

ein wenig, dagegen nicht in Schwefelalkalien löslich ist. Sein Vorkommen als hexagonaler Kupferindig ist ein sehr seltenes.

Ein Kupfernitrid, Cu_3N_2 , erhält man aus gefälltem Kupferoxyd und Ammoniak bei 250° . Kupferphosphid, Cu_3P_2 , aus PH_3 und Cu_2Cl_2 , oder aus Kupfer und Phosphor bei Rothglut, als silberweisse bis graue, metallglänzende spröde Masse; ein Phosphid, Cu_3P_2 , aus PH_3 und CuCl_2 als grauschwarzes, metallisches Product; u. s. w. Ebenso kennt man mehrere Arsenide, die theils als Mineralien auftreten, theils künstlich darstellbar sind.

Die tiefblaue Lösung der Kupferoxydverbindungen in überschüssigem Ammoniak, der mit Ferrocyankalium in saurer Lösung entstehende Niederschlag von Ferrocyankupfer sind leicht erhaltliche und empfindliche Reactionen, welche das Vorhandensein des Kupfers anzeigen. Die Kupferverbindungen liefern, mit Soda und reducirendem Cyankalium auf einer Kohle erhitzt, kupferrothe Metallfitter, von denen man die kleinsten Spuren durch Schlämmen der geschmolzenen Masse im Achatmörser mit Wasser auffinden kann. Zur Trennung des Kupfers von anderen Metallen fällt man zunächst in saurer Lösung das Sulfid aus, löst in Salpetersäure, schlägt Silber mit Salzsäure, Blei mit Schwefelsäure, Wismuth durch Ammoniak nieder und scheidet zuletzt noch, wenn nöthig, das Kupfer vom Cadmium, indem man das letztere in der mit Cyankalium versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung führt man das Kupfer in Metall, Oxyd oder Sulfür über.

33. Silber.

$\text{Ag} = 107.93$.

Das Silber, welches in der Natur häufig gediegen in regulären Krystallformen vorkommt, gehört zu den am längsten bekannten Metallen (alte Münzen und Geräthe); in älteren Sprachen deutet seine Bezeichnung auf die schöne weisse Farbe, so besonders in der griechischen ($\alpha\rho\rho\acute{o}\varsigma$ weiss; $\alpha\rho\rho\acute{o}\rho\acute{o}\varsigma$ Silber, lat. argentum). In Form von Erzen findet man das Silber theils mit Schwefel (oder Tellur) oder anderen Sulfiden vereinigt, theils mit Arsen, Antimon, Quecksilber u. s. w.; die wichtigsten mineralischen Vorkommnisse des nicht gediegenen Silbers sind: Silberglanz, Ag_2S , Kupfersilberglanz, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$, dunkles Rothgültigerz, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$, Schwarzgültigerz, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{Ag}_2\text{S}$, Polybasit, $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 9\text{Ag}_2\text{S}$ mit Kupfer- und Antimongehalt, Hornsilber AgCl . Auch im Meerwasser findet sich das Silber in Lösung.

Die Alten gewannen das Silber aus seinen Erzen, indem sie es mit Blei auszogen und dann von letzterem schieden, eine Methode, zu der man wohl durch die Verarbeitung des silberhaltigen Bleiglanzes geführt wurde. Dieses Verfahren auf trockenem Wege wendet man noch jetzt in Europa an; am leichtesten wird das Silber aus seinen Erzen durch Zusammenschmelzen mit Blei oder Bleioxyd frei gemacht, indem das Edelmetall in seinen Verbindungen durch Blei ersetzt ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{Pb} = \text{PbS} + 2\text{Ag}$) und von dem Bleiüberschuss unter Bildung von silberhaltigem „Werkblei“ aufgenommen wird; man kann aber auch die Silbererze oder silberhaltigen Hüttenproducte unter Zuschlag von Bleierzen denjenigen Schmelzmethode unterwerfen, welche zur Gewinnung des Bleis dienen, wobei man gleichfalls „Werkblei“ erhält. Aus letzterem, wie es namentlich aus silberhaltigem Bleiglanz resultirt, lässt sich Silber in verschiedenartiger Weise gewinnen:

durch die „Treibarheit“, indem man das Werkblei in einem Gebläseflamofen in einem oxydirenden Luftstrom bei allmählich gesteigerter Temperatur solange schmilzt, bis alles Blei in Bleiglätte übergegangen ist, die sich über dem Metall ansammelt und abfließt, so dass schliesslich reines Silber zurückbleibt. Sehr silberarmes Werkblei wird vor dem Abtreiben „pattinsonirt“, indem man es in eisernen Kesseln schmilzt und langsam erkalten lässt, wobei zuerst fast silberfreies Blei auskrystallisirt, das man von der leichter schmelzbaren und daher länger flüssig bleibenden Silberbleilegierung unschwer trennen kann. Das an anderen Orten übliche „Parkesiren“ erfordert weniger reines Blei als das vorgenannte Verfahren und beruht darauf, dass man dem geschmolzenen Werkblei bei einer den Schmelzpunkt des Zinks wenig übersteigenden Temperatur Zink unter Umrühren zufügt, worauf das letztere sich mit allem Silber und etwas Blei zu einem bei der langsamen Abkühlung an die Oberfläche steigenden, leicht abhebbaren Schaume vereinigt, welcher der Treibarheit unterworfen wird.

Ein zweites Verfahren der Silbergewinnung begründet sich darauf, dass das Quecksilber sich leicht mit metallischem Silber vereinigt, oder auch dasselbe aus mehreren seiner Verbindungen (Ag_2S , AgCl) aufnimmt, indem flüssiges Silberamalgam entsteht. In der Praxis sucht man meistens die verschiedenen Silbererze durch Rösten mit Chlornatrium in Chlorsilber umzuwandeln; man zerlegt das Chlorsilber hierauf durch Eisen ($2\text{AgCl} + \text{Fe} = 2\text{Ag} + \text{FeCl}_2$) und fügt schliesslich Quecksilber zu. In Ländern, wo das Brennmaterial kostbar ist (Peru, Mexico), geschieht diese Ueberführung, indem man den fein gemahlenen Erzen Kupfervitriol und Kochsalz zugibt und diese Mischung in gepflasterten Höfen durch Maulthiere etc. gründlich durchtreten lässt; durch das zunächst entstandene Kupferchlorid erhält man Chlorsilber, das schliesslich durch die erforderliche Quecksilbermenge in die Form des leicht abtrennbaren Silberamalgams gebracht wird. Erhitzt man das Silberamalgam in Retortenöfen, so destillirt das Quecksilber ab, und metallisches Silber bleibt zurück.

Zur Silbergewinnung auf nassem Wege führt man gewöhnlich das Metall in Chlorsilber oder Silbersulfat über, löst ersteres in Kochsalzlösung, letzteres in Wasser, und schlägt das Silber aus diesen Lösungen durch metallisches Kupfer nieder. Je nach der Beschaffenheit der Silbererze verfährt man auch noch nach mehreren anderen, weniger wichtigen Methoden, welche indessen stets ein nur annähernd reines Metall liefern.

Die Weltproduction an Silber (1880 ca. $2\frac{1}{4}$ Mill. *kg*) stieg 1894 auf 5·2 Mill. *kg*; hiervon producirten die Vereinigten Staaten 1·5 Mill., Mexico 1·4 Mill., Bolivia 0·7 Mill., Australien 0·6 Mill., Deutschland und Oesterreich zusammen gegen 0·3 Mill. *kg*.

Chemisch reines Silber wird erhalten, wenn man reines Chlorsilber AgCl mit Natriumcarbonat schmilzt oder durch Erwärmen mit Natronlauge unter langsamem Zusatz von Traubenzucker reducirt; man kann auch kalt gefälltes Chlorsilber unter Wasser mit metallischem Zink oder Eisen in Berührung bringen, welche ihm das Chlor entziehen.

Das Silber ist ein rein weisses Metall vom spec. Gew. 10·5, bei rauher Oberfläche glanzlos, aber höchst politurfähig; es leitet Wärme und Elektrizität besser wie alle anderen Metalle, ist weich und sehr dehnbar. Das gediegene Silber findet sich oft in kleinen, regulären Krystallen, besonders Würfeln oder Octaedern, die einseitig verkürzt oder verlängert sind; auch als Hüttenproduct hat man Octaeder erhalten. Zu sehr dünnen Blättchen ausgeschlagen oder aus seiner ammoniakalischen Lösung durch reducirende organische Substanzen als dünne, am Glas anhaftende Schicht (Silberspiegel) ausgeschieden, lässt das Silber blaues Licht durch. Es schmilzt bei 954° unter Volumverringern (wie das Wasser) und lässt sich bei Weissglühhitze (durch das Knallgasgebläse) unter Bildung blassblauen Dampfs destilliren. Luft, Sauerstoff und

Wasser greifen das Silber weder in der Kälte noch in der Hitze an, in Ozon überzieht sich Silber jedoch mit einer dünnen Haut von Superoxyd. Geschmolzenes Silber absorbiert an der Luft sein 20faches Volumen Sauerstoff, welcher beim Erstarren wieder entweicht. In einer Schwefelwasserstoff enthaltenden Atmosphäre bedeckt sich das Silber mit Schwefelsilber. Das beste Lösungsmittel des Metalls ist verdünnte Salpetersäure, mit welcher Silbernitrat AgNO_3 entsteht; auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich Silber zu Silbersulfat, von Salzsäure wird es dagegen selbst in der Hitze kaum angegriffen. Gegen schmelzendes Kalihydrat ist es sehr beständig, weshalb man für Kalischmelzen oft Silberschaalen benutzt.

Chemisch reines Silber wird (seiner Weichheit wegen) fast nur für chemische Apparate (Schalen etc.) benutzt; es dient für die Darstellung von Silbersalzen; ferner zum Ueberziehen anderer Metalle mit einer Silberschicht. Dieses Versilbern lässt sich auf verschiedenerelei Art bewerkstelligen. Kupferblech oder Draht kann man mit Silberplattiren, wenn man die beiden Metalle, unter gewissen Vorsichtsmaassregeln zusammenwalzt. Im Feuer versilbert man, indem man das betreffende Metall mit Silberamalgam bestreicht und das Quecksilber durch Ausglühen entfernt. Neuerdings bringt man meistens die galvanische Versilberung in Anwendung, indem man aus einer Lösung von Kaliumsilbercyanid AgCN.KCN durch den galvanischen Strom das Silber auf der negativen Elektrode niederschlägt; welche letztere dann aus dem zu versilbernden Gegenstande gebildet wird. — Gleichmässige Metallspiegel auf Glas erhält man wie erwähnt dadurch, dass man das Metall aus seiner ammoniakalischen Lösung durch organische Reductionsmittel, wie Milch- oder Traubenzucker niederschlägt.

Das Silber legirt sich nicht nur mit Blei, Zink und Quecksilber, was für seine Gewinnung (s. o.) von Bedeutung ist, sondern bildet auch Legirungen mit anderen Metallen, wie Zinn, Gold, Kupfer u. s. w., die von grosser praktischer Bedeutung sind. Man legirt das Silber für die Verarbeitung zu Münzen, Geräthen u. s. w. fast stets mit Kupfer, weil die röthlichen Silberkupferlegirungen härter, klingender und zäher sind, wie das reine Metall. Setzt man reines Silber = 1000, so wird der „Feingehalt“ seiner Kupferlegirungen in Tausendsteln angegeben, indem beispielsweise eine solche mit 10 Proc. Kupfer den Feingehalt 0.900 hat; es ist das die Zusammensetzung vieler Silbermünzen; völlig homogen scheint von diesen Legirungen freilich nur die zu sein, welche nach dem Verhältnisse Ag_6Cu_4 zusammengesetzt ist.

Sauerstoffverbindungen des Silbers.

Das Silber hat drei Oxydationsstufen, von denen jedoch nur diejenige Ag_2O entsprechende Salze liefert.

Silbersuboxyd, Silberquadrantoxyd, Ag_4O , wird anscheinend durch Reduction von citronensaurem Silber (und anderen Silbersalzen) im Wasserstoffstrome bei 100° erhalten, und bildet ein schwarzes, leicht Sauerstoff abgebendes Pulver.

Silberoxyd, Ag_2O . Das „Silberoxyd“ ist das salzbildende Oxyd des Silbers, dessen Salze mit den Kupferoxydul- oder Cuprosalzen, wie Cu_2Cl_2 , Kupferchlortür, grosse Aehnlichkeit haben und demnach eigent-

lich als „Silberoxydulsalze“ zu bezeichnen wären. Silberoxyd Ag_2O fällt als amorphes, dunkelbraunes Pulver aus auf den Zusatz von Alkalilauge oder Barytwasser zu der Lösung eines Silbersalzes und zersetzt sich nach dem Trocknen bei etwa 250° in Metall und Sauerstoff. In Wasser ist es nicht ganz unlöslich und ertheilt demselben alkalische, das rothe Lakmuspapier bläuende Reaction; wodurch das Silber an die Alkalimetalle erinnert. Diesem Verhalten entspricht auch die neutrale Reaction der Silbersalze, während die meisten übrigen Metallsalze sauer reagiren. Ein den Alkalioxydhydraten entsprechendes Silberoxydhydrat ist nicht bekannt, ganz ähnlich denselben reagirt jedoch frisch gefälltes, feuchtes Silberoxyd. Dieses letztere ist in Ammoniak leicht löslich, indem sich eine höchst explosive schwarze Verbindung, das beim Verdunsten in schwarzen Krystallen anschliessende Knallsilber $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$, bildet.

Silberdioxyd oder -peroxyd, Ag_2O_2 , bildet sich bei der Einwirkung von Ozon auf Silber oder Silberoxyd; leitet man den galvanischen Strom mittelst Platinelektroden durch mässig concentrirte Silbernitratlösung, so erhält man das Peroxyd am positiven Pol in schwarzen, glänzenden, mitunter prismenartig an einander gereihten Octaedern. Schon wenig oberhalb 100° zersetzt es sich in Sauerstoff und Silberoxyd.

Halogenverbindungen des Silbers.

Mit den Halogenen vereinigt sich das Silber leicht direct.

Silberchlorid, **Chlorsilber**, AgCl . Das natürlich vorkommende Hornsilber, AgCl , krystallisirt in regulären Formen. Aus Silbersalzlösungen scheidet sich Chlorsilber nach Zusatz von Salzsäure oder einem löslichen Chlorid als weisser, käsiger Niederschlag vom spec. Gew. 5.5 aus, der bei 450° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten unter starker Ausdehnung zu einer zähen, farblosen Masse erstarrt. In Wasser und verdünnten Säuren löst sich das Chlorsilber gar nicht, etwas in concentrirten Alkalichloridlösungen und sehr leicht in Ammoniak, Cyankalium und Natriumhyposulfit unter Bildung leicht löslicher Doppelverbindungen. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung erhält man das Chlorsilber in grossen, glänzenden Octaedern. Trockenes Chlorsilber absorbt Ammoniakgas; die entstehende Verbindung $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ gibt das Gas schon sehr leicht wieder ab, was man zur Darstellung reinen flüssigen Ammoniaks (S. 63) benutzen kann. — Das frisch gefällte Chlorsilber ist weiss, färbt sich jedoch am Lichte unter Zersetzung rasch violett und zuletzt schwarz; ähnlich verhalten sich auch die anderen Halogenverbindungen des Silbers, auf deren Lichtempfindlichkeit bekanntlich die Photographie beruht; s. w.

Silberbromid, **Bromsilber**, AgBr . Wird wie das Chlorid aus Silberlösungen dargestellt und gleicht demselben fast durchweg, indem es sich nur durch seine schwach gelbliche Farbe und seine Schwerlöslichkeit in Ammoniak unterscheidet. Beim Erhitzen in Chlorgas geht es in das Chlorid über, indem Brom entweicht (vgl. S. 165).

Silberjodid, **Jodsilber**, AgJ . Bildet einen dem vorstehenden sehr ähnlichen, jedoch hellgelben und in wässrigem Ammoniak fast nicht löslichen Niederschlag. Aus einer Lösung in concentrirter Jodwasser-

stoffsäure (die man direct aus Silber erhalten kann), setzt sich Jodsilber in blassgelben, hexagonalen Prismen ab, die sich bei 146° plötzlich unter starker Wärmeentbindung in dunkelgelbe reguläre Krystalle umwandeln, welche beim Erkalten jedoch in die erstere Form zurückgehen.

Die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze versetzt dieselben, auch wenn sie nur einen Moment belichtet wurden, in einen Zustand, in dem sie leicht von gewissen Substanzen zu Metall reducirt werden. In der Photographie benutzt man dieses Verhalten, indem man Glasplatten mit einer Collodiumschicht, in der sich lösliche Jodide oder Bromide befinden, überzieht und hierauf bei Lichtabschluss in eine Silbernitratlösung eintaucht; derart bedeckt sich die Platte mit den lichtempfindlichen Silberhalogeniden. Wirft man nun in der Camera vermittelst einer Linse auch nur sehr kurze Zeit das aufzunehmende Bild auf die Oberfläche der präparierten Platte, so lässt sich das Bild, ohne direct sichtbar zu werden, doch nachträglich „entwickeln“, wenn man die exponirt gewesene Platte mit Lösungen von Eisenvitriol, Pyrogallussäure u. dgl. übergiesst: an den Stellen der stärkeren Belichtung wird mehr Silber reducirt, als an den anderen, und an den völlig dunkel gebliebenen gar keines. Wäscht man dann das unangegriffen gebliebene Halogensilber mit Cyankaliumlösung oder mit Natriumthiosulfat aus („fixiren“), so erhält man ein „Negativ“. Auf diesem ist für die hellen Partien des Bildes fein vertheiltes, grauschwarzes Silber ausgeschieden, für die dunklen dagegen nichts. Legt man unter die negative Platte nun wie oben präparirtes, lichtempfindliches Silberpapier, und setzt dasselbe andauernd dem Licht aus, so wird es unter den durchsichtigen Stellen des Negativs mehr oder weniger durch Reduction zu Silber geschwärzt und nachdem man auch aus dem Papier in einem Natriumthiosulfatbade das unveränderte Halogensilber ausgewaschen, resultirt das lichtbeständige „Positiv“ (Photographie).

Interessant und wichtig ist, dass nicht alle Farben des Spectrums in gleicher Weise chemisch wirksam sind; am meisten ist dieses der Fall für die violetten und blauen Strahlen, am wenigsten für die gelben und rothen. In Folge dessen erscheinen auf einem gewöhnlichen Silberpositiv hellgelb und hellroth als dunkelgrau oder schwarz, während umgekehrt dunkelblau oder violett fast weiss werden.

Fluorsilber, AgFl. Eine in Wasser leicht lösliche, hellgelbe, hornähnliche Masse.

Silbercyanid, Cyansilber, AgCN, wird aus gelösten Silbersalzen durch Blausäure oder Alkalicyanide als weisser, käsiger, dem Chlorsilber durchaus ähnlicher, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag abgeschieden. Am Licht schwärzt sich das Cyansilber nicht, durch Salzsäure wird es unter Entwicklung von Blausäure zersetzt. Mit Ammoniak vereinigt es sich unter Bildung von löslichem $\text{AgCN} \cdot \text{NH}_3$, monoclinen Tafeln, die leicht NH_3 verlieren. In Cyankalium löst es sich als Cyansilbercyankalium oder Kaliumsilbercyanid, $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$, reguläre Octaeder, im 4-fachen Gewichte Wasser löslich, das bei der galvanoplastischen Versilberung Verwendung findet (s. o. S. 359).

Salze des Silbers mit Oxysäuren.

Silbernitrat, salpetersaures Silber, AgNO_3 . Wird durch Auflösen von reinem Silber in mässig verdünnter Salpetersäure dargestellt, und in Krystallen oder in Stangenform („Höllenstein“) in den Handel gebracht. Es bildet farblose, rhombische, mit Kaliumnitrat isomorphe Tafeln vom specif. Gew. 4.3, schmilzt bei ca. 200° und erstarrt zu einer faserig krystallinischen Masse. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich im halben Gewichte Wasser, oder im vierfachen Gewichte siedenden Alkohols auf. Die Lösung reagirt neutral; nach Ammoniakzusatz und Eindunsten erhält man ziemlich beständige rhombische Krystalle, $\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3$. Nur völlig reines Silbernitrat ist lichtbeständig. Wie die übrigen löslichen Silbersalze besitzt es einen sehr unangenehmen, metallischen Geschmack und ist giftig; häufigen Gebrauch macht man von seinen stark ätzenden Eigenschaften. Neben der Anwendung für die Photographie ist von Bedeutung auch diejenige in der analytischen Chemie.

Silbernitrit, AgNO_2 . Fällt durch Kaliumnitrit (5 Theile) aus der concentrirten Lösung des vorigen Salzes (8 Theile) aus. In Wasser schwerlösliche, schon bei 100° zersetzliche Nadeln. Vermischt man eine wässrige Lösung von Silbernitrit mit einer solchen von Hydrazinsulfat, dann bildet sich unter Wasseraustritt ($\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2\text{NH} = \text{N}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$) das unlösliche und explodirbare Stickstoffsilber N_3Ag (vgl. S. 68).

Silbercarbonat, Ag_2CO_3 , blassgelber, lichtempfindlicher Niederschlag. Verliert CO_2 bei 200° und hinterlässt zuletzt metallisches Ag.

Silberphosphat, Ag_3PO_4 , gelb und amorph, in Wasser nicht, in NH_3 und NO_3H leicht löslich.

Silbersulfat, Ag_2SO_4 . Durch Auflösen von Silber in concentrirter, oder von Silbercarbonat in verdünnter Schwefelsäure, oder auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer concentrirten Silbernitratlösung. Kleine glänzende, rhombische Krystalle, die sich erst in ca. 200 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen. Von Schwefelsäure wird es leicht aufgenommen unter Bildung eines sauren Sulfats HAgSO_4 ; mit Schwefelsäureanhydrid gibt es eine krystallinische Masse $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Schwefelsilber.

Silbersulfid, Ag_2S , findet sich regulär krystallisirend als Silberglanz vom spec. Gew. 7.3 und wird durch Schwefelwasserstoff aus Silberlösungen als schwarzbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, der sich nicht in verdünnten Säuren, wohl aber in heisser concentrirter Salpetersäure auflöst.

Die qualitative Nachweisung und quantitative Bestimmung des Silbers gelingt leicht mittelst des sehr charakteristischen Chlorsilbers, das in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak leicht löslich ist und sich am Lichte schwärzt. Mitunter wägt man es auch als metallisches Silber, Schwefelsilber oder Cyansilber. Silber lässt sich in Lösungen sehr bequem auch volumetrisch mit Hilfe eingestellter Lösungen von Salzsäure, Chlornatrium oder Rhodankalium messen.