

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1888. Heft 20.

Untersuchungen über den Grad der Genauigkeit bei Silberproben.

Von

Dr. H. Rössler.

Laboratorium der Scheideanstalt in Frankfurt a. M.

Wenn es auch genugsam bekannt ist, dass die nach den gebräuchlichen Probirmethoden gefundenen Silbergehalte in Erzen, Hüttenproducten und Gekrätzen nicht den wirklich vorhandenen Silberinhalt, sondern stets etwas weniger angeben, so wird es doch nicht uninteressant sein, eine Zusammenstellung von Versuchen zu haben, welche feststellen, wie gross der Unterschied zwischen Proberesultat und wirklichem Inhalt bei den verschiedenartigen Materialien anzunehmen ist.

In einem früheren Aufsatz (Dingl. 206 S. 185) wurde nachgewiesen, dass die nach der üblichen Probirmethode in Legirungen gefundenen Goldgehalte mehr oder weniger von dem wahren Gehalt abweichen, und es wurde dann gesagt, dass dies bei dem Silbergehalt der Legirungen nicht ebenso ist, indem man hier ausgezeichnete, wissenschaftlich begründete analytische Verfahren hat, welche leider für die Goldbestimmung noch fehlen.

Ganz anders liegt nun aber die Sache, wenn es sich darum handelt, den Silbergehalt in Erzen, Hüttenproducten und Gekrätzen zu bestimmen; hier lassen sich jene analytischen Verfahren nicht anwenden, und man bleibt auf das alte Probirverfahren angewiesen. Silberhaltiges Blei und Kupfer müssen abgetrieben, Erze, Gekrätze u. s. w. müssen angesotten und dann abgetrieben oder im Tiegel geschmolzen und dann abgetrieben werden, und alle diese Arbeiten lassen Silber verlieren, geben also zu geringe Gehalte.

Wie viel diese Verluste aber betragen, das lässt sich nur durch synthetische Versuche feststellen; man muss gewogene Mengen von chemisch reinem Silber mit ebensoviel von den verschiedenartigen Zuschlägen und genau unter denselben Bedingungen schmelzen, ansieden und abtreiben, wie das bei den betreffenden Proben geschieht.

Wenn man von dem Silberverluste bei der Probe spricht, so muss auch hier, gerade wie dies bei den oben angeführten Untersuchungen über die Goldprobe geschehen ist, streng auseinander gehalten werden: „der Verlust, welcher in dem Verfahren selbst liegt, und der, welcher durch verschiedenartiges, mehr oder weniger sorgfältiges Arbeiten hervorgerufen wird“. Auch wenn man durch genaues Arbeiten nach demselben Verfahren und mit denselben Stoffen an verschiedenen Orten fertig bringt, dass genau dieselben Gehalte gefunden werden, so hat man deshalb keineswegs den wirklichen, sondern nur einen diesem mehr oder weniger nahe kommenden Silbergehalt, dem man eigentlich noch so viel zuzählen müsste, als bei der Arbeit jedesmal verloren gegangen ist.

Bei den häufig sehr kleinen Silbergehalten in Erzen und Producten macht dieser Verlust in Proc. oder in g auf 100 k vom Rohmaterial ja oft scheinbar sehr wenig aus; wenn man aber die Frage so stellt: „Der wievielte Theil von dem in dem Erz oder Product enthaltenen Silber geht bei der Probe verloren?“ so kommen oft ganz erhebliche Procentsätze zum Vorschein.

Um ein recht drastisches Beispiel dafür anzuführen, welche Verluste durch die Methode selbst und welche durch verschiedenartiges Arbeiten möglich sind, sollen hier die Silbergehalte mitgetheilt werden, welche von verschiedenen Probirern in einem ungefähr 60 Proc. Blei haltenden Erz gefunden worden sind.

Das Erz enthielt thatsächlich 62,1 g in 100 k. Der

1. Probirer fand	60,6 g	entspr.	2,5 Proc.	Verluste
2. - - -	60,1 -	-	3,3 -	-
3. - - -	58,5 -	-	5,8 -	-
4. - - -	57,9 -	-	6,7 -	-

Im 1. Falle wurde angesotten und dann abgetrieben, im 2. ebenso, aber unter Anwendung von mehr Blei. Im 3. Fall wurde, ebenso wie im 4., im Tiegel geschmolzen und dann abgetrieben, aber bei diesem wurde heisser getrieben wie bei jenem. 1. und 3. geben die Verluste, welche mit der jedesmalig angewandten Methode verknüpft sind, 2. und 3. ausserdem noch diejenigen, welche

durch fehlerhafte Behandlung hervorgerufen worden sind.

Was die Methode betrifft, so stimmen die hier angeführten Resultate mit denen von A. Görz (Z. 1887 S. 46); er fand, dass Gekrätze im Allgemeinen höhere Gehalte mit der Ansiedeprobe als mit der Tiegel-

In 100 g von silberärmeren Proben 2 mg Silber, entsprechend 1,5 Proc. vom Inhalt.

Der Flugstaub, welcher sich in dem Abzugsrohr eines Gasmuffelprobirofens abgesetzt hatte, ergab:

In 100 g 580 mg Silber.

Die folgende Tabelle enthält nun die

Material	Gehalt	Silber abgewogen	Blei abgewogen	Bleimenge	Silberverlust in Procenten vom Inhalt
Silberhaltiges Kupfer	150 in 100 k	15 mg mit 10 g Kupfer	200 g	12000 fache	8,3
-	2000 - -	200 mg mit 10 g Kupfer	160 -	800 -	4,5
Silberblei	150 - -	150 mg	100 -	600 -	2,5
-	300 - -	150 -	50 -	300 -	2,2
-	700 - -	150 -	20 -	120 -	2,0
Reichblei	1500 - -	150 -	10 -	60 -	1,6
-	3000 - -	150 -	5 -	30 -	0,9
-	15000 - -	150 -	1 -	6 -	0,4
Bleierz	50 - -	2½ mg in 5 g 20 mal	40 -	16000 -	3,5
-	100 - -	5 mg in 5 g 10 mal	40 -	8000 -	2,8
-	500 - -	25 mg in 5 g 4 mal	40 -	1600 -	2,3
Silbererz, Gekrätz, Schwefelsilber u. s. w.	1600 - -	40 mg in 2,5 g	40 -	1000 -	2,3
-	4000 - -	100 - -	40 -	400 -	1,9
-	10000 - -	250 - -	40 -	160 -	1,6
-	20000 - -	500 - -	40 -	80 -	1,3
-	60000 - -	1500 - -	40 -	27 -	0,8
Bleierz	50 - -	12½ mg in 25 g	25 -	2000 -	5,3
-	100 - -	25 - -	25 -	1000 -	4,0
-	500 - -	125 - -	25 -	200 -	3,1
Gekrätz	700 - -	175 - -	25 -	150 -	3,5
-	2000 - -	500 - -	25 -	50 -	2,7

Abtreiben

Ansieden und Ab-

treiben

Tiegel-schmelzen u. Abtreiben

schmelzprobe ergaben, und dass deshalb die erstere vorzuziehen ist, wenn nicht besondere Umstände, wie das Vorhandensein von Kohle oder sehr niedere Gehalte des Materials die Tiegel-schmelzprobe verlangen.

Görz fand in 100 g Schmelzschlacken 2 und 4 mg Silber und gibt an, dass das Ansieden für sich keinen bemerkenswerthen Verlust erzeugt, also hier nur der Verlust beim Abtreiben zu rechnen ist. Es lässt sich aber auch Silber in den Ansiedeschlacken nachweisen, und zwar wurden gefunden in:

100 g Schlacken v. reichen Proben 16,5 mg Silb.
100 g - - - - - armen - 2,5 mg -
entsprechend einem Verlust von 0,25 Proc. und 1,04 Proc. von dem in dem Material enthaltenen Silber.

Der Hauptsilberverlust, der beim Abtreiben, entsteht ebensowohl durch Einschlucken in die Kapelle als durch Verflüchtigung und nimmt natürlich zu mit der Menge des angewandten Bleies und auch mit der Höhe des Hitzgrades bei der Operation.

In gebrauchten Kapellen wurde gefunden:

In 100 g von silberreichen Proben 43 mg Silber, entsprechend 0,5 Proc. vom Inhalt.

Durchschnittsresultate einer grösseren Menge von angestellten synthetischen Proben und gibt ein übersichtliches Bild von den Verlusten, welche man mit den üblichen Probirverfahren bei den verschiedenartigen Materialien annehmen muss. Alle Arbeiten sind mit grösster Sorgfalt ausgeführt, um die Silberverluste möglichst gering zu halten; insbesondere ist immer möglichst kühl abgetrieben worden.

Es muss dabei hier noch bemerkt werden, dass eigentlich alle Verluste noch grösser sind als sie erscheinen, denn die Silberkörner, welche man auswiegt, bestehen keineswegs aus ganz reinem Silber, sondern enthalten immer noch einige Tausendtheile Blei, manchmal auch Kupfer und Wismuth. Man braucht, um sich davon zu überzeugen, nur einige Gramm von solchen Körnern in wenig Salpetersäure aufzulösen, die Lösung erkalten zu lassen und mit Ammoniak zu übersättigen, wobei ein weisser Niederschlag von Blei und Wismuth und zuweilen eine blaue Färbung entsteht.

Um diesen Rückhalt von unedlen Metallen in den Probekörnern erscheint der Silberverlust noch kleiner als er in Wirklichkeit ist.