

259. E. Duhme und A. Lotz: Zur Frage Gold aus Quecksilber.

(Vorgetragen in der Sitzung am 10. Mai 1926 von E. Duhme;
eingegangen am 5. Juni 1926.)

Im Forschungs-Laboratorium der Siemens & Halske A.-G. und der Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H. haben wir uns mit der Quecksilber-Gold-Frage eingehend beschäftigt, und zwar in teilweiser gemeinschaftlicher Zusammenarbeit mit den HHrn. A. Miethe und H. Stammreich. Ausgehend vom elektrischen Lichtbogen, haben wir im Verlaufe der Untersuchungen das Quecksilber allen möglichen elektrischen Entladungs-Bedingungen ausgesetzt. Auf Einzelheiten einzugehen, würde zu weit führen¹⁾. Die Versuchsanordnungen waren etwa folgende: Gleichstrom-Lichtbogen, wechselstrom-überlagerter Lichtbogen bis zu einer Länge von 1.6 m und einer Leistungsaufnahme von 10 kW im Vakuum und bei Anwesenheit verschiedener Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff usw. Ferner Lichtbögen, deren Länge teils durch Kippen, teils unter dem Einfluß magnetischer Felder dauernd geändert wurde. Sodann Glimmstrom- und Hochfrequenz-Entladungen bei Spannungen bis zu 40000 Volt. Entladungen mittels elektrodenlosen Ringstroms. Kapazitätsentladungen bei Niederspannung, Durchschlagsversuche in festem und flüssigem Dielektrikum, ferner Durchschlagsversuche in flüssiger Luft, in Alkohol und Äther bei Temperaturen von -80° , bei denen die Verwendung erstarrter Quecksilber-Elektroden möglich war. Glühkathoden-Versuche, d. h. Elektronen-Bombardement einer Quecksilberoberfläche unter Anwendung verschiedenartigster Elektronen-Geschwindigkeiten, desgleichen Bombardement mit Kanalstrahlen, Versuche mit einem Turbinen-Unterbrecher unter Berücksichtigung der verschiedensten elektrischen Kapazitäts- und Selbstinduktions-Kombinationen, sodann Stromunterbrechungen zwischen Quecksilber und Wolfram in Luft, in Wasserstoff, im Vakuum und unter Flüssigkeiten, zum Schluß Stromleitungsversuche durch Quecksilber mit und ohne Elektroden, wobei das Quecksilber mit Strömen bis zu 800 Amp. pro Quadratcentimeter belastet wurde.

Die in den einzelnen Versuchsanordnungen erzielten Resultate waren verschieden. Wenn auch die überwiegende Anzahl ein negatives Ergebnis zeitigte, so fanden wir im Lichtbogen, im Turbinen-Unterbrecher und im Glühkathoden-Versuch in vielen Fällen nach der elektrischen Behandlung kleine Mengen Gold im Quecksilber, das wir vor der elektrischen Behandlung als goldfrei angesprochen hatten. In keiner Anordnung jedoch konnten wir irgendeinen Zusammenhang zwischen aufgewendeter Energie und Goldausbeute erkennen. Die positiven Versuchsergebnisse fanden wir ferner vornehmlich dort, wo große Mengen Quecksilber verwendet wurden oder aber große Mengen anderer Metalle mit dem Quecksilber in Berührung kamen, so daß wir beispielsweise die Versuche mit dem Turbinen-Unterbrecher, dessen Gehäuse aus Eisen und die Elektroden aus Kupfer bestanden, für die Beurteilung außer acht lassen müssen. Das Auftreten kleiner Goldmengen in physikalisch übersichtlichen Versuchsanordnungen blieb jedoch zu entscheiden. Wir wandten deshalb unsere besondere Aufmerksamkeit

¹⁾ Der ausführliche Bericht ist erschienen in den Wiss. Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern 5, 128 [1926].

der Destillation des Quecksilbers und der analytischen Methode zum Nachweis von Gold im Quecksilber zu.

Bei der Destillation des Quecksilbers gibt es außer dem Übergang des Goldes auf Grund seines eigenen Dampfdruckes noch zwei Möglichkeiten, unter denen es in das Destillat gelangt. Erstens in Destillationsapparaten, die bei mangelhaftem Vakuum oder dauerndem Zutritt von Luft arbeiten. Hier erfolgt der Übergang auf folgende Weise: Das verdampfende Quecksilber bildet im Verlauf der Destillation an der Oberfläche Häute, die aus Oxyden und Nitriden seiner Verunreinigungen bestehen. Diese reichern sich an, adsorbieren, solange sie das Quecksilber benetzen, Gold oder Goldamalgam und werden schließlich als fein verteilte voluminöse Partikelchen durch den Dampfstrahl in das Destillat befördert. Zweitens bei der Hochvakuum-Destillation auf Grund elektrostatischer Vorgänge: Beobachtet man ein in unmittelbarer Nähe der verdampfenden Quecksilberoberfläche kondensiertes Quecksilbertröpfchen (erste Fraktion) an der Glaswand des Destillationsapparates, so ist es dem Glas gegenüber berührungselektrisch aufgeladen. Auf Grund seiner elektrischen Ladung wird es eine Vereinigung mit weiteren gleichnamig aufgeladenen Quecksilberpartikelchen verhindern, diese gegebenenfalls wieder abstoßen und als kleine Schwebekörperchen durch den Dampfstrahl ins Destillat gelangen lassen.

Unter Berücksichtigung dieser beiden Möglichkeiten des Goldüberganges wählten wir zwei Destillationsanordnungen, bei denen im Destillat kein Gold nachgewiesen werden konnte. Die eine Anordnung besteht aus einem Rohr, dessen Wandungen für Quecksilberdampf durchlässig, für flüssiges Quecksilber dagegen undurchlässig sind. Das mit Quecksilber gefüllte Rohr wird elektrisch geheizt, wobei das Quecksilber in Dampfform in das das Rohr umgebende evakuierte Gefäß gelangt. Die andere Anordnung besteht aus zwei Gefäßen, die durch eine Glas-Spirale verbunden sind. Das eine der beiden Gefäße wird mit Quecksilber gefüllt, das Ganze evakuiert und elektrisch in der Weise beheizt, daß von dem einen Gefäß zum anderen ein Temperaturgefälle von etwa 100° durchlaufen wird. Das Quecksilber destilliert nun in die erste Windung der Glas-Spirale, verschließt dieselbe, destilliert in die zweite und so fort. Während der Destillation wird der ganze Apparat langsam in der Weise gedreht, daß die Einzelkondensate in der Glas-Spirale stets wieder zum Ausgangsquecksilber zurückbefördert werden, wodurch eine Anreicherung der einzelnen Fraktionen an Gold mit Sicherheit verhindert wird. Quecksilber, das in dieser Anordnung destilliert war, zeigte weder im Glühkathoden-Versuch noch in einem kleinen, aus Quecksilber und Wolfram bestehenden Unterbrecher eine Spur von Gold.

Die analytischen Untersuchungen, die bis zu einem gewissen Zeitpunkt in einem chemischen Laboratorium durchgeführt worden waren, verlegten wir nun in ein eigens für diese Zwecke hergerichtetes Hilfslaboratorium in einem neuerbauten Hause, in dem noch nie mit Gold und anderen, die Analyse störenden Chemikalien, wie z. B. Salzsäure, Chlor und Ammoniak, gearbeitet worden war. Hier prüften wir die von Miethe und Stammreich angegebene und von uns übernommene Methode zum Nachweis von Gold im Quecksilber nach und fanden, daß dieselbe geeignet ist, Gold bis zu $\frac{1}{100000}$ mg zu erfassen, vorausgesetzt jedoch, daß sie unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen durchgeführt wird.

Über die Vorgänge bei der Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure gibt der bei Zeiß in Jena im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Siedentopf aufgenommene Film näheren Aufschluß. Der Film zeigt die einzelnen Vorgänge bei der Auflösung reinen und goldhaltigen Quecksilbers, bei der das Gold quantitativ erfaßt wird. Er zeigt ferner aber auch die Möglichkeiten, unter denen das Gold im Quecksilber bei der Lösung in zu konz. Salpetersäure oder bei Anwesenheit von Verunreinigungen übersehen bzw. der Goldgehalt unterschätzt werden kann.

Nach Erkenntnis der analytischen Vorgänge zum Nachweis von Gold in Quecksilber, sowie der Destillationsmethoden nahmen wir eine Nachprüfung des von uns benutzten Quecksilbers aus den Versuchen vor, die positiv verlaufen waren, und fanden bei der Probeentnahme dieser aufbewahrten Proben in manchen Fällen Gold, in manchen keins. Diese Erscheinung führte zu folgender Überlegung: Unter gewissen Bedingungen können kleine, im Quecksilber vorhandene Mengen Gold bei der Auflösung in der Salpetersäure übersehen werden oder aber der Goldgehalt einer Quecksilberprobe unterschätzt werden. Es gibt nun verschiedene physikalische Vorgänge, unter denen diese kleinen Goldmengen dem analytischen Nachweis zugänglich werden. Betrachten wir Quecksilber, in das wir ein kleines Stückchen Gold eintauchen, so wird sich dieses langsam darin auflösen. Werfen wir aber ein kleines, vollkommen amalgamiertes Goldstückchen auf eine Quecksilberoberfläche, so sinkt es nur dann zu Boden, wenn seine Größe ausreicht, um die von ihm verursachten Änderungen der Oberflächenspannung zu überwinden. Enthält das Quecksilber noch Beimengungen, die die Neigung haben, an der Oberfläche des Quecksilbers Häute zu bilden, so wird die Auflösung des Goldes an der Oberfläche langsamer vorstatten gehen; das Gold wird sogar teilweise an den an der Oberfläche befindlichen, aus Oxyden und Nitriden der metallischen Beimengungen bestehenden Häuten adsorbiert bleiben. Untersuchen wir nun goldhaltiges Quecksilber, bei dem das Gold der Analyse entgangen ist, nach längerem Stehen, so zeigt sich an einzelnen Stellen des Gefäßes eine Anreicherung des Goldes, das jetzt analytisch erfaßt werden kann. Das Gold ist durch das Stehenlassen inhomogen verteilt, und zwar findet man den größten Teil an der Gefäßwand und an den Stellen, wo sich Häute bilden können. Die Bedingungen für eine Hautbildung, die wir als Absorptionszentren für kleine, in Quecksilber gelöste Goldmengen betrachten können, sind um so ausgesprochener, je höher die Temperaturen und die damit verbundenen Konvektionsströmungen im Quecksilber sind, ferner bei Anwesenheit von Sauerstoff und leicht oxydierbaren Metallen. Dieses ist nun der Fall bei fast jeder Versuchsanordnung, bei der das Quecksilber elektrischen Entladungen ausgesetzt wird und besonders da, wo der Temperaturwechsel und die damit verbundenen Konvektionsströmungen im Quecksilber besonders groß sind. Kommt dann ferner bei Gold im Quecksilber noch eine Wanderung des Goldes unter dem Einfluß des elektrischen Stromes hinzu, wie es bei Kalium und Natrium nachgewiesen werden konnte, dann ist die elektrische Entladung die günstigste Bedingung, um kleine, im Quecksilber vorhandene Goldmengen der Analyse zugänglich zu machen. Dafür sprachen auch ganz besonders die Versuche, bei denen nach der elektrischen Behandlung des Quecksilbers die Hauptmenge des Goldes an irgendeiner Stelle örtlich konzentriert, beispielsweise in unmittelbarer Nähe der Oberfläche eines Lichtbogens, nachgewiesen werden konnte.