

in einander verwandelbar sind, schien es uns berechtigt, auch dieses negative Ergebnis hier mitzuteilen. Eine eingehende Beschreibung unserer einzelnen Versuche wird demnächst in der Zeitschrift für anorgan. und allgemeine Chemie erscheinen.

Zum Schluß sei es uns gestattet, Hrn. Dr. Jaenicke, der einen Teil der Analysen, auf die wir uns stützen, nach der in Gemeinschaft mit Haber und Matthias erdachten Methode ausgeführt hat, und Hrn. Dr. Jores, der uns bei unseren Versuchen geholfen hat, unseren besten Dank auszusprechen.

**257. Erich Tiede, Arthur Schleede und Frieda Goldschmidt:
Zur Frage der Bildung von Gold aus Quecksilber unter Berücksichtigung
der Versuche von Miethe, Stammreich und Nagaoka.**

(Vorgetragen in der Sitzung am 10. Mai 1926 von Hrn. E. Tiede; eingegangen am 4. Juni 1926.)

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Angaben von Miethe, Stammreich¹⁾ und Nagaoka²⁾ über die Umwandlung von Quecksilber in Gold nachgeprüft und sind zu einem negativen Ergebnis gelangt. Eine Transmutation halten auch wir an sich für möglich. Wir sahen aber unsere Aufgabe nicht darin, die nach unserer Meinung vielleicht besten Bedingungen dafür aufzusuchen, sondern die von den oben genannten Forschern beschriebenen Versuche möglichst genau nachzumachen. Naheliegende Verbesserungen und Erweiterungen haben wir natürlich vorgenommen, um nach Möglichkeit die Ursachen unserer völlig abweichenden Resultate aufzudecken.

**Die Reinigung des Ausgangs-Quecksilbers und die Bestimmung
des Goldes.**

Miethe und Stammreich haben nach ihrer eigenen Angabe³⁾ bei ihren ersten Versuchen das Ausgangs-Quecksilber zweimal im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe destilliert, die Edelmetall-Freiheit der Rückstände festgestellt und das destillierte Quecksilber der elektrischen Behandlung unterworfen. Später haben sie dann die Destillationen vor der elektrischen Behandlung des Quecksilbers vermehrt und gelegentlich ein bis zu 15-mal in ihren Apparaten destilliertes Quecksilber verwendet⁴⁾. Daß häufig schon nach zweimaliger Destillation Gold-Freiheit des Quecksilbers vorlag, führen sie auf ihr sehr goldarmes Ausgangsmaterial, besonders aber auf ihre günstige Destillations-Apparatur zurück. Miethe und Stammreich gehen im allgemeinen von 1 kg Quecksilber aus, das zunächst auf etwa 2% eingeeengt wird. Hierbei benützen sie einen Destillations-Apparat mit Wasserkühlung⁵⁾. Beim Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe betrug die Ofen-Temperatur etwa

¹⁾ Miethe, Stammreich, Naturwiss. **12**, 597, 744, 1211 [1924], **13**, 635 [1925]; Z. a. Ch. **140**, 368, **148**, 93, **149**, 263 [1925], **150**, 350 [1926]; Z. f. techn. Phys. **6**, 74 [1925]; Phys. Z. **26**, 842 [1925]; B. **59**, 359 [1926]; Franz. Patent 598140 [1925].

²⁾ Nagaoka, Naturwiss. **13**, 684 [1925], **14**, 85 [1926]; Nature **116**, 95 [1925]; Journ. de phys. et le Radium **6**, 209 [1925]; Soc. Franç. de Phys., Rev. gén. des Sciences pures et appl. **36**, 59 [1925].

³⁾ Z. f. techn. Phys. **6**, 76 [1925].

⁴⁾ Phys. Z. **26**, 844 [1925]; B. **59**, 360 [1926].

⁵⁾ Z. a. Ch. **149**, 268 (Fig. 1) [1925]. Genaue Angaben über die benutzten Destillationsapparate fehlen in den Veröffentlichungen von Miethe und Stammreich völlig.

300°; die Destillations-Geschwindigkeit ist dann so groß, daß 1 kg Quecksilber pro Tag destilliert werden kann. Besonderen Wert legen die Autoren darauf, daß die Verdampfung des Quecksilbers nur von der Oberfläche erfolgt. Den Rückstand der Destillation (etwa 2% der angewandten Menge) destillieren sie in einer kleineren, im Prinzip dem großen Apparat gleichen Versuchsanordnung. Das elektrisch behandelte Quecksilber wird genau so destilliert wie das Ausgangsmaterial und der Rückstand, d. h. der letzte Tropfen aus der Destillation im kleinen Apparat, auf Gold geprüft. Hierzu lösen sie den etwa 1 g schweren Quecksilber-Tropfen in einem flachen, unglasierten Porzellangefäß in reiner, besonders halogenfreier, konz. Salpetersäure in der Kälte⁶⁾ auf und beobachten unter dem Mikroskop das gegebenen Falles entstehende Gefüge poröser Gold-Kristalloide in Kugelform. Bei sehr kleinen Goldmengen bestimmen sie das Gewicht des Goldes aus dieser porösen Kugel unter Benutzung eines Umrechnungsfaktors, nach dem sich der Durchmesser des porösen Aggregates zu dem der durch Schmelzen erhältlichen Massivkugel wie 1:2.24 verhalten soll. Sonst dekantieren sie mit Rücksicht auf die Bestimmung von Silber die salpetersaure Lösung, waschen die poröse Goldmenge mehrfach mit Wasser und schmelzen sie nach Zugabe von etwa 0.1 g feingepulvertem calciniertem Borax mit dem Gebläse zu einer massiven Goldkugel. Die Massenbestimmung geschieht ebenfalls unter dem Mikroskop mit Faden-Mikrometer. Miethe und Stammreich geben an, daß das Gold beim Auflösen des letzten Tropfens zuverlässig bei Mengen von 0.0002—0.5 mg erscheine. In der gleichen Arbeit schreiben sie, daß sie das Verfahren der Massenbestimmung aus dem Kugeldurchmesser für Goldmengen bis zu $\frac{1}{100\,000}$ mg erfolgreich verwendet haben⁷⁾.

Die Isolierung des Goldes aus dem bei gewissen elektrischen Behandlungen resultierenden Quecksilber-Schlamm, wie er sich besonders bei der Verwendung organischer Dielektrika bildet, oder bei der Zersetzung durch Gase, die zur Vermeidung der Oxydation des Quecksilbers eingeleitet werden (Leuchtgas, Kohlensäure), geschieht in der Weise, daß zunächst die organischen Produkte durch Extraktion oder Destillation entfernt werden, der Rückstand in Königswasser gelöst und mit einer auf 40° erwärmten, ammoniakalischen Lösung von reinem Hydrazinsulfat reduziert wird. Das durch Zentrifugieren oder Trocknen koagulierte Quecksilber wird dann nach der früher beschriebenen Methode auf Gold untersucht. Das schwierige Problem des Goldnachweises bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Metalle (Kupfer, Eisen aus den Elektroden), ebenso den Nachweis sehr kleiner Goldmengen in den verwendeten Materialien selbst, besonders den Stromzuführungen aus Kupfer, Eisen, Wolfram usw., berühren Miethe und Stammreich nur kurz. Sie bemerken, daß Kupfer und Eisen, wenn ihre Menge die des zu bestimmenden Goldes weit übertrifft, unter Umständen das Gold gänzlich unauffindbar machen, daß aber das Herausschaffen dieser Verunreinigungen durch Schütteln mit Quecksilbernitrat-Lösung in den meisten Fällen gelingt. Bei sehr kleinen Goldmengen empfehlen sie das Lösen des letzten Tropfens in Königswasser und Reduktion in der oben beschriebenen Weise. Kupfer bleibt dabei als Cuprosalz in Lösung, Eisen fällt als Hydroxyd aus und kann

⁶⁾ Z. a. Ch. **140**, 368 [1925]; an anderer Stelle: Z. a. Ch. **148**, 94 [1925] sprechen sie von der Verwendung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 und geringer Erwärmung.

⁷⁾ Z. a. Ch. **140**, 369 [1925].

durch einige Tropfen Schwefelsäure entfernt werden. Sie schreiben dann weiter, daß in entsprechender Weise die Gold-Bestimmung in diesen Metallen vorgenommen bzw. ihre Goldfreiheit festgestellt wird.

Wir sind nun bei der Reinigung des von uns zu Umwandlungsversuchen verwendeten Quecksilbers in genau entsprechender Weise vorgegangen. Die Mietheschen Destillations-Apparate haben wir uns, so weit die Angaben hier ausreichten, besonders aber in Anlehnung an die von Miethe bei seinem Vortrag in der Gesellschaft für technische Physik gezeigten Modelle nachgebaut⁸⁾. Für unsere Versuche benutzten wir Quecksilber verschiedenster Herkunft, sowohl solches aus den Beständen unseres Institutes, als auch vom Handel bezogenes, außerdem Quecksilber, das aus Füllungen von Lampen, Gleichrichtern und Turbinen-Unterbrechern stammte. In allen Fällen, bis auf eine Probe eines von Kahlbaum bezogenen Materials, fanden wir nach der ersten Miethe-Destillation im Rückstand Gold⁹⁾. Bei der anschließenden zweiten Miethe-Destillation fanden wir nur bei 2 unter 22 Versuchen noch Gold im Rückstand. Wir destillierten nun das schon mindestens zweimal nach Miethe destillierte Quecksilber vor den Umwandlungsversuchen mit Rücksicht auf eigene Bedenken wegen der verhältnismäßig großen Destillations-Geschwindigkeit (1 kg pro Tag) und im Hinblick auf die Literatur¹⁰⁾ noch zweimal äußerst langsam im Hochvakuum in der in Fig. 1 auch in den Dimensionen genau gekennzeichneten Versuchsanordnung.

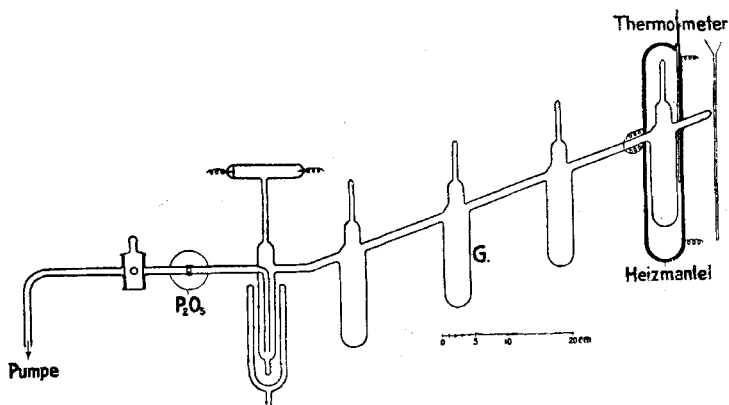


Fig. 1.

Diese ist aus gewöhnlichem Glas gefertigt und in allen Teilen verschmolzen. Das elektrisch geheizte Luftbad wird bei etwa 100° konstant gehalten, im Destillierraum beträgt die Temperatur etwa 90° . Die weiten Gefäße und ihre große Steighöhe gewährleisten einen äußerst ruhigen Verlauf der Destillation, die pro 1 kg Quecksilber bis zu 150 Stdn. in Anspruch nahm.

⁸⁾ In der Dissertation von Fräulein Frieda Goldschmidt, Berlin 1926, geben wir eine erschöpfende Darstellung aller Einzelheiten der Dimensionierung usw.

⁹⁾ Andererseits fanden wir in 1 kg Quecksilber-Rückstand aus der Kahlbaumschen Destillations-Apparatur, das uns Hr. Direktor Dr. Herre freundlichst übermittelte, 1,5 mg Gold und eine weit größere Menge Silber.

¹⁰⁾ Hulet, Phys. Rev. **33**, 309 [1911]; vergl. auch K. A. Hofmann, Naturwiss. **12**, 921 [1924].

Zwischen Pumpe und Destilliergefäßen lagen während der ganzen Versuchsdauer mit flüssiger Luft gekühlte Quecksilberfallen. Im Rückstand der ersten L(Lang-) -Destillation¹¹⁾ fanden wir nun noch Gold, obgleich bei demselben Quecksilber vorher im Rückstand der zweiten Miethe-Destillation¹²⁾ kein Gold mehr nachweisbar war. So auch bei 1 kg Quecksilber von Kahlbaum, das nach der M-Destillation goldfrei zu sein schien¹³⁾. Die größte Goldmenge, die wir in dem schon mehrfach nach Miethe gereinigtem Quecksilber bei der anschließenden ersten L-Destillation noch fanden, betrug in 1 kg Quecksilber als obere Grenze 0.001 mg Gold. In unserer ersten zusammenfassenden vorläufigen Mitteilung¹⁴⁾ haben wir irrtümlich eine Konzentration von 10^{-7} angegeben. Damit wird ein mit Recht von den HHrn. Miethe und Stammreich erhobener Einwand hinfällig¹⁵⁾, daß diese Goldmenge selbst bei ungleichmäßiger Verteilung des Goldes im Rückstand der zweiten M-Destillation sich hätte bemerkbar machen müssen. Die Frage, wie sich sehr kleine Goldmengen bei der Destillation großer Quecksilbermengen bei verschiedenen Destillations-Geschwindigkeiten verhalten, ist bei einzelnen der durch die Miethe- und Stammreichschen Veröffentlichungen angeregten Untersuchungen¹⁶⁾ besonders in den Vordergrund getreten. Wir haben jedenfalls auf Grund unserer experimentellen Beobachtungen die Reinigung unseres Quecksilbers vor den Umwandlungsversuchen durch die beschriebenen L-Destillationen, bei denen die zweite nie Gold ergab, für unumgänglich gehalten und auch nach den Versuchen das Quecksilber zuletzt immer noch in dieser Weise destilliert. Wir waren von vornherein der Ansicht, daß eine Methode, die in den Händen von Brönstedt und v. Hevesy¹⁷⁾ die Isotopen des Quecksilbers zu trennen erlaubte, die Beweiskraft unserer Versuche nur erhöhen konnte.

In möglichst genauer Nacharbeit der von Miethe und Stammreich benutzten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Goldes benutzten auch wir die mikrometrische Ausmessung der im Borax geschmolzenen Goldkugel. Auch bei sorgsamster Arbeitsweise halten wir diese Methode

¹¹⁾ Als L-Destillation sei im Folgenden der Abkürzung halber immer unsere Hochvakuum-Destillation gekennzeichnet; natürlich liegt auch der Wert der Methode in der durch die niedrigere Destillations-Temperatur und die besondere Gefäßform äußerst verlangsamten Destillations-Geschwindigkeit.

¹²⁾ Im Folgenden als M-Destillation bezeichnet.

¹³⁾ siehe 4 ten Absatz.

¹⁴⁾ Naturwiss. **13**, 745 [1925].

¹⁵⁾ Z. a. Ch. **149**, 266 [1925]. Das hier angegebene Schema, das unsere Destillationen wiedergeben soll, ist übrigens nicht richtig, wie man bei genauer Durchsicht unserer vorläufigen Mitteilung leicht sieht.

¹⁶⁾ Riesenfeld und Haase, Naturwiss. **13**, 744 [1925]; B. **58**, 2828 [1925]; W. Venator, Z. Ang. **39**, 229 [1926]; Duhme und Lotz, Naturwiss. **14**, 165 [1926]. — Hier sei auf die Möglichkeit hingewiesen, daß leichtflüchtige Quecksilber-Gold-Moleküle, die den auf physikalischem Wege (Absorptionsbanden im Hg-Dampf, vergl. J. Franck und W. Grotrian, Z. techn. Phys. **3**, 194 [1922]) festgestellten Hg₂-Molekülen entsprechen würden, den Destillations-Anomalien mit zu Grunde liegen könnten, worauf auch Hr. Gerlach, Phys. Z. **26**, 146 [1925], hinweist.

¹⁷⁾ Z. phys. Ch. **99**, 189 [1921] und Z. a. Ch. **124**, 22 [1922]. Ob im übrigen der erst durch die neuen Arbeiten so überraschend festgestellte Gold- und Silbergehalt fast allen Quecksilbers bei diesen Isotopie-Versuchen eine Rolle hätte spielen können, können wir nicht beurteilen.

für recht ungenau¹⁸⁾. Ganz abgesehen davon, daß bei der Endberechnung des Gewichtes über das Volumen der Fehler in die dritte Potenz geht, enthält die optische Beobachtung des Kugeldurchmessers nach unseren Erfahrungen infolge der eigenartigen Reflexions- und Brechungs-Erscheinungen gefährliche Fehlerquellen, die wir erst im Laufe der Arbeit in vollem Umfange erkannten¹⁹⁾. Durch vorsichtiges, mühsames Herauspräparieren der optisch gemessenen Goldkugel aus der Borax-Schmelze, nochmaliges Ausmessen der aus der Schmelze gelösten Goldkugel und vergleichende Bestimmung auf der Kuhlmannschen Mikrowage bei den noch hier zuverlässig zu bestimmenden Gewichtsmengen erkannten wir die Schwierigkeit der richtigen Beurteilung des entsprechenden Kugeldurchmessers²⁰⁾. Äußerst skeptisch aber beurteilen wir die besonders für sehr kleine Goldmengen von Miethes benutzte Gewichtsbestimmung durch Ausmessung des nicht geschmolzenen Kristall-Aggregates und Umrechnung auf die Massivkugel unter Benutzung eines empirischen Faktors (Aggregat : Kugel = 2.24 : 1)²¹⁾. Nach unseren Erfahrungen ist das Gold-Kristall-Aggregat, das beim Lösen des letzten Quecksilber-Tropfens in Salpetersäure zurückbleibt, durchaus nicht immer „kugelförmig“ und darum die Durchmesserbestimmung mehr als problematisch; außerdem haben wir die überraschende Feststellung gemacht, daß unter gewissen Konzentrationsbedingungen das goldglänzende Kristall-Aggregat nicht aus reinem Golde, sondern aus einer kristallisierten Goldverbindung bestehen kann, die sich auch gegen siedende Salpetersäure völlig stabil verhält²²⁾. Erst beim Erhitzen mit dem Bunsen-Brenner entwich das Quecksilber aus dem auch von uns anfänglich für reines Gold angesehenen Aggregat. Wir haben daher zur Gewichts-Bestimmung auch für kleinste Goldmengen das Schmelzen mit Borax vorgezogen.

So kritisch wir demnach die von Miethes und Stammreich — Nagaoaka begnügt sich ja mit dem qualitativen Nachweis — benutzten Methoden nach der quantitativen Seite hin beurteilen, zur Feststellung, ob sich Gold in den von diesen Autoren behaupteten Mengen²³⁾ aus Quecksilber bildet, reichen sie völlig aus.

Umwandlungsversuche.

Alle nach den Angaben Miethes in einer Original-Jaenicke-Quarzlampe²⁴⁾ von uns mit unserem hochgereinigten Quecksilber angestellten Versuche ergaben, wie die Tabelle 1 zeigt, völlig negative Resultate. Zu demselben Ergebnis kommen später auch Sheldon, Estey und Maily²⁵⁾. Bei einigen

¹⁸⁾ vergl. hierzu F. Haber und J. Jaenicke, Z. a. Ch. **147**, 156 [1925].

¹⁹⁾ vergl. Anmerkung 15.

²⁰⁾ Einzelheiten hierzu enthält die Dissertation von F. Goldschmidt.

²¹⁾ Z. a. Ch. **140**, 368 [1925].

²²⁾ Ob es sich hier um eine stöchiometrisch definierte Verbindung handelt; müßte erst durch eine besondere Untersuchung ermittelt werden; vergl. die Dissertation von F. Goldschmidt, ferner Henry, Phil. Mag. [4] **9**, 458.

²³⁾ Den HHrn. Hönigschmid und Zintl sind von Hrn. Miethes fast 100 mg Gold, das „aus der Füllung stark belasteter Quecksilberlampen isoliert“ war, zur Verfügung gestellt worden (Z. a. Ch. **147**, 262 [1925]). Bei den „Unterbrecher-Versuchen“ gewannen Miethes und Stammreich ca. $\frac{1}{80}$ bis $\frac{1}{60}$ mg Gold in 50 Ampere-Stunden.

²⁴⁾ Von der Firma Hanff & Buest, Berlin.

²⁵⁾ Scientific American **1925**, 291.

der Versuche herrschten auch infolge häufigen Abreißen des Bogens die schwankenden Strombedingungen, die Miethe in seinen späteren Mitteilungen für unumgänglich hält, wenn sich überhaupt Gold bilden soll²⁶⁾.

Tabelle 1 (Jaenicke-Lampe).

Nr.	Hg-Menge g	Hg- Ursprung	End- reinigung	Zeit in Stdn.	Amp.	Volt	Gold
1	1000	Institut	2 L-Dest.	60	4—4.5	130—140	—
2	1000	Kahlbaum	„	120	4—4.5	130—140	—
3	1000	Institut	„	60	4—4.5	95—100	—
4	1000	Handel	„	12	4—4.5	130—135	—

Vakuum-Entladungen im Quecksilber-Dampf.

Die große Unsicherheit in der Beurteilung ihrer eigenen Ergebnisse, die sich beim Studium der Veröffentlichungen von Miethe und Stammreich dem kritischen Leser aufdrängt, erhellt besonders aus den Angaben über die Gleichrichter-Versuche. In seinem Vortrag in der Gesellschaft für technische Physik²⁷⁾ sagt Miethe wörtlich:

„Da unsere Versuche jetzt unter Benutzung der von uns veröffentlichten Analysemethoden und etwa eines gewöhnlichen Quecksilber-Gleichrichters leicht nachzumachen sind, so hoffen wir, daß dies auch in Deutschland bald an vielen Stellen geschehen wird. Wir müssen befürchten, daß das Ausland hier uns schon zuvorgekommen ist.“

Ein halbes Jahr später²⁸⁾ stellt Miethe fest: „In Vakuum-Lichtbögen konnte Gold nicht sicher nachgewiesen werden“. Ehe diese den früheren Angaben entgegengesetzte Mitteilung erschienen war, hatten wir eine große Anzahl solcher Vakuum-Lichtbogen-Versuche angestellt, worüber an anderer Stelle berichtet wird²⁹⁾. Alle Versuche verliefen negativ. Hier beschränken wir uns auf die Anführung einer den Mietheschen Anordnungen gegenüber modifizierten Apparatur (Fig. 2), in der wir den im Hochvakuum destillierenden Quecksilberdampf der elektrodenlosen Entladung³⁰⁾ in der aus der Figur genau ersichtlichen Schaltungsweise aussetzen³¹⁾. Der Quecksilberdampf wurde hierbei zu hellem, weißblauem Leuchten erregt. Die Versuchsdauer betrug 100 Stdn.; überdestilliert wurde 1 kg hochgereinigtes Quecksilber, das in dieser Anordnung lediglich mit der Glaswand, aber mit keinerlei Elektroden in Berührung kam. Als Stromquelle standen ein Induktorium von 25 cm Schlagweite, das bei 5 Amp. und 110 Volt mit Turbinen-Unterbrecher lief, und eine große Leidener Flasche zur Verfügung. Wir fanden hier keine Spur von Gold. Wir benutzten ferner eine Quecksilberdampf-Lampe, die in Anlehnung an eine von Fr. Fischer und Brähmer³²⁾ angegebene Vorrichtung konstruiert war³³⁾. Als Elektrodenmaterial diente reines Elektrolyt-Eisen,

²⁶⁾ Hr. Stammreich berichtete allerdings (Naturwiss. 12, 744 [1924]), daß er aus einer mit 1.5 kg Quecksilber gefüllten Lampe, die „197 Stdn. ohne Unterbrechung“ gebrannt hatte, über 0.08 mg Gold gewonnen hätte.

²⁷⁾ Z. techn. Phys. 6, 76 [1925]; Vortrag vom 5. Dezember 1924.

²⁸⁾ Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 15. Juli 1925; Naturwiss. 13, 636 [1925]. ²⁹⁾ Dissertat. von F. Goldschmidt.

³⁰⁾ vergl. V. D. Foote und H. E. Ruark, Nature 114, 750 [1924].

³¹⁾ Die gleiche Versuchsanordnung hatte sich zur Überführung von Stickstoff in die aktive Modifikation bestens bewährt. ³²⁾ B. 39, 940 [1906].

³³⁾ vergl. Dissertat. von F. Goldschmidt.

das nach Fr. Fischerschem Verfahren³⁴⁾ hergestellt war. Von dem eingeschmolzenen dünnen Platindraht kam nur die äußerste Spitze mit dem Quecksilber in Berührung. Auch bei diesen über 130 Stdn. ausgedehnten Versuchen, bei denen der Quecksilberdampf-Bogen bei 5 Amp. und 110 Volt brannte, konnten wir keinerlei Goldbildung konstatieren. In diesem Zusammenhang

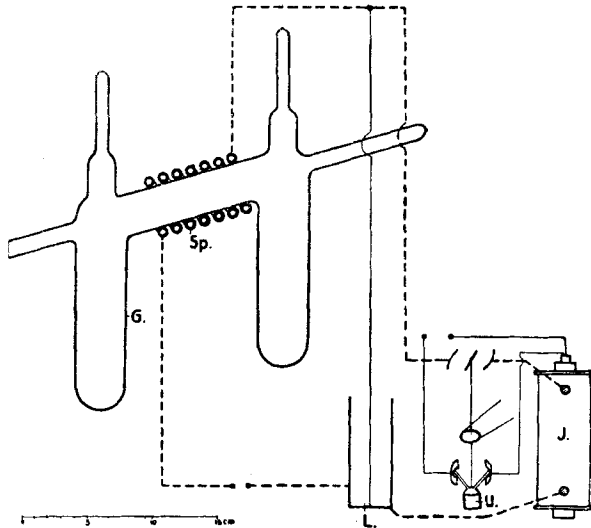


Fig. 2.

sei erwähnt, daß in 1.6 kg Quecksilber, das fast 2 Jahre zur Füllung eines dauernd in der Industrie in Benutzung gewesenen Gleichrichters³⁵⁾ gedient hatte, bei den nur ausgeführten M-Destillationen ebenfalls kein Gold nachweisbar war.

In Fig. 3 ist ein Entladungsgefäß aus Quarz wiedergegeben, in dem wir zwischen Quecksilberpolen unter Durchleiten von Wasserstoff und unter Parallelschaltung einer Kapazität von 5000 cm (6 große Leidener Flaschen) eine rasch oscillierende Entladung eines großen Induktoriums von 50 cm Schlagweite bei 7 Amp. und 110 Volt unterhielten, wobei das im Funkenstrom verdampfende Quecksilber durch den angeschmolzenen Wasserkühler kondensiert wurde. Die mit etwa 10 g reinsten Quecksilbers in diesem Apparat 20–52 Stdn. hintereinander durchgeführten Versuche ergaben wiederum keinerlei Anhaltspunkte für eine Goldbildung.

Ebenso negativ verliefen ähnliche Versuche in der in Fig. 4 gezeigten Anordnung, in der die Entladungen zwischen einer durch Einfrieren mit Hilfe von flüssiger Luft verfestigten und einer ihr gegenüber befindlichen flüssigen, im Abstand durch ein Niveaugefäß regulierbaren Quecksilberfläche in einer Stickstoff-Atmosphäre bei normalen Druckbedingungen stattfanden.

Schließlich folgten wir noch einer Angabe Miethes, die Transmutation durch eine Art von Elektrolyse zu verwirklichen, indem wir 1 kg unseres

³⁴⁾ D. R. P. 212994.

³⁵⁾ vergl. Loosli, Naturwiss. 12, 706 [1924].

reinsten Quecksilbers unter Benutzung von Elektroden aus dem bereits erwähnten reinsten Eisen bis zu 50 Stdn. bei etwa 50 Amp. und 0.5 Volt behandelten. Auch hier ohne jedes Resultat.

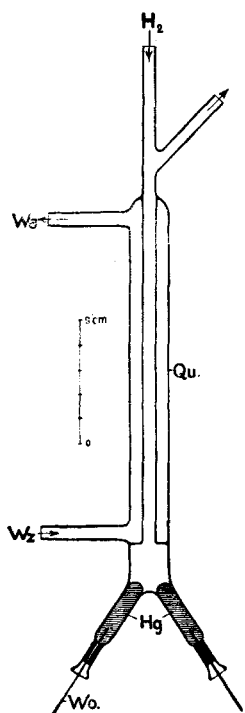


Fig. 3.

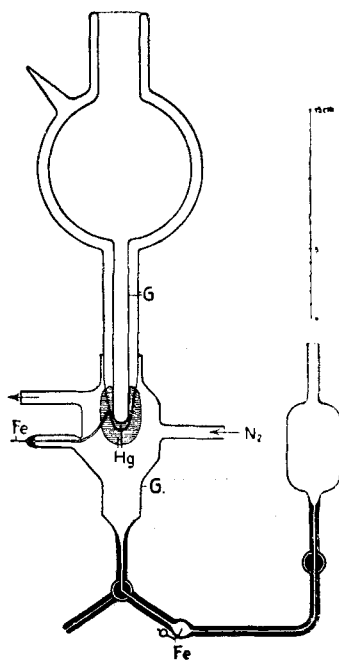


Fig. 4.

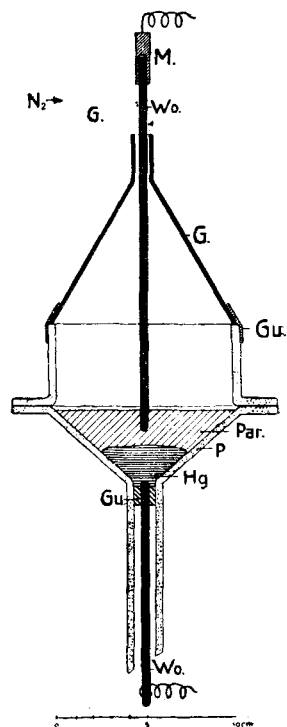


Fig. 5.

Umwandlungs-Versuche nach Nagaoka.

Wir übergehen an dieser Stelle die vielen mühsamen Vorversuche, die wir machen mußten, bis wir in der in Fig. 5 genau in allen Dimensionen wiedergegebenen Anordnung die den bekannten Angaben Nagaokas entsprechenden Entladungsverhältnisse genügend lange Zeit hintereinander reproduzieren konnten³⁶⁾. Die uns zur Verfügung stehende Stromquelle, ein Induktorium von $\frac{1}{2}$ m Schlagweite, das wir bei 7 Amp. und 110 Volt mit einem Turbinen-Unterbrecher betrieben, unter teilweiser Zwischenschaltung einer Kapazität von 5000 cm, blieb gewiß weit hinter derjenigen Nagaokas zurück. Wir sind aber überzeugt, daß nur bei den allerersten Entladungen die angegebenen hohen Spannungen vorhanden sind. Der bald entstehende Quecksilber-Paraffin-Kohle-Schlamm ruft andere, nicht definierte Zustände hervor. Da aber nach Nagaoka erst stundenlange Entladungen Goldbildung ergeben, so haben wir auch bei unseren Versuchen,

³⁶⁾ Es sei hier darauf hingewiesen, daß nach neueren Arbeiten von R. W. Wood (vergl. z. B. Phil. Mag. [6] 50, 761 [1925]) auch die experimentellen Grundlagen der den Nagaokaschen Umwandlungsversuchen zugrunde liegenden Vorstellungen erschüttert sind.

zumal Miethe bei ähnlichen Dielektrikums-Versuchen und niedrigeren Spannungen positive Ergebnisse erzielt haben will, vergleichbare, als Nachprüfung verwertbare Bedingungen. Zur Erläuterung der Fig. 5 sei noch bemerkt, daß auf dem trichterförmigen Porzellangefäß (P) ein Glasrichter (G) mit Gummiring (Gu) befestigt ist, und daß die Oberfläche des Paraffinum liquidum (Par) vom Stickstoff umspült wird. Der obere Wolframstab steckt in einer Messingklemme (M), der untere wird durch einen Gummistopfen (Gu) eingeführt. Bei einer Versuchsreihe benutzten wir Quecksilber, das nur nach Miethe destilliert war, und im Rückstand der zweiten M-Destillation kein Gold nachweisbar hinterlassen hatte. Auch nach der elektrischen Behandlung haben wir in dieser Versuchsreihe das Quecksilber nur wieder nach Miethe destilliert. Versuch 1 wurde ohne, Versuch 2 mit Zuschaltung der Kapazität und Funkenstrecke mit folgenden Ergebnissen unternommen (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Nr.	Hg-Menge g	Zeit in Stdn.	Spannung	Gold in der Gesamtmenge g	Bemerkungen
1	477.4	12	12—15.5 ccm Luft zwischen Spitze u. Platte, über 100000 Volt	1×10^{-8}	Wolfram-Stromzuführungen
2	415	5	Kapazität und Funkenstrecke	weniger als 1×10^{-8}	„

In beiden Fällen wurde die sehr geringe Goldmenge nicht aus dem blanken Quecksilber, sondern aus dem verkohlten Schlamm nach entsprechender langwieriger Aufarbeitung isoliert³⁷⁾. Offenbar wird durch die fein verteilte Kohle das noch im Ausgangsquecksilber nach den M-Destillationen vorhanden gewesene, fein verteilte Gold so adsorbiert, daß es nun im Rückstand einer M-Destillation nachweisbar wird³⁸⁾. Wie früher bereits beschrieben, finden wir ohne elektrische Behandlung Gold in gleicher oder größerer Konzentration bei unserer L-Destillation in Quecksilber, das bei der M-Destillation kein Gold nachweisbar mehr ergeben hatte. In einer zweiten Versuchs-Reihe in der Anordnung nach Nagaoka gingen wir von unserem hochgereinigten Quecksilber aus und kamen zu den in Tabelle 3 verzeichneten Resultaten.

Tabelle 3.

Nr.	Hg-Menge	Endreinigung	Zeit in Stdn.	Spannung Luftfunken- strecke cm	Elektroden- material	Gold in der Gesamtmenge
1	1 kg	2 L-Dest.	12	15—20	Wolfram u. gewöhnl. Eisen	8×10^{-8} g im Schlamm
2	ca. 1 kg von Nr. 1	„	12	12—19	nur Wolfram	—
3	10 g	„	12	12—18	„	—
4	446 g	„	12	12—16	„	—

³⁷⁾ In allen Einzelheiten in der Dissertation von F. Goldschmidt.

³⁸⁾ vergl. hierzu die Diskussions-Bemerkungen von E. Tiede auf dem Physikertag in Danzig (Phys. Z. **26**, 845 [1925]).

Hier fanden wir nur bei Versuch 1 noch eine geringe Menge Gold, die offensichtlich der hier verwendeten Stromzuführung aus gewöhnlichem Eisendraht entstammte. Zusammenfassend konnten wir also auch bei Anwendung hoher Spannung keinerlei Anhalt für eine Element-Umwandlung finden.

Unterbrecher-Versuche³⁹⁾.

Anfang dieses Jahres haben die HHrn. Miethe und Stammreich in ihrer letzten Mitteilung⁴⁰⁾ berichtet, daß es ihnen nunmehr gelungen sei, in gut reproduzierbarer Weise unter Benutzung einer, einem Turbinen-Unterbrecher völlig entsprechenden Anordnung, die Transmutation in einer deutlich von Zeit und Strom abhängigen Ausbeute zu verwirklichen. Sie geben z. B. an, daß bei einer Füllung von 1250 g Quecksilber nach etwa 50 Amp.-Stdn. etwa $\frac{1}{80}$ — $\frac{1}{60}$ mg Gold gebildet würde, bei einer geringeren Zahl Ampere-Stunden entsprechend weniger. Sie erwähnen, daß selbstverständlich größere Metallmengen des in der Hauptsache aus Eisen und Kupfer bestehenden Apparates auf Goldfreiheit geprüft worden wären, und daß entsprechende „Blindversuche“, bei denen also der Unterbrecher ohne die Abreißfunken in Umdrehungen versetzt wurde, kein Gold in der Quecksilberfüllung ergaben. Über die Methode der Metalluntersuchung machen Miethe und Stammreich keine Angaben, auch nicht darüber, wie bei den „Blindversuchen“ die beim eigentlichen Versuch zwangsläufig auftretende Erhitzung des Quecksilbers und die im Funken auftretende Zerstäubung und Korrosion des Kupfers der vom Quecksilber-Strahl getroffenen Lamellen verwirklicht werden. Diese beiden Punkte, die natürlich die Kritik stark herausfordern, haben uns von vornherein den Unterbrecher-Versuchen gegenüber sehr skeptisch gestimmt und zu besonderer Vorsicht gemahnt. Unverständlich bleibt auch, warum von Miethe und Stammreich die Versuchsdauer nicht einfach so lange ausgedehnt wurde, bis die entstandenen, voraus berechenbaren, relativ sehr großen Goldmengen mit einem Schläge alle Bedenken vernichten mußten. Experimentelle Schwierigkeiten konnten einer entsprechenden Verlängerung der Versuchsdauer sicher nicht im Wege stehen. Auch die Annahme, daß etwa eine Erschöpfung des Quecksilbers an dem an der Umwandlung beteiligten Isotop hier in Frage kommen konnte, ist von den HHrn. Miethe und Stammreich nicht gemacht worden. Sie würde auch in Widerspruch stehen zu der eigenen Feststellung von Hrn. Stammreich, nach der „sie eine solche Grenze in der Ausnutzung des Quecksilbers noch nicht erreicht hätten“⁴¹⁾. Um aber nichts unversucht zu lassen, und weil die HHrn. Miethe und Stammreich in einer französischen Patentanmeldung⁴²⁾ neben der Anwesenheit von Katalysatoren (Silber, Alkali- und Erdalkalimetalle) für die Transmutation auch die öftere Erneuerung des er-

³⁹⁾ Wir danken den HHrn. cand. phil. Schroeder und Thimann bestens für freundliche Mithilfe bei diesen Versuchen. ⁴⁰⁾ Z. a. Ch. **150**, 350 [1926].

⁴¹⁾ Z. a. Ch. **148**, 96 [1925]; vergl. hierzu I. W. Aston, Nature vom 19. Dezember 1925, wo es im Originaltext heißt: „There is no isotope 197 previously suspected. This fact, combined with atomic weight (Hönigschmid) makes it quite certain that no transmutation of the kind claimed could produce the gold found. This is ordinary gold which must have been present in the mercury from the start. I understand that this view has now been shown to be right by the failure of the experiment when sufficient care is taken to eliminate all traces of gold from the mercury beforehand.“

⁴²⁾ Franz. Patent 598140 [1925].

schöpften Quecksilbers beansprucht hatten, haben wir für einen unserer Unterbrecher-Versuche frisches, von der Hütte Monte Amiata bezogenes Quecksilber benutzt. Der Einwand, daß nur Quecksilber von einer bestimmten Fundstelle das entsprechende Isotop enthalten könne, ist ja durch die Arbeiten von Brönstedt und v. Hevesy ausgeschlossen, da diese Forscher festgestellt haben, daß die Dichten der verschiedenen Quecksilberproben unter sich übereinstimmen⁴³⁾.

Wir benutzten bei unseren Unterbrecher-Versuchen einen gewöhnlichen Turbinen-Unterbrecher der A. E. G., nahmen die gleiche Menge Quecksilber wie Miethe und Stammreich und dehnten unsere Versuche so lange aus, daß die erwähnten Maximalausbeuten für 50 Amp.-Std. erreicht und überschritten werden mußten. Teilweise schalteten wir auch eine Selbstinduktion in den Stromkreis ein. Tabelle 4 zeigt das Ergebnis einer Versuchsreihe.

Tabelle 4.

Nr.	Hg-Menge g	Endreinigung	Zeit in Std.	Amp.	Volt	Zahl der Unterbrechungen pro Min.	Gold in der Gesamtmenge g	Bemerkungen
1	1250	2 L.-Dest.	10	5	50—100	2600	3×10^{-7}	im verschlammten Anteil
2	1250	Monte Amiata 2 M.-Dest.	26	2	100	2600	7×10^{-8}	
3	1250	2 L.-Dest.	10	5—10	50—100	2600—4000	4×10^{-6}	Unterbrecher wurde sehr heiß
4	ca. 1250	von Versuch 3 2 M.-Dest.	10	5—10	50—100	4000	4×10^{-6}	
5	ca. 1250	von Versuch 2 2 M.-Dest.	20	2	110	400	3×10^{-8}	

Zwischen Versuch 2 und 3 wurde ein Kontrollversuch mit Quecksilber, in das wir Gold eingewogen hatten, unternommen.

Nach Miethe hätten wir 10- bis 1000-mal größere Ausbeuten erzielen müssen.

Wir untersuchten nunmehr das in dem Unterbrecher befindliche Lamellen-Kupfer, gegen das der Quecksilber-Strahl im Abreißfunken anspritzte, und das mehr oder weniger Korrosionen zeigte, auf Gold. Das Kupfer wurde in reinster konz. Salpetersäure unter Zugabe von etwas hochgereinigtem Quecksilber gelöst, die Lösung ammoniakalisch gemacht und mit Hydrazinsulfat reduziert. Das ausgeschiedene Quecksilber wurde durch Dekantieren und Auswaschen von der Kupfer-Lösung gereinigt und in verd. Salpetersäure gelöst. Das Gold wurde nach dem Schmelzen wie früher mikroskopisch bestimmt. Wir untersuchten ferner Kupfer, wie es zur Anfertigung der Lamellen gedient hatte, das aber noch nicht im Unterbrecher sich befunden hatte, eine Probe Kupfer aus unserer Werkstatt, sowie Elektrolyt-Kupfer von Kahl-

⁴³⁾ Z. a. Ch. 124, 22 [1922].

baum. Die Tabelle 5 enthält diese Versuche. Der letzte Versuch (Nr. 6) gibt nur die Goldmenge an, die wir beim Auflösen von 400 g reinsten Quecksilbers, das 16 Stunden bei 300° mit dem Werkstatt-Kupfer in Berührung gewesen war, erhielten.

Tabelle 5.

Nr.	Kupfermenge g	Ursprung	Gold in der Gesamtmenge g
1	30	aus dem Unterbrecher nach den Versuchen herausgesägt	3×10^{-7}
2	49.12	Lamellen-Kupfer, noch nicht benutzt	3.6×10^{-7}
3	50.75	Werkstatt	1.63×10^{-6}
4	50.2	„Kahlbaum“, elektrolytisch, z. Analyse“, körnig	1×10^{-7}
5	51.1	„Kahlbaum“, elektrolytisch, Blech 1 mm	1×10^{-6}
6	52.3	Werkstatt	2.7×10^{-7}

Da wir mit der von uns benutzten Analysenmethode sicher nur die untere Grenze⁴⁴⁾ des Gold-Gehaltes der Kupferproben bestimmt haben und außerdem im Unterbrecher noch große Mengen Eisen usw. mit dem Quecksilber in Berührung kommen, so kann kein Zweifel herrschen, daß die bei unseren Unterbrecher-Versuchen gefundenen geringen Goldmengen lediglich dem Material entstammen. Wir sehen in diesen Unterbrecher-Anordnungen eine Art von Edelmetall-Extraktionsvorrichtungen⁴⁵⁾, wobei besonders die Wärme und die zerstäubende Wirkung der Abreißfunken wirksam sind.

Um unabhängig vom Gold-Gehalt der Materialien noch eine den Unterbrecher-Versuchen möglichst nahestehende Versuchsanordnung zu erproben, konstruierten wir zum Schluß den einer Roget-Spirale⁴⁶⁾ ähnlichen Apparat (Fig. 6). Hier spielt in leicht ersichtlicher Weise der Abreißfunken zwischen der Quecksilber-Oberfläche und einem dünnen Wolfram-Draht. Die Unterbrechungen erfolgen ganz automatisch durch die beim Stromdurchgang sich rhythmisch kontrahierende Spirale, die aus 1 qmm starken Kupferdraht gewickelt ist. Wir verwendeten für diese Anordnung ähnliche Strombedingungen wie bei den Unterbrecher-Versuchen und verlängerten die Zeiten, da wir hier nur etwa

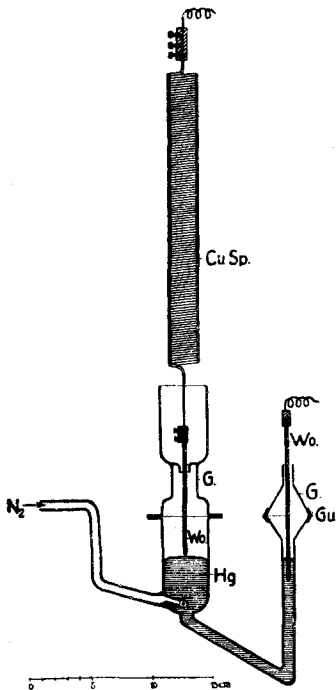


Fig. 6.

⁴⁴⁾ Sicherlich geben die im Haberschen Institut z. B. ausgearbeiteten Feinmethoden noch genauere Werte (Z. a. Ch. 147, 166 [1925]).

⁴⁵⁾ Wir fanden auch hier, wie auch bei fast allen anderen Versuchen, neben Gold mehr oder weniger Silber, wenn wir danach suchten. Wir begnügen uns hier mit diesem Hinweis und verweisen im übrigen auf die Dissertation von F. Goldschmidt.

⁴⁶⁾ Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Physik, 9. Aufl., Bd. III, S. 825 [1880].

200 Unterbrechungen pro Minute erreichen konnten. Tabelle 6 zeigt den völlig negativen Verlauf dieser Versuche.

Tabelle 6.

Nr.	Hg-Menge g	Endreinigung	Zeit in Stdn.	Amp.	Volt	Gold
1	649.6	2 L-Dest.	25	10—12	10—20	—
2	703.0	„	16	10—12	10—20	—
3	500.0	„	25	15	10—20	—

Auch eine mechanisch bewirkte Steigerung der Unterbrechungen auf 2000 pro Minute in einer modifizierten Anordnung änderte das Bild nicht⁴⁷⁾.

Damit brechen wir die Transmutations-Versuche als aussichtslos endgültig ab⁴⁸⁾.

Erst durch die sicherlich äußerst mühevollen Arbeiten der HHrn. Miethe, Stammreich und Nagaoka ist der so überraschende natürliche Edelmetall-Gehalt des Quecksilbers und der Werkmetalle sinnfällig gemacht worden, und aus diesem Grunde sind ihre Bemühungen für die chemische Wissenschaft sicherlich nicht verloren. Nach unserer Meinung irren sie im Banne der Transmutations-Vorstellung in der Deutung ihrer Ergebnisse. Wir sind auf Grund unserer Versuche zu der absoluten Überzeugung gelangt, daß mit den hier verwendeten Mitteln keine Goldbildung stattfindet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die bereitwillig gewährte Unterstützung zu lebhaftem Dank verpflichtet.

Berlin und Greifswald, Juni 1926.

258. F. Haber, J. Jaenicke und F. Matthias: Über die angebliche Darstellung »künstlichen« Goldes aus Quecksilber.

(Vorgetragen in der Sitzung am 10. Mai 1926 von F. Haber;
eingegangen am 28. Mai 1926.)

Die Mitteilungen von Miethe und Stammreich¹⁾ einerseits, von Nagaoka²⁾ andererseits über die Darstellung künstlichen Goldes durch Einwirkung elektrischer Entladungen auf Quecksilber sind uns nachprüfungswürdig erschienen, erstens, weil zwei unabhängige Stellen zum gleichen Resultat gelangt waren, zweitens, weil das Abbrechen der Reihe der Elemente mit der Ordnungszahl 92 und die Radioaktivität der Elemente mit nächst kleinerer Ordnungszahl eine Zerstorbarkeit des Quecksilbers mit der Ordnungszahl 80 denkbar erscheinen ließ, und drittens, weil die ver-

⁴⁷⁾ siehe Dissert. F. Goldschmidt.

⁴⁸⁾ In neuester Zeit sind drei weitere, ebenfalls völlig negativ verlaufene Nachprüfungen bekannt geworden: F. Haber, J. Jaenicke und F. Matthias, Z. a. Ch. **513**, 153 [1926]. — Piutti und Boggio-Lera, Giornale de chimica industriale **8**, 59; Rend. R. Accad. Napoli [3] **31**, 194. — Harkins, Metallbörse **16**, 1117 (vom 19. Mai 1926).

¹⁾ Naturwiss. **12**, 597, 744 [1924]; Z. a. Ch. **150**, 350 [1926].

²⁾ Naturwiss. **13**, 682 [1925]; Nature **116**, 95 [1925]; Journ. Phys. Rad. **6**, 209 [1925].