 1,28 langsam 0,14
II. a. } b. }	99,0 „	{ schnell 1,01 langsam 0,13
III.	71,89 „	langsam 0,12
IV.	63,03 „ (Ag Cu)	langsam 2,11
V.	33,33 „ (Ag Cu ⁴)	langsam 1,28

Die letzte Columne bezeichnet das Maximum der Abweichung im Silbergehalt an einzelnen Stellen, ausgedrückt in Procenten von jenem.

In Ia und IIa war die Mitte der würfelförmigen Gussstücke am reichsten, die Ecken am ärmsten an Silber. In III war im Ganzen das Umgekehrte der Fall. In IV war der untere Theil der reichere. Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass langsames Abkühlen bei Legirungen von 90 bis 92 Proc. am meisten zu ihrer homogenen Beschaffenheit beiträgt.

Smith⁴⁾ schloss aus ähnlichen Versuchen, dass, welches auch die Form des Gussstückes sein mag, das Abkühlen eine theilweise Trennung des Kupfers gegen die erkaltenden Oberflächen hin bewirkt.

¹⁾ J. f. prakt. Chem. 43, 193. ²⁾ Mém. sur les alliages. Ann. Chim. Phys. (3) 36 193. ³⁾ Proceed. Royal Soc. 23, 481 (1875). ⁴⁾ Proceed. R. Soc. 23, 433 (1875).

Nach Guettier schmilzt die 90proc. Legirung leichter als Silber, und nach Roberts hat die Legirung Ag Cu (63,03 Silber) diese Eigenschaft und ist zugleich schmelzbarer als jede andere.

Beim Rösten einer kupferreichen Legirung wird auch Silber oxydirt.

Durch wiederholtes Schmelzen mit Schwefel bei nicht alzu hoher Temperatur werden beide Metalle in Schwefelmetalle verwandelt (Percy). Eine von Napióné vorgeschlagene Methode, silberarmes Kupfer durch Schmelzen mit Schwefel gleichsam zu concentriren, ist heutzutage ohne Werth.

Silber und Zink. Die von Karsten zuerst beobachtete und jetzt im Grossen durchgeführte Bleientsilberung mittelst Zink beweist, wie leicht sich beide Metalle legiren.

Nach Versuchen von Godfrey (Percy) bleibt granulirtes Silber, zu 2 Proc. in flüssigem Zink $\frac{1}{2}$ Stunde erhalten, im festen Zustande, während nur 0,175 Proc. sich im Zink gelöst haben. Die Ursache dieses Verhaltens kann nur in der niedrigen Temperatur liegen, denn in der Glühhitze hat der Genannte folgende Legirungen dargestellt:

	Silbergehalt	Vol.-Gew.	
1.	8,16 Proc.	7,44	blaugrau, körnig, brüchig,
2.	22,47 „	7,62	grau, strahlig, härter,
3.	49,72 „	8,61	sehr spröde und hart,
4.	67,58 „	9,30	desgleichen.

Péligot¹⁾ untersuchte die Anwendbarkeit solcher Legirungen für Münzzwecke.

Silber und Blei bilden für den Hüttenmann bekanntlich sehr wichtige Legirungen. Obwohl anscheinend homogen, sind sie es, wenigstens in gewissen Fällen, doch nicht, da schon Cramer dies wusste und Percy Belege dafür beibringt. Levöl²⁾ stellte 12 Legirungen nach Atomverhältnissen von Ag²⁰Pb bis AgPb⁵⁰, d. h. von 91,25 bis 1,03 Proc. Silber dar und fand, dass die Variationen im Silbergehalt von 0,025 bis 6,65 Proc. desselben betrogen. Das Maximum fand sich bei Ag²Pb (51,05 Proc. Silber); von da ab wurden sie im Ganzen allmählig geringer, sowohl bei zunehmendem als bei abnehmendem Silbergehalte.

Die Legirung Ag¹⁰Pb (83,91 Proc. Silber) wird beim Erhitzen an der Luft violettblau und schwillt nahe ihrem Schmelzpunkt zu einer schwammigen blumenkohlähnlichen Masse an, welche 83,13 Silber, 2,3 Blei und 13,5 Bleioxyd enthielt. Wird festes Blei in flüssiges Silber eingetragen, dessen Oberfläche zu erstarren beginnt, so wird diese so-

¹⁾ Compt. rend. 1864, 645. ²⁾ Mém. sur les alliages: Ann. Chim. Phys. (3) 39, 173.

gleich matt und runzlig und es erfolgt die Bildung jener Auswüchse unter Entwicklung von Wärme und Licht. Sie sind schwerer schmelzbar als die metallische Legirung und entstehen nicht in Folge von Spratzen des Silbers. Auch bilden sie sich nicht, wenn flüssiges Silber auf Bleiglätte gegossen wird, denn der absorbirte Sauerstoff entweicht alsdann ruhig.

Das Volumgewicht der Silber-Bleilegirungen haben Wertheim¹⁾ und Matthiessen²⁾ bestimmt.

Silber und Aluminium. Ueber die Eigenschaften dieser Legirungen und ihre technische Verwendbarkeit haben Tissier³⁾ und Lange⁴⁾ Mittheilungen gemacht.

Silbererze.

Die folgende Zusammenstellung lässt die mineralogischen Eigenschaften der Silbererze ausser Acht und hebt nur die für den Metallurgen hauptsächlich wichtigen, ihre chemische Natur betreffenden, kurz hervor, verweist aber bezüglich des Details auf die Literatur⁵⁾.

Gediegen Silber. Obwohl schon die Krystallform beweist, dass es im Wesentlichen aus Silber besteht, so gestattet sie doch, dass auch andere Metalle sich mit dem Silber in isomorpher Mischung befinden. In der That, gleichwie im gediegenen Gold niemals ein Silbergehalt fehlt, welcher sogar bis 38 Proc. ($\text{Ag}^8 \text{Au}^7$) steigt, so ist auch das gediegene Silber gewiss oft goldhaltig, aber auch Quecksilber, Kupfer und Eisen sind in ihm nachgewiesen.

Alles gediegene Silber von Kongsberg enthält Gold, das von den Gruben des Untersbergs bis 28 Proc. (Fordyce, Samelson und Hjortdal) und das Gold selbst enthält 5,5 Proc. Platin.

Manches gediegene Silber von Kongsberg enthält andererseits Quecksilber, und zwar einige Procent (Sämann), ja das krystallisirte 4,74 bis 5,06 Proc. (Pisani)⁶⁾. Auch in dem chilenischen fand Domeyko geringe Mengen dieses Metalls.

Silberamalgam ist eine isomorphe Mischung $\text{Ag}^m \text{Hg}^n$ von sehr wechselnder Zusammensetzung, zuweilen krystallisirt, wie z. B. das von Moschellandsberg in der Pfalz = AgHg (35 Proc. Silber) oder von Arqueros in Chile = $\text{Ag}^{12} \text{Hg}$ (86,6 Silber). — Sogenanntes „gediegen Silber“ von Allemont im Dauphine soll nach Church 18 bis 26 Proc. Quecksilber und 2 bis 8 Proc. Antimon enthalten.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 12, 588. ²⁾ Guettier, Guide pratique des alliages 1865. ³⁾ L'Aluminium etc. Paris 1858. ⁴⁾ Dingler's Journ. 211, 322. ⁵⁾ Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie II. Aufl. Leipzig 1875. (Percy scheint nur die frühere Auflage von 1860 gekannt zu haben.) ⁶⁾ Die Geschichte des Kongsberger Bergwerks siehe in Blom: Das Königreich Norwegen. Leipzig 1843.

Wismuthsilber ist nur von der Grube S. Antonio bei Copiapo in Chile bekannt, enthält 85 Proc. Silber und scheint Ag^{10}Bi zu sein.

Antimonsilber. Der Silbergehalt geht von 64 Proc. bis 94 Proc., so dass die Extreme dieser isomorphen Mischungen Ag^2Sb und Ag^{18}Sb sind. Dass aber an einem und demselben Orte verschiedene vorkommen, lehren die Analysen des Antimonsilbers von der Grube Gnade Gottes zu Andreasberg, in welchem Plattner 84,7, Klaproth und Vauquelin 78, Abich und ich 75 bis 72 Proc. Silber fanden. Dasselbe gilt von dem Antimonsilber von Wolfach, dessen Silbergehalt nach Klaproth's, Selb's, Petersen's und meinen Versuchen genau innerhalb derselben Grenzen sich bewegt. Ich habe mich überzeugt, dass selbst ein grösserer Krystall des Andreasberger Antimonsilbers an einer Stelle 72,3 bis 72,6, an einer anderen 74,4 bis 75,2 Proc. Silber enthielt. Da nun alles Antimonsilber nach G. Rose dieselbe Krystallform hat, so sind es isomorphe Mischungen, mögen sie Ag^3Sb (72,9 Proc. Silber) oder Ag^6Sb (84,3 Proc. Silber) sein.

Ich habe zu zeigen gesucht, dass dieselbe Form bei den von Cooke zuerst dargestellten Mischungen Zn^mSb^n sich wiederholt.

Arsensilber. Ein Rittingerit genanntes Mineral von Joachimsthal mit 57,7 Proc. Silber, welches nur etwas Selen enthält, soll AgAs sein.

Was man sonst als Arsensilber bezeichnet, hat sich immer als ein Gemenge erwiesen. So z. B. das von Andreasberg mit 24,6 Eisen, 15,4 Antimon, 49,1 Arsen und nur 8,9 Silber (Rg).

Nach Macfarlane enthält ein Erz von Silver-Islet-Grube am Lake Superior viel gediegen Silber und 15,6 Proc. Nickel und Kobalt.

Sogenanntes Arsensilber von Copiapo ist nach Field ein Gemenge beider im gediegenen Zustande, und auch andere Proben, welche Domeyko untersucht hat, enthalten Eisen, Kobalt und Nickel. Reiner war ein Erz von Chañarcillo, welches nur 3 Proc. Eisen, jedoch neben Arsen auch etwa 20 Proc. Antimon enthielt und vielleicht $\text{Ag}^4(\text{Sb}, \text{As})^3$ ist.

Silberglanz ist Schwefelsilber, Ag^2S , mit 87,1 Proc. Silber, enthält aber gewöhnlich etwas Blei, Kupfer oder Eisen. Akanthit, ein seltenes Mineral, ist eine heteromorphe Modification.

Silberkupferglanz ist Schwefelsilberkupfer, $\text{Ag}^2\text{S} + \text{Cu}^2\text{S}$, von der Form des letzteren als Kupferglanz. Silber = 53 Proc. — In Chile kommen derbe Erze vor, deren Silbergehalt von 28,8 bis 3 Proc. sinkt, und welche vielleicht Gemenge mit Kupferglanz sind.

Jalpait ist eine ähnliche, jedoch regulär krystallisirte Mischung mit 71,8 Proc. Silber, d. h. $3\text{Ag}^2\text{S} + \text{Cu}^2\text{S}$, welche sich bei Jalpa in Mexico und in Chile gefunden hat.

Sternbergit von Joachimsthal ist ein Schwefelsilbereisen mit 33 bis 35 Proc. Silber, AgFe^2S^3 , welches vielleicht $(3\text{Ag}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^3)$

+ 2 (3 FeS + Fe²S³) ist. Dieselbe Zusammensetzung hat der Silberkies von Andreasberg, und ein Erz von der Grube Himmelsfürst bei Freiberg. Nach Streng hätten diese Substanzen die Form des Magnetkieses und liessen sich als $\text{Ag}^2\text{S} + x\text{Fe}^n\text{S}^{n+1}$ betrachten.

Castillit von Guanasevi, Mexico, enthält 4,64 Proc. Silber und entspricht der Formel $\text{R}^2\text{S} + 2\text{RS}$, in welcher R = Kupfer, Zink, Blei und Eisen ist.

Miargyrit von Bräunsdorf bei Freiberg, Felsöbanya und Andreasberg mit 32,8 bis 36,4 Proc. Silber, ist im Wesentlichen ein Schwefelantimon Silber = AgSbS^2 oder $\text{Ag}^2\text{S} + \text{Sb}^2\text{S}^3$.

Silberwismuthglanz von Morococha in Peru mit 28 Proc. Silber ist Schwefelwismuthsilber, $\text{AgBiS}^2 = \text{Ag}^2\text{S} + \text{Bi}^2\text{S}^3$ (Rg.).

Schirmerit aus Colorado mit 24,75 Proc. Silber ist eine ähnliche, aber zugleich Blei enthaltende Verbindung, $2\text{Ag}^2\text{S} + \text{PbS} + 2\text{Bi}^2\text{S}^3$.

Brongniartit aus Mexico enthält 24,77 Proc. Silber und ist ein Schwefelantimonbleisilber, $\text{Ag}^2\text{S} + \text{PbS} + \text{Sb}^2\text{S}^3$.

Schilfglaserz von Freiberg, Przibram, Spanien, enthält 22,4 bis 23,4 Proc. Silber und hat dieselben Bestandtheile, doch weniger Blei, und scheint $4\text{PbS} + 3\text{Ag}^2\text{S} + 3\text{Sb}^2\text{S}^3$ zu sein.

Cosalit von Sinaloa, Mexico, mit 2,65 Proc. Silber, ist im Wesentlichen Schwefelwismuthblei, $2\text{PbS} + \text{Bi}^2\text{S}^3$.

Rothgültigerz, eines der häufigsten und darum wichtigsten Silbererze.

a. Antimon Silberblende (dunkles Rothgültigerz), 59,8 Proc. Silber enthaltend, ist Schwefelantimon Silber, $\text{Ag}^3\text{SbS}^3 = 3\text{Ag}^2\text{S} + \text{Sb}^2\text{S}^3$.

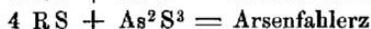
b. Arsensilberblende (Lichtes Rothgültigerz) mit 65,4 Proc. Silber, ist $\text{Ag}^3\text{AsS}^3 = 3\text{Ag}^2\text{S} + \text{As}^2\text{S}^3$.

Verschieden von letzterem soll der Xanthokon von Freiberg sein (64 Proc. Silber) und von dem ersteren die Feuerblende (62,3 Proc. Silber).

Stylotyp von Copiapo, Chile, mit 8,3 Proc. Silber, enthält Schwefel, Antimon, Kupfer und Eisen, vielleicht $2\text{R}^2\text{S} + \text{FeS} + \text{Sb}^2\text{S}^3$.

Fahlerz. Eine Gruppe vielverbreiteter isomorpher Mineralien, deren Silbergehalt von 0 bis 31 Proc. variirt. Es sind Verbindungen von Schwefelantimon oder von Schwefelarsen mit Schwefelkupfer, Schwefel Silber, Schwefelzink, Schwefeleisen und zuweilen Schwefelquecksilber. Danach sind zu unterscheiden Antimonfahlerze und Arsenfahlerze, allein es giebt auch viele, welche wieder isomorphe Mischungen dieser beiden Arten sind.

Wenn R = Cu², Ag², Zn, Fe (Hg) ist, so lassen sich die beiden Hauptarten als



bezeichnen.

Silber und Kupfer vertreten sich in den Fahlerzen gegenseitig, so dass mit steigender Menge des ersten die des letzteren abnimmt und umgekehrt.

Unter den Antimonfahlerzen ist das von Habacht-Fundgrube bei Freiberg das silberreichste (31,3 Proc.) und kupferärmste (14,8 Proc.). Von anderen, mit relativ höherem Silbergehalt, seien hier aufgeführt:

	Silber		Kupfer	
Wolfach	17,7	Proc.	25,2	Proc.
Nevada, Insel Man	13,5 bis 14,5	Proc.	22,6 bis 27,4	Proc.
Neudorf am Harz .	10,5	" 7,5 "	30,5	" 32,4 "
Clausthal	8,9	" 3,2 "	33	" 36 "

In den Antimon-Arsenfahlerzen steigt der Silbergehalt selten über 1 Proc. und die reinen Arsenfahlerze sind fast silberfrei.

Weissgültigerz von Freiberg mit 5,8 Proc. Silber hat die Bestandtheile eines Antimonfahlerzes, enthält aber statt Kupfer 38,3 Proc. Blei.

Sprödglasserz von Schemnitz und Andreasberg mit 68,4 Proc. Silber ist ein Schwefelantimonsilber = $Ag^5SbS^4 = 5Ag^2S + Sb^2S^3$.

Aftonit von Wermland, Schweden, mit 3 bis 6 Proc. Silber, hat die Bestandtheile der Antimonfahlerze.

Polybasit, von wechselnder Zusammensetzung, ist entweder Schwefelantimonsilberkupfer (Przibram, Copiapo) mit 64 bis 68,5 Silber, oder enthält ausserdem Arsen (Cornwall, Durango, Freiberg, Schemnitz), mit 64,3 bis 72,4 Silber. Manche Analysen führen zu $8R^2S + r^2S^3$, manche zu $9R^2S + r^2S^3$, wo $r = Sb$ und As .

Polyargit von Wolfach mit 76,7 Proc. Silber ist ein Schwefelantimonsilber = $Ag^{24}Sb^2S^{15} = 12Ag^2S + Sb^2S^3$.

Ordnet man die Silbererze (gediegen Silber und Amalgam ausgenommen), nach dem Maximum ihres procentischen Silbergehaltes, und lässt jene seltenen, nur von einem Fundort bekannten ausser Acht, so erhält man folgende Reihe:

Antimonsilber	94 bis 64
Silberglanz	87
Polybasit	72 bis 64
Sprödglasserz	68
Rothgültig, lichtes	65
Rothgültig, dunkles	60
Miargyrit	36
Sternbergit	35
Fahlerz	31
Schilfglasserz	23

Kleine Mengen Silber sind in folgenden Erzen (Schwefelverbindungen) enthalten: Bleiglanz, Digenit, Kupferwismuthglanz, Skleroklas, Jordanit, Binnit, Jamesonit, Dufrenoyisit, Rionit, Enargit, Rivotit und

wahrscheinlich in noch manchen anderen (Zinkblende, Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz, Bournonit etc.).

Selen- und tellurhaltige Silbererze sind Seltenheiten und kommen in metallurgischer Hinsicht kaum in Betracht.

Haloidsalze des Silbers. Hierher gehören:

Silberhornerz, das natürliche Chlorsilber = 75,26 Proc. Silber.

In Peru, bei Huantajaya, soll eine Mischung von 89 Proc. NaCl und 11 Proc. AgCl als Mineral vorkommen. Eine von Percy untersuchte Probe bestand in der That aus beiden Chloriden.

In der Provinz Atacama, in den Gruben von Caracoles, fand Domeyko ein Silberhornerz, welches 2,8 Proc. Quecksilberchlorür enthält.

Bromsilber (Bromargyrit), AgBr = 57,45 Proc. Silber.

Als Embolith sind Mischungen m AgCl + n AgBr bekannt, deren Silbergehalt 60 bis 70 Proc. beträgt.

Jodsilber (Jodargyrit), AgJ = 45,96 Proc. Silber. — Jodobromit von Ems ist eine Mischung = 5 AgCl + 5 AgBr + 3 AgJ.

Bei Chañarcillo findet sich nach Domeyko eine Mischung = 2 AgJ + Hg²J², welche Tocornalit genannt wurde.

Bezeichnung und Werthangabe der Silbererze in Amerika.

In Südamerika ist eine eigenthümliche Bezeichnung der Silbererze Seitens der Berg- und Hüttenleute im Gebrauch, welche in Hinsicht auf die Amalgamation eine Erwähnung verdient.

Unter „warmen Erzen“ (*metales calidos*) versteht man solche, die gediegen Silber, Amalgam oder Silberhaloidsalze enthalten und für die Amalgamation an sich geeignet sind. Dagegen heissen „kalte Erze“ (*metales frios*) die geschwefelten, welche eine Röstung oder die Behandlung mit Magistral erfordern.

Andererseits nennt man *negros* diejenigen Erze, welche das Silber als Schwefelsilber für sich oder in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen enthalten und die in den tieferen Bauen, z. B. in Mexico, fast allein vorkommen, während man *colorados* jene oberen secundären, oft von Eisenoxyd rothgefärbten Bildungen nennt, die Chlor- und Bromsilber enthalten.

In Nordamerika drückt man den Metallgehalt der Erze nicht durch die Procente, sondern durch ihren Werth in Dollars (Gold) pro Tonne (1000 Kilo) aus, wobei zum Grunde liegt:

1 Unze Gold = 20,67 Doll.,

1 „ Silber = 1,2929 „

326,7 Unzen in der Tonne entsprechen 1 Proc.; 1 Unze = 0,00306 Proc.

D a s S i l b e r p r o b i r e n .

Eine ausführliche Beschreibung der Art, wie Silberproben gemacht werden, d. h. wie man die Menge des Silbers in einem natürlichen oder Kunstproducte ermittelt, erscheint in einem metallurgischen Werke nicht nothwendig, da die docimastische Praxis aus Büchern nicht erlangt werden kann, und unsere Literatur überdies besondere Werke über Probirkunst besitzt, wie z. B.

Bodemann, Anleitung zur berg- und hüttenmännischen Probirkunst. Clausthal 1845.

Berthier, *Traité des essais par la voie sèche*. Paris 1834. Deutsch bearbeitet u. d. T.: Kersten, Handbuch der metallurgisch-analytischen Chemie. Leipzig 1835.

Chaudet, *L'art de l'Essayeur*. Paris 1835.

Plattner, Die Probirkunst mit dem Löthrohr; 5. Auflage von Th. Richter. Leipzig 1878.

Ausserdem findet sich das Silberprobiren in den grösseren metallurgischen Werken, z. B. von Karsten oder Kerl beschrieben.

Die älteren Schriften von Agricola, Lazarus Erker, Schlüter, Cramer, Gellert, Vauquelin, Hollunder u. A. haben nur noch ein historisches Interesse¹⁾.

Gegenstand der Silberprobe sind alle Mineralien und Mineralgemenge, welche Silber enthalten; ferner Hüttenproducte, wie Schlacken, Steine, Speisen, Werkblei, Kupfer, Glätte, Rückstände und Abfälle von Arbeiten mit edlen Metallen. Ferner silberhaltige Legirungen, wie Barrensilber, Münzen, Silbergeräthe, in denen das Silber nur mit anderen Metallen vereinigt ist.

Die Silberprobe wird entweder auf trockenem oder auf nassem Wege ausgeführt. Jene, seit alter Zeit üblich, ist in fast allen Fällen anwendbar und besteht in einer Behandlung der Substanz mit Blei, wobei man alles Silber mit diesem Metall zu legiren sucht und die Legirung auf der Kapelle abtreibt, nach denselben Grundsätzen, welche für die Treibarbeit im Grossen gelten. Nur für gewisse Fälle, bei silberreicheren Legirungen insbesondere, wendet man die durch Gay-Lussac eingeführte volumetrische Silberprobe auf nassem Wege an, bei welcher die salpetersaure Auflösung der Substanz mit einer solchen von Chlornatrium, deren Gehalt genau bekannt ist, so lange versetzt wird, als Chlorsilber niederfällt, und aus dem dazu verbrauchten Volum der Lösung der Silbergehalt berechnet wird.

¹⁾ Bei der Bearbeitung dieses Abschnittes ist das Original nur auszugsweise benutzt, da es auch für uns von Interesse ist, die in England üblichen Probirmethoden kennen zu lernen. Eine vollständige Wiedergabe des ursprünglichen Textes schien für deutsche Leser nicht geboten.

Die Silberprobe auf trockenem Wege (Cupellation).

Entweder wird die Substanz direct mit Blei zusammengeschmolzen, oder sie bedarf einer vorgängigen Behandlung (Röstung etc.).

Das Probiren von Erzen und Hüttenproducten. Das Folgende nimmt besonderen Bezug auf die Methoden, welche Percy in dem Laboratorium der Royal School of Mines in London anwendet, und verdient aus diesem Grunde die Aufmerksamkeit deutscher Leser.

Die Oefen, deren man sich bedient, sind Windöfen und Muffelöfen; die Muffeln sind aus feuerfestem Thon gefertigt, gleich den Schmelztiegeln (Cornische Tiegel), deren man wohl auch gusseiserne benutzt. Röstschalen, Kapellen und mancherlei sonstige Geräthschaften sind wie bei uns im Gebrauch. Dasselbe gilt vom Probirblei und den sonstigen Zuschlägen und Flussmitteln. Auch benutzt man drei Wagen, deren feinste, die Kornwage, zur Wägung der Gold- und Silberreguli. Was die Gewichte anbelangt, so war früher bei uns bekanntlich ein besonderes Probirgewicht im Gebrauch. So lange die alten Civilgewichte existirten (1 Centner = 100 Pfund, 1 Pfund = 32 Loth, 1 Loth = 4 Quentchen), war 1 Probircentner = 1 Quentchen und wurde in 100 Probirpfund à $\frac{1}{100}$ Quentchen getheilt. Seit 1843 trat mit der Aenderung des Civilgewichts in Sachsen auch eine solche des Probirgewichts ein. Denn, da nun 1 Centner (50 Kilogramm) = 100 Pfund, 1 Pfund = 100 Pfundtheile wurde, nahm man als Probircentner 0,75 Pfundtheile Civilgewicht (3,75 g), theilte ihn in 10 000 Pfdthle. und benutzte als kleinstes Gewicht 0,0000375 Pfdthle. Civilgewicht (= 0,0001875 g). Für Nässproben war aber der Probircentner 20 Mal so gross, also 15 Pfdthle. (75 g), und das Auswiegen ging bis zu $\frac{1}{2}$ Pfdthl. = 0,075 Pfdthle. Civilgewicht.

Seit Einführung des Decimalgewichts in Deutschland haben diese alten Probirgewichte keine Bedeutung mehr.

In England, wo man sich dieser Neuerung jedoch noch hartnäckig widersetzt, rechnet man nach Pfunden, Unzen und Grän. Ein Pfund (*pound*) = 453,68 g hat 16 Unzen; eine Unze (*ounce*) = 28,355 g wird in 360 Grän (*grains*) getheilt, so dass 1 Grän = 0,0787 g und 1 g fast = 12,7 Grän ist.

Um die Rechnung zu erleichtern, drückt der Probirer das Gewicht des Silberkorns in der Art aus, dass dadurch der Silbergehalt der Probe (des Erzes) sogleich bezeichnet ist. In England und Australien wird die Silbermenge in Ounces, Pennyweights und Grains (Troy) angegeben, bezogen auf die Tonne (Erz) von 2240 Pounds (Avoir du poids). In den Vereinigten Staaten und Canada wird die Silbermenge bezogen auf den Silberwerth in Dollars in einer Tonne von 2000 Pounds.

Gewöhnlich giebt man an, wie viel Unzen Silber in der Tonne Erz enthalten sind. In vorliegender Bearbeitung ist jede solche Angabe auf den entsprechenden Procentgehalt reducirt, und zwar unter der Annahme: 1 Tonne = 1000 Kilo; 1 Unze = 28,355 g. Danach ist folgende Tabelle entworfen, welche, wenn 100 Grän Erz zur Probe gewählt wurden, das Gewicht des Silbers in Gräns, d. h. den Silbergehalt in Procenten, und die Unzen Silber in der Tonne angiebt.

Silbergewicht in Grän = Silbergehalt in Procenten	Unzen Silber in der Tonne
0,00306	1
0,00612	2
0,03061	10
0,06122	20
0,09183	30
0,15305	50
0,30612	100
1,53060	500
3,06122	1 000
30,61225	10 000

Ein Silbergehalt von 1 Proc. entspricht also 326,7 Unzen Silber in der Tonne Erz.

In den englischen Probirlaboratorien bedient man sich solcher Gewichte, welche die Unzen Silber in der Tonne ausdrücken und auf denen der betreffende Gehalt angegeben ist; die Reiter stellen 10 Unzen dar und der Wagebalken ist in Hundertel getheilt, so dass man bis $\frac{1}{10}$ Unze per Tonne auswiegen kann, wenn 100 Grän zur Probe genommen sind.

Das Probenehmen, Zerkleinern, Trocknen bedarf keiner Erläuterung. Die weitere Behandlung ist in der Regel das Ansieden oder Verschlacken, durch welches das Silber vollständig in das (zugesetzte) Blei geführt wird, und welche unter der Muffel vorgenommen wird. Sie unterscheidet sich in der Ausführung in Nichts von dem bei uns üblichen Verfahren.

Auch das Tiegelschmelzen, welches in Deutschland nur bei geringen Silbergehalten benutzt wird und wobei Glätte und Flussmittel, auch Kohle verwendet werden, ist in England im Gebrauch. Percy schreibt Mennige, Borax, Soda und Kohle vor. Silberhaltige Kupfererze und Steine verlangen für 1 Thl. Kupfer 16 Thle. Blei. Wendet man rohes Erz an, so setzt man Quarzsand hinzu; bei geröstetem Soda und Borax, bei Fahlerz Soda und Salpeter.

Als specielles Beispiel giebt Percy das Verfahren beim Silberprobiren in Nordwales nach den Mittheilungen von Allan Dick an.

Das Probiren von Silberbarren, Münzen und Silberwaaren. In Betreff der hierbei angewandten Gewichte ist daran zu erinnern, dass

bei uns die Einheit früher die Mark war, eine veränderliche Grösse, dem halben Pfund des Landesgewichts entsprechend, dass sie für Silber in 16 Loth oder 288 Grän, für Gold in 24 Karat oder 288 Grän getheilt wurde, jetzt aber glücklicher Weise durch das allgemein eingeführte Decimalgewicht beseitigt ist.

In England variirt das Probirpfund für Gold und Silber, je nach der Praxis der Einzelnen, zwischen 5 und 16 Grän, und ist in Decimaltheile getheilt. Die für den Handel bestimmten Goldproben werden indess auch häufig auf das alte System der Carats, Carat-grains, Eighths und Excess-grains bezogen, die in folgender Relation stehen.

				Excess-grains	Decimal-Aequiv.	
			Eighths	1	0,1736	
		Carat-grains	1	7,5	1,3021	
		Carats	1	8	60	10,416
Probirpfund	1	4	32	240	41,6	
1	24	96	768	5670	1000,0	

Bei Silberproben verlangt man im Handel die Angabe in Unzen, Penny-weights und Excess-grains, wobei das Probirpfund gewöhnlich in 12 Grains getheilt wird. Die Werthe der Theile stellt folgendes Schema dar:

				Excess-grains	Decimal-Aequiv.
			Penny-weights	1	0,1736
		Ounces	1	24	4,16
Probirpfund	1	20	480	83,3	
1	12	240	5760	1000,0	

In England wird der Gold- und Silbergehalt von Barren und Güssen auf die gesetzlichen Normalgehalte für Münzen und Silberwaaren (*coin-and-plate standards*) bezogen. Goldmünzen enthalten in 24 Thln. 22 Thle. Gold (91,666 Proc.) und diese Theile heissen Karate, deren eines bei Gold = 4 Grän ist, während 1 Grän noch in Achtel zerfällt. Der Standard für Silbermünzen und Waaren besteht aus 11 Ounces und 2 Deots Silber in dem Pfund = 12 Ounces Troy (373,25 g). Die conventionellen Ausdrücke „*betterness*“ und „*worseness*“ drücken aus, wie viel Gold in Carats, Grains und Eighths und wieviel Silber in Ounces und Pennyweights die Barren mehr oder weniger enthalten als der gesetzliche Standard, dessen Münzworth bekannt ist.

Bezogen auf die auf dem Continent allgemein übliche Angabe des Gold- und Silbergehalts in Tausendtheilen (Zehntelprocenten) sind die angeführten gesetzlichen Standards durch die Zahlen 916,66 für Gold und 925 für Silber zu verwandeln.

Percy beschreibt genau den Probirofen in der königlichen Münze, eine Modification desselben, die in Japan jetzt eingeführt ist, und einen Gasofen zu gleichem Zweck, die Walzen und die Scheideapparate (*parting apparatus*) für die Behandlung der „Cornets“, mit Salpetersäure. Die Operationen, namentlich das Ansieden mit Blei, zeigen keine wesentliche Verschiedenheit von den bei uns gebräuchlichen.

Die Silberprobe auf nassem Wege.

Sie datirt aus dem Jahre 1829, als die französische Regierung eine Commission ernannte, um alle Punkte des Gold- und Silberprobirens genau zu untersuchen, und Gay-Lussac, ein Mitglied dieser Commission, sich dahin ausprach: „Es lässt sich nicht leugnen, dass eine Operation (die Methode des Cupellirens), welche höchstens 15 Minuten erfordert, elegant und einfach ist; doch können ihre Resultate nicht mit unbedingtem Vertrauen angenommen werden.“ Er selbst schlug die volumetrische Bestimmung des Silbers vor und schrieb die *Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide*. Sein Verfahren, bei welchem das Volum der Normal-Kochsalzlösung bestimmt wird, ist bei uns allbekannt durch eine besondere Schrift:

Gay-Lussac, Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren. Aus dem Französischen übersetzt von Justus Liebig. Braunschweig 1833.

Ferner ist es in vielen deutschen Werken über Probirkunst und analytische Chemie beschrieben. Percy schildert es ausführlich, sowie Verbesserungen, welche man in England angebracht hat.

In dem Abschnitt über Silberprobiren finden sich ausserdem noch folgende Mittheilungen, welche hier namhaft gemacht werden:

Die Silberbestimmung durch Wägen des gefällten Chlorsilbers, also das gewöhnliche analytische Verfahren, wurde von Dodd in Calcutta für Münzzwecke eingeführt¹⁾.

Sie Silberprobe durch Jodkalium und Stärkemehl, von Pisani²⁾, von Field³⁾ und von Vogel⁴⁾ empfohlen.

Die Silberprobe durch Schwefelcyankalium (-ammonium) von Volhard⁵⁾.

Die chinesische Silberprobe nach Tookey, früher Probirer der Münze von Hongkong.

Die Silbereinfuhr in England und die Vorsichtsmaassregeln bei seinem Ankauf. Dieser Abschnitt rührt von Johnson, Matthey u. Co. her und ist auch für uns von Interesse.

Silberbarren werden aus Amerika in England eingeführt, die aus Nevada, Californien etc. in rechteckiger Form, 28,3 bis 42,5 kg in Gewicht, häufig goldhaltig (*doré*) sind, in welchem Falle der Goldgehalt $\frac{1}{3}$ des Gewichts selten übersteigt. Jede trägt gewöhnlich ihr Gewicht, die Probe, den Namen des Probirers und den Werth in Dollars an sich.

Das Metall wird in diesem Zustande verkauft, es sei denn, dass es geringhaltig wäre, in welchem Falle es Seitens der Bank umgeschmolzen wird. Sehr viel Silber kommt aus Mexico in Gestalt geprägter Dollars und wird meist in dieser für den chinesischen Markt verkauft, wo die Dollars in Umlauf sind. Manche solcher mexicanischen Dollars sind so goldreich, dass sie die Scheidung lohnen, und solche tragen besondere Zeichen, welche die Münze in Mexico als die Prägestätte angeben. Eine andere Form eingeführten Silbers ist die Plata piña aus Chile und Peru, gewöhnlich in cylindrischen oder polygonalen Massen, wie sie bei dem Ausglühen des Amalgams erhalten werden. Sie werden in England stets umgeschmolzen, wobei sie 2 bis 10 Proc. verlieren, sind dann aber meist 999 fein, enthalten auch oft Gold. Oefter findet man in ihnen betrügerischer Weise eingesteckte Eisenstücke.

Auch südamerikanische Münzen, Sols, bolivianische Dollars kommen vor, doch sind Barren von 57 bis 85 kg überwiegend, gewöhnlich halbcylindrisch und dann fein, oder rechteckig, 950 bis 990 fein und sehr hart. Diese harten Barren enthalten etwas Schwefel, Antimon und Arsen. Bis 1875 wurden sie immer bei ihrer Ankunft geschmolzen und dann raffinirt, was jetzt nicht mehr geschieht, so dass bei ihrem Kauf ein gewisses Risiko bleibt. Es muss darauf hingewiesen werden, dass bei der jetzigen Art des Verkaufs von Silberbarren grosse Vorsicht Seitens des Käufers nöthig ist.

¹⁾ Busteed im Journ. Asiat. Soc. Bengal 1870, Vol. 39. ²⁾ Ann. Mines 10, 83 (1856). ³⁾ Chem. News 2, 17 (1860). ⁴⁾ Pogg. Ann. 124, 347 (1865).
⁵⁾ J. f. prakt. Chem. (2) 9, 217.