

**507. E. H. Riesenfeld und W. Haase:**  
**Über die Destillation von gold-haltigem Quecksilber.**

(Eingegangen am 14. November 1925.)

Die Frage, ob bei der Destillation von gold-haltigem Quecksilber das Gold wenigstens teilweise mit in das Destillat übergeht, ist entscheidend für die Beurteilung der Versuche von Miethe und Stammreich<sup>1)</sup> über die Umwandlung von Quecksilber in Gold. Das als Ausgangsprodukt für diese benutzte Quecksilber mußte vollkommen gold-frei sein. Andernfalls bestand die Möglichkeit, daß die elektrischen Methoden, deren sich Miethe und Stammreich bedienten, und die an sich sehr undurchsichtig sind und nur schwankende Erfolge liefern, weiter nichts als Anreicherungsverfahren darstellen. Daher haben auch Miethe und Stammreich der Herstellung ihres Ausgangsproduktes große Aufmerksamkeit zugewandt und stets nur mit Quecksilber gearbeitet, das sie vorher 2-mal im Vakuum von 6–20 mm Hg-Druck destilliert hatten. Nähere Angaben über die Dimensionierung der Destillationsgefäße und über die Destillationsgeschwindigkeit machen die Verfasser nicht, wie man überhaupt quantitative Angaben in den angeführten Untersuchungen sehr vermißt. Die Autoren behaupten aber, und das ist das Wesentliche, daß bei dieser Destillation Gold und Silber in analytisch nachweisbarer Menge nicht mit übergehen<sup>2)</sup>, und daß der Destillationsrückstand sich als edelmetall-frei erwies<sup>3)</sup>. Da sie angeblich noch  $\frac{1}{1\,000\,000}$  mg Au in 100 g Hg bestimmen konnten<sup>4)</sup>, müßte die Gold-Konzentration in ihren Rückständen kleiner als  $10^{-11}$  gewesen sein. Aus dem Vergleich dieser Angaben mit denen von Hulett und unseren eigenen Beobachtungen müßte man schließen, daß dann das Destillat noch viel weniger Gold enthielt. Gegen diese Schlußweise spricht aber der Befund Habers<sup>5)</sup>, der in den ihm von Miethe zur Untersuchung gesandten Proben meist einen Goldgehalt in der Größenordnung von  $10^{-9}$  gefunden hat. Ferner stehen obige Angaben auch mit den Untersuchungen von G. A. Hulett<sup>6)</sup> im Widerspruche.

Dieser destillierte gold-gesättigtes Quecksilber, also ein Amalgam, das etwa 0.16% Gold enthielt, im Luftpumpen-Vakuum bei einem Druck von etwa 25 mm Quecksilber. Das so gewonnene Destillat unterwarf er einer zweiten Destillation und bestimmte jeweils die im Rückstand zurückbleibende Goldmenge. Aus dem Rückstand der zweiten Destillation konnte er berechnen, daß bei der ersten Destillation mindestens  $2.7 \times 10^{-8}$  g Au in 1 g Hg mit übergegangen sind. Die bei der zweiten Destillation übergegangene Goldmenge war kleiner als  $1.5 \times 10^{-9}$  g Au für 1 g Hg, aber jedenfalls immer noch so groß, daß man sie heute als sicher nachweisbar bezeichnen würde. Da Hulett jeweils nur die Anreicherung des Goldes im Rückstand bestimmte, zu der man, um eine exakte Kenntnis der überdestillierenden Goldmengen zu erhalten, die unbekanntes Gold-Konzentrationen im Destillat addieren müßte, so sind die auf diese Weise bestimmten Werte nur Minimalwerte.

<sup>1)</sup> Naturwissenschaften **12**, 597, 1211 [1924]; Z. a. Ch. **140**, 368 [1924], **148**, 93 [1925]; Ztschr. f. techn. Physik **1925**, 76 u. 77.

<sup>2)</sup> Z. a. Ch., 1. c., S. 368.      <sup>3)</sup> Ztschr. f. techn. Phys., 1. c., S. 77.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. techn. Phys., 1. c., S. 75.

<sup>5)</sup> Naturwissenschaften **12**, 635 [1924].

<sup>6)</sup> Phys. Review **33**, 309 [1911].

Daß das Gold bei diesen Versuchen überspritzt ist, ist nicht nur deshalb ausgeschlossen, weil die Quecksilber-Oberfläche während der Destillation ruhig blieb, sondern auch aus folgendem Grunde. Hulett destilliert in der gleichen Versuchsanordnung und mit der gleichen Destillationsgeschwindigkeit Amalgame der verschiedensten Metalle und findet eine deutliche Beziehung zwischen dem Dampfdruck der reinen Metalle und der Konzentration derselben in den übergehenden Dämpfen. Daß die von Hulett bestimmten Konzentrationen unter den wirklich herrschenden Konzentrationen liegen, spielt für diese Betrachtung keine Rolle, da der prozentische Fehler bei allen seinen Versuchen etwa der gleiche ist. Stellt man die Konzentration und die Siedepunkte der Metalle zusammen, so tritt die Beziehung zwischen übergehender Menge und Dampfdruck des reinen Metalles deutlich hervor:

Metall	Sdp.	Konzentration im Destillat
Silber	960°	$3.0 \times 10^{-7}$
Gold	1063°	$2.7 \times 10^{-8}$
Platin	1750°	ca. $1 \times 10^{-9}$

Man ersieht hieraus ferner, daß noch schwieriger als Gold Silber von Quecksilber durch Destillation zu trennen ist, was zu der oben angeführten Angabe von Miethe und Stammreich, daß das von ihnen benutzte Quecksilber vollkommen silber-frei war, die übrigens ebenfalls durch Habers Analysen bereits widerlegt ist, schlecht paßt.

### Versuchsanordnung.

Um das Mitgehen von Gold mit Quecksilberdampf bei der Destillation desselben genauer zu untersuchen, mußte zunächst eine quantitative Bestimmungsmethode für die kleinen hierbei in Betracht kommenden Mengen ausgearbeitet werden<sup>7)</sup>. Hierzu diente eine Mikromethode, die sich an eine von Emich und seinen Schülern<sup>8)</sup> oft angewandte Methode anlehnt, aber für unsere Zwecke in vielen Punkten umgearbeitet wurde.

Eine Quecksilbermenge, deren Gewicht je nach der zu erwartenden Goldmenge in weiten Grenzen schwankte, wurde durch Behandeln mit halogenfreier, konz. Salpetersäure („Kahlbaum“), die sich als gold-frei erwiesen hatte, und welche mit Wasser im Verhältnis 1:4 verdünnt wurde, bis auf einen kleinen Rest von 1–2 g gelöst. Hierbei mußte, was bei unseren ersten Versuchen noch nicht genügend geschah, sorgfältig darauf geachtet werden, daß die über dem ungelösten Quecksilber stehende Lösung nur Mercuronitrat enthielt. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Lösung unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade mit dem noch ungelösten Quecksilber ständig verrührt wurde. Wird hierauf geachtet, so reduziert das Mercurosalz alles zunächst in Lösung gegangene Gold, und dieses wird von dem stets im Überschuß vorhandenen metallischen Quecksilber unter Amalgam-Bildung gelöst. Das Gold bleibt so in den letzten noch ungelösten Mengen Quecksilber zurück. Wurde die Konzentrierung zu weit getrieben und die Löslichkeitsgrenze des Goldes in Quecksilber überschritten, so zerfiel das Quecksilbertröpfchen in

<sup>7)</sup> Nach Abschluß dieser Versuche ist die Untersuchung von Haber und Jähncke: Beitrag zur Kenntnis des Rheinwassers, Z. a. Ch. 147, 156, erschienen, welche sehr exakte Gold-Bestimmungsmethoden enthält, deren Kenntnis wir uns nicht mehr zunutze machen konnten.

<sup>8)</sup> Hermann Häusler, Fr. 64, 361 [1924].

mehrere Teile. Es mußte dann durch Zugabe von wenigen Gramm praktisch gold-freiem Quecksilber wieder zu einer Kugel vereinigt werden.

Die schließlich erhaltene gold-haltige Quecksilberkugel wurde in einen Quarztrichter gebracht, der beistehend in natürlicher Größe abgebildet ist (Fig. 1). Dieser war vorher, ähnlich wie ein Gooch-Tiegel, mit einer dünnen Schicht von Asbest versehen worden, der durch häufiges Auswaschen mit verd. Salpetersäure von allen Verunreinigungen befreit war. Die Güte der Asbestpackung wurde durch eine Bariumsulfat-Aufschlammung geprüft. Ein durch Barytfilter abfiltrierbarer Bariumsulfat-Niederschlag mußte durch das Asbestkissen quantitativ zurückgehalten werden. Durch Trocknen im Trockenschrank bei  $100^{\circ}$  und nachheriges Glühen vor dem Gebläse wurde der Quarztrichter zur Konstanz gebracht.



Fig. 1.

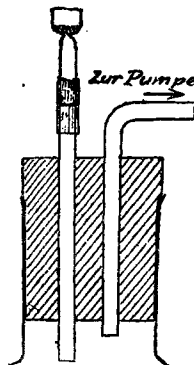


Fig. 2.

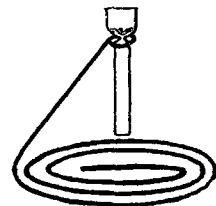


Fig. 3.

Zum Gebrauch wurde er durch einen dünnen Gummischlauch (Ventilschlauch) auf der beistehend abgebildeten Waschvorrichtung (Fig. 2) befestigt. Das Ableitungsrohr derselben war mit einer Wasserstrahl-Luftpumpe verbunden. In den meisten Fällen war jedoch die Anwendung eines Unterdruckes nicht erforderlich. Zunächst wurde durch Zutropfen von verd. Salpetersäure aus einer Capillare das Quecksilber in Lösung gebracht. Während des letzten Teiles dieser Operation zerfiel der Tropfen, und es blieb metallisches Gold und ungelöstes Quecksilbernitrat auf dem Trichter zurück. Letzteres und die am Asbest noch anhaftende Salpetersäure wurde durch Waschen mit destilliertem Wasser entfernt, das ebenfalls tropfenweise aus einer Capillare zugegeben wurde. Hierzu dienten zwei kleine Glasgefäße, die unten mit Schlauch- und Capillar-Ansatz versehen waren. Der Schlauch war durch einen Schraubenquetschhahn verschlossen, der auch zur Regulierung der Tropfgeschwindigkeit diente. Diese Gefäße waren an einem Stativ so montiert, daß sie nach Bedarf gerade über das Trichterchen geschoben werden konnten. Das Gold blieb in Form kleiner, gelber Flitterchen zurück, von denen die größeren mit bloßem Auge, die kleineren mittels Lupe deutlich erkennbar waren. Nach mehrmaligem, sorgfältigem Absaugen des Waschwassers wurde das Quarztiegelchen mittels einer Pinzette auf ein aus Kupferdrahtnetz gebogenes Gestell (Fig. 3) gebracht und in diesem zunächst im Trockenschrank bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Nun kam das Trichterchen in einen

zu einer Schlinge gebogenen Platindraht, ähnlich wie man ihn zur Bereitung von Phosphorsalzperlen benutzt. Der Glasstab, an dem der Platindraht angeschmolzen war, war an einem Bunsen-Stativ horizontal befestigt. In diesem Gestell wurde der Quarztiegel durch ein Mikrogebläse zur Konstanz geglüht und an der freien Luft auf weniger als  $100^{\circ}$  abkühlen gelassen. Dann wurde er in ein Kupfergestell gebracht, ähnlich dem, das zur Trocknung im Trockenschrank diente, und wurde in diesem bis zur Wägung im Exsiccator aufbewahrt. Es darf nicht das gleiche Kupfergestell zur Wägung und Trocknung benutzt werden; denn das zur Trocknung dienende nimmt infolge oberflächlicher Oxydation langsam an Gewicht zu. Die Wägung erfolgte auf einer Kuhlmannschen Mikrowage, der Quarztrichter mit Kupfergestell wog etwa 3 g. Der maximale Wägefehler, der als zulässig angesehen wurde, betrug  $3 \mu\text{g}$ .

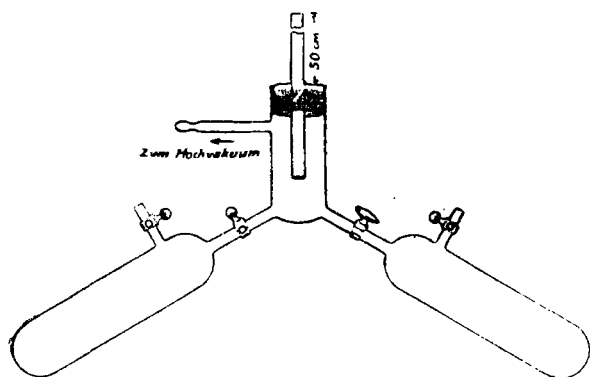


Fig. 4.

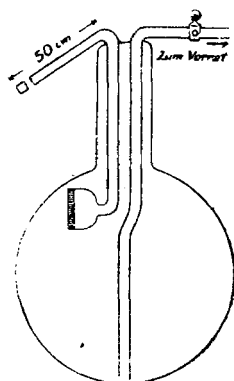


Fig. 5.

Zur Destillation des Quecksilbers dienten zwei verschiedene Apparaturen. Die erste bestand aus einem Destillationskolben nach Wetzels<sup>9)</sup>, welcher mit einer auswechselbaren Vorlage (Fig. 4) verbunden war. Von dieser führte ein kurzer, dickwandiger Gummischlauch zu einem Luftpumpen-Aggregat von Volmer-Langmuir. Zwischen Vorlage und Aggregat wurde eine Quecksilberfalle eingeschaltet, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Sie verhinderte, daß Quecksilberdämpfe aus der Pumpe in die Vorlage zurückstiegen. Der Destillationskolben befand sich in einem Luftbade, das durch eine elektrische Heizplatte erwärmt wurde. Die Wärmezufuhr war so bemessen, daß etwa 150 g Quecksilber pro Stunde überdestillierten. Die Destillation konnte Tag und Nacht ununterbrochen im Gang gehalten werden. Die Temperatur der Quecksilberdämpfe im oberen Teil des Destillationsgefäßes betrug  $70-80^{\circ}$ , so daß die Destillation bei einem Druck von weniger als 0.1 mm Hg erfolgte.

Der Destillationskolben der zweiten Apparatur ist als Fig. 5 abgebildet, der Inhalt desselben betrug 500 ccm. Das eine Rohr führt zum Quecksilber-

<sup>9)</sup> Ch. Z. 49, 373 [1925]. Der Apparat wird von der Firma Fameda-A.-G., Berlin-Tempelhof, nur in einer einzigen Größe angefertigt. Der Kolben hat etwa 8 cm Durchmesser.

Vorratsgefäß, das andere, ein etwa 50 cm langer Luftkühler, enthält am einen Ende ein feinporiges Glasfilter von Schott und Gen. in Jena. Wie bei der ersten Anordnung schloß sich an den Kühler eine auswechselbare Vorlage an, die es gestattete, Proben zu entnehmen, ohne die Destillation unterbrechen oder Luft eintreten lassen zu müssen. Diese Vorlage war an den Luftkühler mit einem Schliff angesetzt. Jedes der beiden auswechselbaren Gefäße faßte etwa 3 l Quecksilber. Der Hals des Destillierkolbens wurde durch eine dicke Asbest-Umkleidung nach außen isoliert. Trotzdem war die Destillationsgeschwindigkeit nur klein. Sie betrug bei ununterbrochenem Betrieb etwa 1 kg pro Woche. Der gesamte Apparat einschließlich Vorlage war aus schwer schmelzbarem Jenaer Geräteglas angefertigt und wurde zur Befreiung von Edelmetall vor der Benutzung mehrfach mit Königswasser ausgekocht. Um jede Verunreinigung des Quecksilbers zu vermeiden, verzichteten wir auf eine Fettdichtung der wenigen Glasschliffe. Dieselben hielten bei ständigem Wirken des Pumpen-Aggregates dauernd einen Druck von etwa  $\frac{1}{1000}$  mm Hg in der Vorlage.

### Versuchsergebnisse.

Zum ersten Versuch wurden 0.546 g Gold in 1 kg reinem Quecksilber durch Schütteln gelöst. Nach 24-stdg. Schütteln wurde die Konzentration zu  $5.52 \times 10^{-4}$  ermittelt: 26.39 g Hg gaben 14.57 mg Au. Von diesem Quecksilber wurden 850.7 g fraktioniert destilliert:

1. Fraktion, Destillationsdauer	1½ Stdn.,	gab	165.2 g.
2. „ „ „ „	2½ „ „ „		243.4 g.
3. „ „ „ „	3 „ „ „		308.6 g.
		Rückstand:	133.5 g.

In der ersten Fraktion konnte kein Gold nachgewiesen werden, in der zweiten Fraktion betrug die Konzentration des Goldes  $6.57 \times 10^{-6}$ , in der dritten Fraktion war wiederum kein Gold nachweisbar. Die Gold-Konzentration im Rückstand betrug  $1.304 \times 10^{-8}$ .

Fraktion	Hg angew.	Au gef.
1	81.95 g	—
2	87.94 g	0.578 mg
3	89.87 g	—
Rückstand	29.19 g	38.07 mg

In Destillat und Rückstand wurden also zusammen 0.176 g Gold wiedergefunden. Da 0.464 g Gold angewandt waren, so ist ein Verlust von 0.288 g Gold eingetreten.

Für den zweiten Versuch wurde 1 kg Quecksilber mit Gold versetzt. Die Konzentrationsbestimmung ergab:

Angew. Substanz	gef. Au	Gold-Konzentration
g	mg	
41.74	17.57	$4.21 \times 10^{-4}$
55.15	23.16	$4.20 \times 10^{-4}$

Es wurden drei Fraktionen abdestilliert und jede von ihnen auf Gold untersucht.

	Hg	Destillationsdauer	Zur Untersuchung
		Stdn.	angew. Hg
Fraktion 1	251.2 g	1½	110.2 g
„ 2	197.1 g	1½	106.4 g
„ 3	338.8 g	3½	103.2 g
Rückstand	116.2 g		

In allen drei Fällen konnte kein Gold nachgewiesen werden, jedoch fand sich solches im Rückstand in einer Konzentration von  $8.81 \times 10^{-4}$ . 16.34 g Hg gaben 14.40 mg Au. Die angewandte Goldmenge betrug bei diesem Versuch 0.3793 g, die wiedergefundene 0.1024 g, der Verlust also 0.2769 g.

Die Ursache, weshalb bei diesen Vorversuchen sich ein Teil des Goldes dem analytischen Nachweis entzogen hatte, wurde darin gefunden, daß bei der Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure nicht genügend darauf geachtet worden war, daß das Quecksilber in der Lösung vor dem Abgießen vollständig zu Mercurosalz reduziert wurde. Von den schwankenden Ergebnissen dieser ersten Versuche, bei denen im Destillat bisweilen Gold gefunden werden konnte, bisweilen nicht, sind also nur diejenigen als richtig anzusehen, bei welchen das Gold nachgewiesen war. Auch bei diesen Bestimmungen geben die angegebenen Werte nur Minimalwerte an, die wirklich mit dem Quecksilber übergegangenen Goldmengen liegen möglicherweise über den gefundenen.

In den folgenden Analysen wurde diese Fehlerquelle vermieden, ein Verlust an Gold war daher nicht mehr zu beobachten. Es wurde ferner bei diesen Versuchen, um zu sichereren Ergebnissen zu kommen, von größeren Quecksilbermengen ausgegangen.

Zweimal je 10 kg reinstes Handelsquecksilber, also solches, das zu den vorigen Versuchen nicht gedient hatte, und von dem nicht bekannt war, ob es jemals mit Gold in Berührung gekommen war, wurden zunächst in Apparatur 1 bis auf 500 g abdestilliert. In ca. 3 kg der übergehenden Menge wurde der Goldgehalt bestimmt. Das Ergebnis dieser Analysen war:

Angewandt g Hg	Gef. mg Au	Gold-Konzentration
3200	0.431	$1.35 \times 10^{-7}$
3000	0.274	$9.13 \times 10^{-8}$

Der Rest wurde zum zweiten Mal in derselben Apparatur einer Destillation unterworfen bis auf einen Rückstand von wenigen Gramm. Von dem nunmehr erhaltenen Destillat wurden wiederum 3 kg zur Analyse verwandt. Nur die Analyse der Quecksilbermenge des ersten Versuches ist beendet, die des zweiten Versuches noch nicht begonnen. Dasselbe gilt auch für die später beschriebene dritte Destillation. Das Ergebnis der Analyse ist:

Angew. g Hg	Gef. mg Au	Gold-Konzentration
3000	0.018	$6.00 \times 10^{-9}$

Die letzten 3 kg wurden endlich in Apparatur 2 einer dritten Destillation unterworfen, wobei wiederum nur wenige Gramm Rückstand blieben, und die ganze übergegangene Menge zur Analyse verwandt. Das Ergebnis derselben ist:

Angew. g Hg	Gef. mg Au	Gold-Konzentration
2125	0.003	$1.4 \times 10^{-9}$

An diesem Punkte mußte die Untersuchung abgebrochen werden, da der Umbau des Institutes eine Fortsetzung der Experimentalarbeiten unmöglich machte. Abschließende Ergebnisse liegen also nicht vor. Wenn wir uns dennoch entschließen mußten, das bisher vorliegende Material der Öffentlichkeit zu übergeben, so geschah dies nur deshalb, weil unserer Meinung nach schon diese unvollständige Untersuchung ein wichtiges Ergebnis geliefert hat und an eine Fortführung der Versuche vor Beginn des nächsten Jahres wegen der baulichen Arbeiten im Institut nicht zu denken ist.

Es ist nämlich durch diese Versuche zunächst der Befund von Hulett bestätigt worden, daß auch bei langsamer Destillation von Quecksilber im Vakuum, bei dem ein Verspritzen des Quecksilbers ausgeschlossen ist, Gold in einer allerdings sehr geringen Menge mit den Quecksilberdämpfen übergeht. Es tritt hierbei eine Verteilung des Goldes zwischen flüssiger und Dampf-Phase ein, so daß die Gold-Konzentration in den Quecksilberdämpfen um so kleiner wird, je gold-freier das zur Destillation benutzte Quecksilber ist.

Obwohl also eine Herstellung von gold-freiem Quecksilber durch einmalige oder zweimalige Destillation mit der üblichen Destillationsgeschwindigkeit nicht möglich ist, so ist es nach unseren bisherigen Versuchen nicht ausgeschlossen, auch durch Destillation zu gold-freiem Quecksilber zu kommen.

Es ist ferner durch unsere Versuche das Hulettsche Ergebnis bestätigt worden, daß das Übergehen des Goldes mit den Quecksilberdämpfen nicht durch Verspritzen eintritt. Daher kommt es für eine möglichst vollständige Trennung des Goldes vom Quecksilber vor allem auf eine möglichst sorgfältige Fraktionierung an. Diese wieder ist, ebenso wie vom Bau der Fraktionier-Einrichtung, von der Destillationsgeschwindigkeit abhängig. Die guten Erfolge Tiedes<sup>10)</sup> beruhen hauptsächlich darauf, daß er die Destillationsgeschwindigkeit außerordentlich gering hält.

Da Miethe und Stammreich bei ihren Untersuchungen Quecksilber verwenden, das sie zwar zweimal in der üblichen Weise destilliert haben, dessen Goldgehalt aber dadurch nicht vom Quecksilber getrennt wurde — wenigstens erwähnen die Autoren diesen überaus wichtigen Punkt nicht —, so ist wohl der Schluß berechtigt, daß alles bisher zur Gold-Darstellung benutzte Quecksilber gold-haltig war. Ein exakter Beweis für die Umwandlung von Quecksilber in Gold steht also noch aus.

Berlin, den 14. November 1925.

Nachschrift bei der Korrektur: In der Zwischenzeit haben Miethe und Stammreich<sup>11)</sup> eine Arbeit publiziert, in der sie unseren früher kurz veröffentlichten Befund, daß Gold bei der Destillation von Quecksilber mit übergeht, durch Verspritzen erklären. Dieser Erklärungsversuch wird durch die ausführliche Beschreibung unserer Versuchsanordnung in vorliegender Veröffentlichung widerlegt. Ebenso die Annahme von Miethe und Stammreich, die nicht die unsrige ist, wie die Verfasser aus unserer ersten Notiz irrtümlich schließen, daß Quecksilber und Gold nicht zusammen überdestillieren können, da sich die Dampfdrucke der reinen Metalle bei 100° etwa wie 1:10<sup>-42</sup> verhalten.

<sup>10)</sup> Naturwissenschaften 13, Heft 35 [1925].

<sup>11)</sup> Z. a. Ch. 149, 264 [1925].