

volt à 0° (0,84 volt à 20°), sont déduits en admettant que l'énergie libre de la réaction  $O_3 \rightarrow 3/2 O_2$  est convertie intégralement en énergie électrique dans une pile formée d'une électrode d'ozone et d'une électrode d'oxygène, les deux gaz à la pression 1 atmosphère.

On examine les conditions de réversibilité qui assurent cette conversion et l'on propose une interprétation des processus producteurs de la tension.

Les discordances entre les valeurs théoriques et les différences observées des potentiels de l'électrode d'ozone et de l'électrode d'oxygène sont dues aux causes d'irréversibilité, dont la principale est la destruction thermique de l'ozone.

On a étudié l'influence de divers facteurs agissant sur le potentiel de l'électrode d'ozone: concentration de l'ozone dans l'oxygène, température, dimensions et nature des surfaces des lames de platine utilisées comme support des gaz, nature et concentration des électrolytes (solutions aqueuses d'acide sulfurique ou de potasse caustique). La plupart des divergences avec les valeurs prévues, notamment pour les coefficients de variation du potentiel avec la concentration de l'ozone et avec la température, ont pu être rattachées à des causes déterminées d'irréversibilité.

Les différences entre les potentiels des électrodes d'ozone et d'oxygène, trouvées supérieures aux valeurs théoriques de l'électrode d'ozone, ont été attribuées à une amélioration de la réversibilité de l'électrode d'oxygène due à la présence de l'ozone et explicable par la théorie proposée.

Laboratoires de Chimie technique, théorique  
et d'Electrochimie de l'Université de Genève,  
Juillet 1942.

---

### **129. Über das Verhalten von Natriumtetrachloroaurat(III) höchster Verdünnung und die Goldführung des Meerwassers**

von Emil Baur.

(1. IX. 42.)

Dass die Ozeane Spuren gelösten Goldes in der Verdünnung  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  (einige Milligramme Gold im Kubikmeter) enthalten, ist im Zeitraum von 1872 bis 1918 etwa von einem Dutzend verschiedener Beobachter angegeben worden. Eine Übersicht über das einschlägige Schrifttum findet man in einer Arbeit aus dem hiesigen Institut von

*H. Koch*<sup>1)</sup>). Acht Jahre später, 1926, veröffentlichte *F. Haber*<sup>2)</sup> seine mit grösseren Mitteln durchgeführten, sehr ausgedehnten und sehr aufschlussreichen Untersuchungen über die Goldführung der Ozeane. Befanden sich auch unter den Erhebungen früherer Beobachter einige, die negativ verlaufen waren, d. h. Gehalte unter  $10^{-9}$  ergeben hatten, so musste es doch Überraschung und Enttäuschung hervorrufen, dass *Haber* und seine Mitarbeiter in zahlreichen Wasserproben, die bei Fahrten im Südatlantik und in der Bai von San Francisco geschöpft waren, so gut wie keinen Goldgehalt, nämlich unter  $10^{-10}$ , entdecken konnten. Nur in Wasserproben in der Nähe von Island und an der Ostküste von Grönland bekam *Haber* in 7 Fällen Gehalte von 2,3 bis 8,5 mg Au/m<sup>3</sup>, vorzugsweise in dem Gebiet, „wo der Labradorstrom unter den Golfstrom taucht an der Neufundlandbank“.

Aus diesen Befunden konnte geschlossen werden, dass die Ozeane im grossen ganzen gar nicht fühlbar goldführend seien und dass gelegentliche positive Ausschläge örtlich beschränkt und vielleicht auch zeitlich vorübergehend seien. Es würde damit jedes technologische Interesse dahinfallen, und auch vom naturhistorischen Interesse würde nur sehr wenig übrig bleiben.

Diese Folgerung würde aber zu weit gehen, da die geographische Verbreitung der Schöpfstellen viel zu eng begrenzt war, um ein allgemein gültiges Urteil zu begründen.

Allein auch davon abgesehen, haben wir Ursache zu vermuten, dass eine bisher unbekannt gebliebene chemische Reaktion sich dahin ausgewirkt hat, dass die Bestimmungen, wenn nicht stets, so doch mehrheitlich, zu niedrig ausgefallen sind. Wir haben nämlich gefunden, dass aus 3-proz. Natriumchlorid-Lösung, der man Goldchlorid in solcher Menge zugesetzt hat, dass der Gehalt der Lösung an Gold 5 mg Au/m<sup>3</sup> beträgt, das Gold fortwährend absinkt, wenn die Lösung während Wochen oder Monaten in Glasflaschen steht. Durch Permutit-Wirkung geht das Gold ohne Rest in die Glaswand. Wenn also Meerwasser, wie es sowohl früher, als auch in *Haber's* Arbeiten, gewöhnlich geschah, in Glasflaschen versendet wird, wobei die Seereise oft sehr lange dauert, so hat man mit einer Entgoldung grösseren oder kleineren Ausmasses zu rechnen. Man müsste also alle Bestimmungen mit einem abgeänderten Verfahren wiederholen, das den Permutit-Fehler vermiede.

Wir teilen nachfolgend die Adsorptionsisothermen an Glaspulver, Permutit, Holz, Papier, Cellulose, Schwefel und Bleisulfid mit; vorgängig sollen die in Betracht kommenden chemischen und geochemi-

<sup>1)</sup> *Hellmuth Koch*, Über die Adsorption von Natriumaurichlorid an Kohle und die Bestimmung des Goldes im Meerwasser. *Koll. Z.* **22**, 1—22 (1918).

<sup>2)</sup> *Fritz Haber*, *Z. angew. Ch.* **39**, 662 (1926); **40**, 303—314 (1927). Vorausgegangen war eine Abhandlung von *F. Haber* und *J. Jaenicke*, Beitrag zur Kenntnis des Rheinwassers, *Z. anorg. Ch.* **147**, 156—170 (1925).

schen Fragen besprochen und schliesslich soll auf die Technologie der Meerwasser-Entgoldung eingegangen werden.

### Der Kreislauf des ozeanischen Goldes.

Die Spuren von Gold, die im Meerwasser gefunden wurden, deuten auf die Entstehungsgeschichte der Ozeane. Die Auslaugung der oberirdischen Festlandmassen durch die zirkulierenden Gewässer reicht quantitativ nicht hin zur Erklärung der in den Meeren gelösten Salze. Der grösste Teil der mineralischen Bestandteile des Meerwassers muss auf die juvenilen Mineralquellen zurückgeführt werden, die teils terrestrisch, teils submarin auf Verwerfungsspalten entquellen, in Begleitung postvulkanischer Erscheinungen. Bei der Erstarrung der Tiefengesteine, deren Endglied der Granit ist, bleiben Mutterlauge übrig, deren Zusammenfluss im Lauf der geologischen Epochen die Meeresbecken auffüllen. Bei dem allgemeinen Prozess der orogenetischen Sonderung schlagen die Edelmetalle, Gold und Silber, wesentlich verschiedene Wege ein. Während das Silber zusammen mit anderen Sulfiden als „Stein“ die tiefsten Horizonte über dem Metallkern der Nife einnehmen, reichert sich das Gold wegen seiner Affinität zum Chlorion als komplexes  $[\text{AuCl}_4]'$  in der liquiden Phase an. Die primäre Lagerstätte des Goldes sind die Quarzadern, die ihrerseits die letzte Stufe im Entwicklungsgang der Tiefengesteine einnehmen. Was der Ablagerung in diesen Schichten entgeht, verbleibt bei weiterer Abkühlung den abfliessenden Mineralthermen, welche die Endphase der magmatischen Differentiation darstellen. Man darf den Ozean die Mutterlauge des Granites nennen. Finden wir hier einen, wenn auch minimalen Gehalt an gelöstem Natriumtetrachloraurat, so kann dieses als Zeuge für die vorgetragene Entstehungsgeschichte der Meere betrachtet werden und verdient in diesem Zusammenhange ein besonderes naturgeschichtliches Interesse.

Nun spielen sich in den Meeren fortwährend entgoldende Prozesse ab, teils anorganische, teils organische. Jede mineralische, absinkende Trübung muss Gold durch Adsorption mitnehmen. Wir haben dafür deutliche Beweise. Im Kalkschlamm des roten Meeres ist ein Goldgehalt von 1—5 g Au/Tonne nachgewiesen worden<sup>1)</sup>. Das grösste Beispiel liefern indessen die „blauen Minerale“ der Homestake-Mill, South Dakota. Dieses Lager enthält 5 g Au/Tonne. Es wird als maritime Ablagerung betrachtet, deren Mineralbestand aus metamorphem Aktinolith besteht. Die Mine wird ausgebeutet und lieferte für mehr als 5 Millionen Dollars jährlich<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> O. Krümmel, *Ozeanographie*, 2. Aufl., Band 1, S. 179 (1907); Angaben von K. Natterer. — Auch der rote Tiefseeton soll goldhaltig sein, L. Wagoner, *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **38**, 704 (1907).

<sup>2)</sup> Dammer, *Technologie der Neuzeit*, Band 2, S. 727 (1911).

Entgoldend muss auch das Plankton wirken. Organische Substanz reduziert das Komplexion zu elementarem Gold; es ist in der Asche von Tang nachgewiesen worden<sup>1)</sup>. Mit den Schalen der Foraminiferen sinkt dieses Gold in die Tiefe und wird dem Meerwasser nach der Auflösung der Schalen, die in 3000 m Tiefe als abgeschlossen gilt, zurückgegeben. Der ausgiebige Sauerstoff-Gehalt des Meerwassers bewirkt prompte Reoxydation der Goldamikronen zum Komplexion, wie mehrfach beobachtet worden ist<sup>2)</sup>. *Haber* wollte davon keine Notiz nehmen<sup>3)</sup>. Die wiederholt aufgeworfene Frage, ob das Gold elementar oder als Ion im Meerwasser enthalten sei, erledigt sich durch den Hinweis, dass zwei antagonistische Prozesse, Reduktion durch Organismen und Reoxydation durch den stets in grossem Überschuss vorhandenen Sauerstoff, sich die Waage halten. Übrigens würden Goldamikronen ebenso der Adsorption verfallen wie die Ionen.

Es ist also damit zu rechnen, dass absinkendes Plankton und absinkende Tonsubstanz zur Entgoldung des Meerwassers zusammenwirken. Der Plankton-Gehalt wechselt nach *O. Krümmel*<sup>4)</sup> um den fünfhundertfachen Betrag. Nach *O. Janson*<sup>5)</sup> käme auf 1 m<sup>3</sup> Meerwasser 2 g organische Substanz; nach *Lohmann*<sup>6)</sup>, vor Syrakus gemessen, 0,05 g. Für annähernde Totalentgoldung müsste die Goldkonzentration im ersten Fall in die Grössenordnung 1 : 1000 fallen, was zu hoch ist. Das heisst, es ist nicht wahrscheinlich, dass durch die Tätigkeit der Organismen das Meerwasser quantitativ entgoldet werden kann. Dagegen liegt weitgehende Reduktion zu Goldamikronen im Bereiche des Möglichen. Auf alle Fälle muss es eine Gegenwirkung geben, durch welche die Goldspuren, die nach der Tiefe abgesunken sind, wieder an die Oberfläche befördert werden. Diese muss man in den aufsteigenden Ästen der kalten arktischen Meeresströmungen erblicken, kenntlich an der „flaschengrünen“ Farbe dieser Gewässer, während das klare, warme Wasser der äquatorialen Strömungen durch tiefblaue Farbe ausgezeichnet ist<sup>7)</sup>. Es ist offenbar geboten, nach Gold in jenen grünen Meeresströmungen zu fahnden (im Labradorstrom, Falklandstrom, Oyaschio, westliche australische Trift usw.). Wahrscheinlich entstammen die bisher untersuchten Wasserproben mehrheitlich ungeeigneten Standorten.

---

1) *Liversidge*, Report Austral. Assoc. Adv. Sc. 1890.

2) *F. W. Clarke*, Data of Geochemistry, Washington 1908, S. 557. — *Andrejeff*, Z. El. Ch. **19**, 607 (1913).

3) Z. angew. Ch. **40**, 308 (1927).

4) Ozeanographie, 2. Aufl., Band 1, S. 269, 276 (1907).

5) Das Meer, aus „Natur und Geisteswelt“, Band 30. Lpz., Teubner, 3. Aufl. 1913, S. 74.

6) Wiss. Meeresuntersuch., Abtlg. Kiel, Neue Folge, Bd 7, 1—89 (1903).

7) *O. Krümmel*, Ozeanographie, 2. Aufl., Band 2, S. 609 (1911).

## Die adsorptive Anreicherung von Goldspuren an Dispersionen.

Wir bezeichnen den Prozess der Haftung von Goldionen und auch Goldmikronen an irgendwelchen Dispersionen als Adsorption, einerlei ob es sich um Oberflächenverdichtung im *Gibbs'schen* Sinne handeln mag, oder um permutoiden Ionenaustausch oder um salzartige Oberflächenverbindung. In allen Fällen gilt auch für die höchste Verdünnung<sup>1)</sup> mit genügender Annäherung die Adsorptionsisotherme *Freundlich's* in der gewöhnlichen Gestalt:

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot C^n$$

( $\frac{x}{m}$  = adsorbierte Menge am Adsorbens  $m$ ;  $C$  = Gleichgewichtskonzentration des Ions  $[\text{AuCl}_4]'$  in der Flotte).

Auch der Basenaustausch, der als doppelte Umsetzung anzusetzen ist<sup>2)</sup>, führt im Grenzfall auf die gleiche Beziehung, wovon man sich leicht rechnerisch überzeugt. Die Gleichung der doppelten Umsetzung lautet:



Das Massenwirkungsgesetz verlangt:

$$\frac{\text{Akt. Masse Au-Ion in der Flotte} \times \text{Na-Glas fest}}{\text{Akt. Masse Na-Ion in der Flotte} \times \text{Au-Glas fest}} = \text{Konstant}$$

Man drückt nun die aktiven Massen der Ionen in der Flotte durch Konzentrationen aus. Wir nehmen an, dass die Na- und Au-Konzentrationen in der Glasphase im Verhältnis stehen mit einer gebrochenen Potenz der Na- und Au-Konzentrationen in der Flotte. Bezeichnen wir die vier Konzentrationen (paarweise im Glas und in der Flotte) mit:

$$\text{Akt. Masse Au-Ion in der Flotte} = C_{\text{Au-Ion}}^{1/n}$$

$$\text{Akt. Masse Na-Ion in der Flotte} = C_{\text{Na-Ion}}^{1/n'}$$

Na-Gehalt im Glas an der Grenzfläche, ersetzt durch die Glasmasse =  $m$ ,

Au-Gehalt im Glas an der Grenzfläche = adsorbiertes Au an  $m = x$ ,

so gilt nach Annahme:

$$C_{\text{Na-Ion}}^{1/n'} = \alpha' \cdot m$$

$\alpha'$  ist der Löslichkeitskoeffizient des Na-Ions aus der Glasgrenzfläche, die wechselnd mit Au besetzt ist.

<sup>1)</sup> *G. Trümpler*, Koll. Z. **15**, 10—18 (1914).

<sup>2)</sup> *V. Rothmund* und *G. Kornfeld*, der Basenaustausch im Permutit, Z. anorg. Ch. **103**, 129 (1918); **108**, 217 (1919).

Desgleichen gilt nach Annahme:

$$C_{\text{Au-Ion}}^{1/n} = \alpha \cdot x,$$

$\alpha$  ist der *Freundlich*-Verteilungskoeffizient von Au-Ion zwischen Flotte und Glas.

Die Division der beiden Gleichungen ergibt die Gleichgewichtsbedingung des Massenwirkungsgesetzes für den doppelten Umsatz unter diesen Bedingungen:

$$C_{\text{Au-Ion}}^{1/n} = C_{\text{Na-Ion}}^{1/n'} \cdot \frac{\alpha}{\alpha'} \cdot \frac{x}{m}$$

Der Wert  $C_{\text{Na-Ion}}^{1/n'}$  in der Wasserphase darf aber für kleine Gehalte von Au im Bodenkörper näherungsweise konstant gesetzt werden, so dass näherungsweise für die doppelte Umsetzung die *Freundlich*-Isotherme herauskommt:

$$\frac{x}{m} = \text{prop. } C_{\text{Au-Ion}}^{1/n}$$

Gehalt des Adsorbates an Au	Gehalt der Flotte an Au-Ion
-----------------------------------	-----------------------------------

Die Beziehung ist von *G. Wiegner*<sup>1)</sup> an Permutit geprüft worden. Wir haben die Beziehung auch für unsere sämtlichen Adsorbentien bis herab zu den tiefsten Goldgehalten in der Flotte genügend genau erfüllt gefunden. Ein Gleiches war auch von *H. Koch*<sup>2)</sup> für Holzkohle und Kokspulver festgestellt worden.

#### Analyse.

Im Gebiet der höchsten Verdünnungen, wo die gewöhnliche Bestimmung des Goldes mit Hydrazinsulfat nicht mehr anwendbar ist, muss man auf die dokimastische Methode zurückgreifen. Wir verfahren wie folgt:

Man arbeitet mit 10 Liter Flotte oder mehr, filtriert vom Bodenkörper ab, versetzt mit aschenarmer, feingemahlener Buchenholzkohle (Aschengehalt 1,7—1,8 %) in der Menge von 1 g Holzkohle auf 1 Liter Flotte, rührt stark (Propeller-Rührer) mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde, nutsch ab, trocknet an der Luft oder im Trockenschrank und verascht im Quarzschiffchen im Verbrennungsofen im Sauerstoffstrom bei tiefer Temperatur, bei 350°. Gewöhnlich kann Heizung abgestellt werden, wenn das Verglimmen in Gang gekommen ist. 400° im Verbrennungsofen darf nicht überschritten werden, um Verluste an Gold durch Verdampfung zu vermeiden. Dieser Punkt ist wichtig. Wenn bei höheren Temperaturen im Muffelofen auf Ton- oder Porzellanteller verascht wird, machen sich die Verdampfungsverluste durch

<sup>1)</sup> *G. Wiegner*, J. Landw. 1912, 112—150, 197—212.

<sup>2)</sup> a. a. O.

stellenweis rosenrote Färbung der Teller — die Farbe des Goldrubinglases — bemerklich. Dieser sehr empfindliche Test kann zur qualitativen Entdeckung von Goldspuren in dem zu veraschenden Material dienen.

Bei der Veraschung hinterbleibt die Holzkohlen- und Filterasche. Diese wird nach einem von *K. Friedrich*<sup>1)</sup> angegebenen und auch von *H. Koch* benutzten, gut geprüften Verfahren, wie folgt, weiter behandelt. Der Zweck ist, alle die Kupellation störenden Aschebestandteile zu entfernen.

Die Asche wird mit 50 cm<sup>3</sup> starker Salzsäure in ein Becherglas gespült und mit 10 g Zink-Blei-Granalien versetzt. Diese Granalien werden aus reinem Zink unter Zusatz von 1% Blei (Probierblei, geprüft auf Freiheit von Edelmetall) durch Zusammenschmelzen hergestellt. 10 g der Granalien hinterlassen bei der Kupellation einen Silberregulus von 0,06—0,07 mg, der aus dem Zink stammt. Der Betrag ist später von dem gewogenen Goldregulus abzuziehen. Bei sehr kleinen Goldgewichten ist das Zusatzgewicht nicht unvorteilhaft, weil es die Handhabung der Reguli und deren Wägung erleichtert, die auf 0,01 mg genau ausgeführt wird. Zink und Asche lösen sich in der Salzsäure; es hinterbleibt das Blei in Gestalt von lockeren schwarzen Flocken, welche den Goldgehalt der Asche ohne Rest in sich aufnehmen. Mit Wasser verdünnen, durch aschenfreies Filter abnutschen, auswaschen, zusammenfalten, in Probierblei-Folie einwickeln und auf einer kleinen *Degussa*-Kupelle im *Heraeus*-Tiegelofen kupellieren. Die Kupelle darf erst in den auf 1000° vorgeheizten Tiegelofen eingesetzt werden. Der hinterbleibende Regulus wird mit der Pinzette abgelöst und gewogen, oder unter dem Mikroskop am Okularmikrometer ausgemessen. Unter Rücksicht auf den bekannten Silbergehalt des Regulus ist sein Goldwert zu ermitteln.

Wir haben diesen Analysengang in allen seinen Teilen ausführlich geprüft. Aus Lösungen mit 11 mg Au/Liter wird nach *Friedrich's* Verfahren das Gold restlos zurückgewonnen. Beim Kupellieren tritt kein Verdampfungsverlust ein. Ein solcher kann nur vorher bei der Veraschung entstehen. 10 g Holzkohle genügen, um eine Entgoldung von 10 Liter Lösung bis auf 0,001 mg Au/Liter mit Sicherheit zu bewirken, wenn ½ Stunde gerührt wird. Dauerndes starkes Rühren ist von grösster Wichtigkeit. Das Diffusionsgefälle ist so klein, dass ihm durch tunlichst dünne ungerührte Schicht um die Kohlekörner herum entgegengewirkt werden muss. Auch muss für ausgiebige Relativbewegung zwischen Adsorbens und Flotte gesorgt werden, um diese wirklich zu erschöpfen. Blosses Umschwenken und kurze Berührung genügen auch beim feinsten Kohlepulver nicht.

<sup>1)</sup> Metallurgie 3, 586 (1906).

Adsorption an Glas und Glaspulver.

In der Kugelmühle gemahlenes Geräteglas (sogenanntes „Hütten-  
glas“), durch ein 0,5 mm-Sieb gesiebt, mit Salzsäure gereinigt, gewa-  
schen und getrocknet, wird in passenden Mengen in Lösungen aus  
3 % Natriumchlorid unter Zusatz wechselnder Mengen Gold(III)-  
chlorid eingetragen und 15 Minuten lang mässig stark gerührt. Diese  
Zeit genügt zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes. Zu starkes  
Rühren muss wegen der damit verbundenen Mahlwirkung vermieden  
werden. Der in der Flotte verbleibende Goldgehalt wird bei Gehalten  
über 1 mg Au/Liter mit Hydrazinsulfat gefällt (Einengen auf kleines  
Volumen usw. nach der Vorschrift von *H. Koch*<sup>1)</sup>), bei Gehalten bis  
herab auf 0,005 mg Au/Liter nach der zuvor beschriebenen Methode  
mit Holzkohle bestimmt, in allen Fällen zuletzt nach Kupellation  
als Goldkorn auf der Goldwaage (Empfindlichkeit 0,01 mg) gewogen.  
Die erhaltenen Gleichgewichtswerte werden mit den Koordinaten  
 $\log \frac{x}{m}$  (x mg Au an m g Glaspulver) und  $\log C$  (C = mg Au/Liter)  
in ein Netz eingetragen und die Konstanten a und  $\frac{1}{n}$  der logarith-  
mierten Adsorptionsgleichung

$$\log \frac{x}{m} = a + \frac{1}{n} \log C$$

graphisch bestimmt. Die graphische Wiedergabe der Messpunkte auf  
Fig. 1 dürfte zur Übersicht genügen. Auch alle später anzugebenden  
Adsorptionsgrößen erfolgen in gleicher Darstellung.

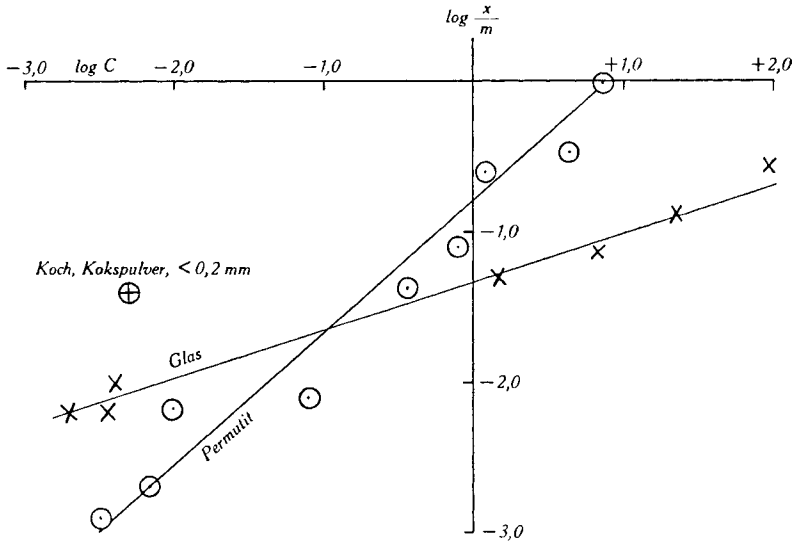


Fig. 1.

<sup>1)</sup> a. a. O.



Zum Vergleich sind die Adsorptionswerte für 0,005 mg Au/Liter nach *Koch* für Kokspulver eingetragen. 0,005 mg/Liter nehmen wir als mutmasslich annehmbaren Mittelwert des Goldgehaltes von Meerwasser an. Jedenfalls verlören Gewässer, die darunter blieben, rasch an technischem Interesse.

Die Adsorptionskraft des Glaspulvers ist geringer als dasjenige von Kokspulver. Man kann aber durch starkes Rühren die Adsorption an Glaspulver bis auf diejenige von Kokspulver hinaufbringen, indem durch Mahlwirkung neue Oberfläche geschaffen wird. Um bestimmte Verhältnisse einzuhalten, ist, wie schon erwähnt, möglichst schonendes Rühren angezeigt.

Es zeigt sich also, dass Glaspulver in seiner Adsorptionskraft (Konstante a) dem Koks nicht viel nachsteht.

Bei den Kohlesorten kommt eine langsame Nachadsorption vor, die von *Koch* ausführlich untersucht worden ist. Sie rührt her von der nachträglichen Reduktion der adsorbierten Goldionen. Nachadsorption trifft man in geringem Grad auch beim Glas an. Sie erweist hier zweifellos eine Wanderung der adsorbierten Goldionen von der Oberfläche des Glases nach der Tiefe.

Beweisend ist nun der folgende Versuch. Eine Glasflasche von 10 Liter Inhalt wird mit 3% Natriumchlorid + 0,05 mg Gold (als  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ ) beschickt und unter gelegentlichem Umschwenken acht Wochen lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit konnte in der Flotte nur noch 0,015—0,020 mg Au auf 10 Liter analytisch festgestellt werden. Das heisst, es sind 60% des anfänglichen Goldgehaltes in der Glaswandung verblieben. Dies zeigt, dass Wasserproben von wenigen Litern, die vom Expeditionsschiff auf hoher See geschöpft wurden, und erst nach Monaten im Laboratorium untersucht werden, gemeinhin ein völlig falsches Bild vom ursprünglichen Goldgehalt der Wasserproben liefern können. Es wird ganz vom Fall abhängen, wieviel am Ende noch in der Flotte angetroffen wird. Diesem Einwand unterliegen auch die in der *Koch*'schen Dissertation mitgeteilten Meerwasseranalysen. Sie bewegen sich um einen Mittelwert von 0,002 mg Au/Liter, wenn die Addition einer etwas zweifelhaften Verdampfungskorrektur unterbleibt. Desgleichen können gelegentlich negativ verlaufene Bestimmungen älterer Autoren von in Glasflaschen verschickten Wasserproben (siehe *De Wilde*<sup>1)</sup>, Wasser von der belgischen Küste, negativ) nicht für stichhaltig gelten. Augenscheinlich werden *Haber*'s zahlreiche Bestimmungen an Wasserproben, die ihm in Glasflaschen zugeschickt wurden, ebenfalls getroffen. *Haber* kannte den Glaseffekt. Er glaubte, ihn auf organische Substanz zurückführen zu sollen: nämlich: „dass sich die organische Substanz an der Wand niederschlägt und im Schleim das Gold festhält“. Dem sollte begegnet werden,

<sup>1)</sup> Arch. Gen. [6], 19, 559 (1905).

indem die Flaschen vorgängig inwendig mit einem Spiegel von Bleisulfid bekleidet wurden<sup>1)</sup>. Später scheint er von der Anbringung des Belags wieder abgekommen zu sein<sup>2)</sup>, wahrscheinlich weil man sich überzeugete, dass der Bleisulfidspiegel nichts änderte. Es war eben die wahre Ursache verborgen geblieben. Den schädlichen Effekt zu vermeiden, gibt es nur ein Mittel: sofortige Abscheidung des Goldes am Ort der Probenahme. Wo die Chemie der höchst verdünnten Lösungen solche Lücken aufwies, darf man sich nicht wundern, wenn die Befunde merkwürdig auseinander gehen.

#### Adsorption an Permutit.

D.R.P. 208 859 (1907) der *A.G. J. D. Riedel*, Berlin, schlägt vor, Meerwasser durch die als „Permutit“ bezeichneten körnigen Zeolithe zu filtrieren, die man auch zur Trinkwasser-Reinigung verwendet. Technologisch wäre diese Lösung des Problems sehr elegant, denn durch die gekörnten Zeolithe lässt sich rasch filtrieren. Es wird angegeben, dass zum Durchsatz von 1 m<sup>3</sup>/Sekunde ein Filterquerschnitt von 180 m<sup>2</sup> genügt (wäre viermal schneller als in Trinkwasserwerken mit Schnellfiltration üblich). Wenig später, um 1910, hat *Oskar Nagel* nach unveröffentlichten Versuchen Meerwasser an der atlantischen Küste von Long Island bei New-York durch gekörnte Hochofenschlacke und Zementklinker filtriert. Diese Materialien haben auch Permutit-Charakter. *O. Nagel* bekam mit Filterschichten von 45 cm Höhe und einer Durchflussgeschwindigkeit, entsprechend einer Berührungszeit von 12 Sekunden, nach Durchfluss von 30 m<sup>3</sup> Meerwasser eine Anreicherung von Gold in den gekörnten Schlacken von durchschnittlich 1 g Au/Tonne (nach Analysen der Assayer *Ledoux & Co.*, New-York). Dieser Befund bedeutet eine Ausbeute von etwa 1 mg Au/m<sup>3</sup> und spräche — vorausgesetzt, dass man den Assayer-Analysen trauen kann — für einen Gehalt des untersuchten Meerwassers von vielleicht 3—5 mg Au/m<sup>3</sup>.

Zum Vergleich mit Glaspulver haben wir die Adsorptionsisotherme von käuflichem Natriumpermutit aufgenommen. Das Material kam gemahlen und gesiebt, wie beim Glaspulver, zur Anwendung. Die Kurve ist in Fig. 1 eingezeichnet. Man sieht, dass die Aktivität der beiden Adsorbentien von gleicher Grössenordnung ist. Das Gleichgewicht für einen Gehalt von 5 mg Au/m<sup>3</sup> liegt bei

$$\frac{x}{m} = \frac{0,001 \text{ mg Au}}{1 \text{ g Permutit}}$$

Wegen der grösseren Neigung der Permutitkurve ist die Permutit-Wirkung im Gebiet höherer Gehalte der Flotte grösser, im Gebiet der äussersten Verdünnung aber geringer als die Glaswirkung; d. h. Glas wird gerade den höchsten Goldverdünnungen gefährlich.

<sup>1)</sup> *Haber-Jaenicke*, Z. anorg. Ch. **147**, 156—170 (1925).

<sup>2)</sup> Z. angew. Ch. **40**, 307 (1927).

Für eine technische Ausbeutung des Meerwassers liegen die erreichbaren Konzentrate im Permutit zu tief. Man musste seine Zuflucht nehmen zur Kohle als Adsorbens. Kohle vereinigt drei Vorzüge: 1. Stärkere Adsorptionskraft, 2. Nachadsorption durch Reduktion, 3. Nochmalige Hebung des Konzentrates um eine bis zwei Grössenklassen durch Veraschung.

#### Adsorption an Kohle.

Die Entgoldung von Meerwasser durch Holzkohle oder Koks ist im D.R.P. 272654 (1912) von *E. Baur* und *O. Nagel* vorgeschlagen. Die Adsorptionsisothermen für verschiedene Kohlsorten sind in der mehrfach angeführten Abhandlung von *H. Koch* bestimmt worden. Für technische Zwecke würde sich Koksgriess, etwa ausgesiebt auf 2 mm Korngrösse, eignen, womit man unter Ausnutzung der Nachadsorption eine Anreicherung von 1 : 10000 (1 g Au an 10 kg Koks) wohl bekommen könnte. Als nächstliegendes Verfahren bietet sich die Filtration dar. Die Berührungszeit müsste auf  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ausgedehnt werden. Dem wäre die Filtrationsgeschwindigkeit und die Höhe des Filterbettes anzupassen.

Allein bei diesem Verfahren hätte man mit Filterverstopfung zu kämpfen. Besser wäre eine Anordnung, welche das Meerwasser durch einen Kanal leitete, dessen Boden mit dem zerkleinerten Koks bedeckt wäre. Nun hat sich aber herausgestellt, dass Koks eine der gedachten Anreicherung abträgliche Eigenschaft besitzt. Die Oberfläche der Körner verdirbt durch Oxydation von Eisen, Silicium, Schwefel usw., die im Koks vorhanden sind. Es entsteht eine feine, abschwimmende Trübung, die gerade den in die Oberfläche gegangenen Edelmetallgehalt wieder mitnimmt, so dass man nicht über eine gewisse niedrige Anreicherung hinauskommt. Versuche, die auf der Insel Lussingrande in Dalmatien 1916—1917 ausgeführt wurden, lieferten wohl hauptsächlich aus diesem Grunde ein unbefriedigendes Ergebnis, das zum Abbruch der Versuche führte, um so mehr als die Goldführung des Meerwassers an der Schöpfstelle zweifelhaft wurde, da die Analyse mit Holzkohlenpulver, die weiter oben geschildert wurde, negativ ausfiel, was aber nach heutiger Kenntnis wahrscheinlich Bestimmungsfehlern, über die wir damals noch ungenügend unterrichtet waren, zur Last fällt. Für technische Durchführung war das Verfahren noch nicht reif; es gebrach an ausreichenden Einzelkenntnissen der chemischen Prozesse.

Koks musste durch ein anderes, tauglicheres Adsorptionsmittel ersetzt werden. Als solches kommt Holz in Betracht in seinen verschiedenen Formen: als Sägemehl, Zellstoff, Papier u. dgl.

#### Adsorption an Holz, Cellulose und Papier.

Diese Adsorbentien haben den Vorteil, dass sie in der Flotte schweben. Beim Rühren reiben sich die Fasern viel weniger anein-

ander ab, als es Koksgrüss tut unter der Schleuderwirkung des Rührers. Beides ist für eine technische Verwertung dieser Materialien zur Meerwasser-Entgoldung von grosser, wahrscheinlich entscheidender Wichtigkeit. Es kommt hinzu, dass das adsorbierte Goldsalz — es wird mindestens zum Teil Salzbildung mit Carbonylgruppen eintreten<sup>1)</sup> — in die Tiefe wandert, wo es reduziert und intermizellar abgelagert wird, wie von *A. Frey*<sup>2)</sup> mikroskopisch festgestellt wurde. Die Oberfläche der Fasern wird dadurch wieder frei und kann erneut adsorbieren. Bei häufiger Wiederholung der Behandlung nimmt die Adsorptionskraft nur ganz allmählich ab, so dass auf diese Weise eine weitgehende Anreicherung der Fasersubstanzen an eingelagertem Edelmetall erreicht werden kann, was auch für die äussersten Verdünnungsgrade der Flotte gültig bleibt.

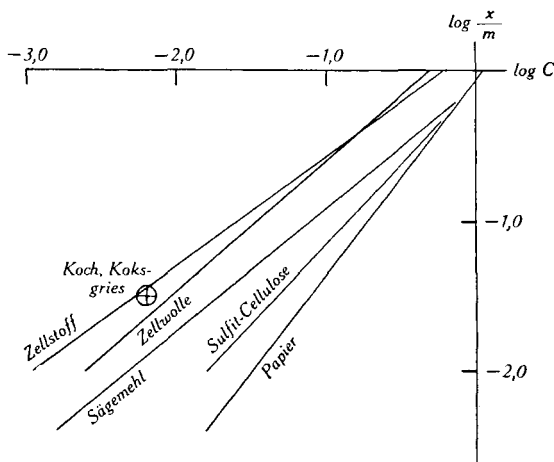


Fig. 2.

Auf Fig. 2 sieht man die Adsorptionsisothermen für: 1. gewöhnliches Sägemehl, 2. Zellstoff von Attisholz, vor dem Versuch in der Zerreißmaschine zerfasert, 3. Zellwolle von Emmenbrücke, 4. gebleichte Sulfitcellulose, als Pulpa, von der Papierfabrik Giesshübel, 5. Zeitungspapier, Blätter der N.Z.Z., geschnitzelt, zergeht unter Rührwirkung zu einer Pulpa.

Die Dauer der Behandlung wurde, um das Adsorptionsgleichgewicht sicher einzustellen, auf eine Stunde ausgedehnt. Im Fall der Zellwolle musste das Fasermaterial, um Aufwicklung am Rührer zu vermeiden, in einem Siebkasten untergebracht werden, der in der Flotte auf- und abbewegt wurde, was eine weniger intensive Durchmischung zur Folge hat.

<sup>1)</sup> *K. H. Meyer*, Die hochpolymeren Verbindungen. Akad. Verlagsges. Lpz. 1940. S. 249—264.

<sup>2)</sup> *Ambrohn-Frey*, Das Polarisationsmikroskop. Lpz., 1926.

Gleiches Verfahren auch mit roher Baumwolle, vorgängig mit warmer 2-n. NaOH entfettet. Die Kurve für Baumwolle ist in Fig. 2 nicht mit aufgenommen; Baumwolle bietet kein sonderliches Interesse. Ihre Adsorptionskurve kommt zwischen Sulfit-Cellulose und Sägemehl zu liegen.

Zum Vergleich ist auf Fig. 2 wieder der Koksgriesspunkt von Koch für das angenommene Meerwasser mit 5 mg Au/m<sup>3</sup> eingezeichnet. Wie man sieht, ist die Adsorptionskraft der Holzarten nicht viel geringer als diejenige von 2 mm Koksgriess, so dass man zu dem Ergebnis kommt, dass die Faserstoffe adsorptiv vom selben Rang sind wie gewisse Kohlsorten. Wie angedeutet, dürften sie aber wegen mechanischer Eigenschaften den Vorzug verdienen. Wegen der Billigkeit kommen für die Praxis Sägemehl und Papier vorzüglich in Betracht.

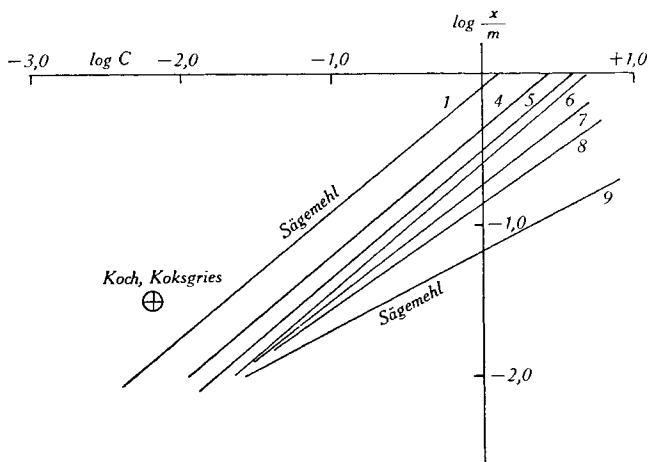


Fig. 3.

Fig. 3 zeigt das Verhalten von Sägemehl bei wiederholter Beladung. Nach jeder Behandlung bleibt das abgenutzte Adsorbat ausgebreitet einen Tag an der Luft liegen. Hierauf wird es erneut denselben Flotten ausgesetzt wie zuvor. Bei 9-maliger Wiederholung erhält man die Kurven 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9 der Fig. 3. Die Kurven für die zweite und dritte Behandlung sind weggelassen. Man sieht eine nur sehr langsame Adsorptionsverschlechterung. Der schliessliche Gehalt des Adsorbates nach der 9. Behandlung ergibt sich durch Addition der folgewiseinen Gold-Aufnahme. Das Sägemehl besitzt für eine Flotte von 5 mg Au/m<sup>3</sup> zuletzt (nach der neunten Behandlung) einen Gehalt von rund 1 Teil Au auf 20 000 Teile Sägemehl — eine ansehnliche Anreicherung, die für technische Zwecke unter Umständen schon ausreichend wäre. Die Bilanz kann durch Veraschung des Sägemehls und Kupellierung gezogen werden, wie noch gezeigt wird.

### Adsorption an Sägemehl bei steter Durchströmung.

Die zuletzt festgestellte Anreicherung bei wiederholter Behandlung von Sägemehl ermutigen zu einem Versuch, die erreichbare Grenze der Ansammlung von Gold im Sägemehl bei fortgesetztem Durchfluss von goldhaltiger Flotte zu bestimmen. Wir nehmen als plausible normale Konzentration im Meerwasser  $5 \text{ mg Au/m}^3$ , lassen also 3-proz. Natriumchlorid-Lösung, der die entsprechende Menge Gold(III)-chlorid zugesetzt wird, durch einen Kanal fließen, dessen Boden und Seitenwände aus glasierten Steinfliesen gebildet werden. Fig. 4 zeigt die Anordnung.

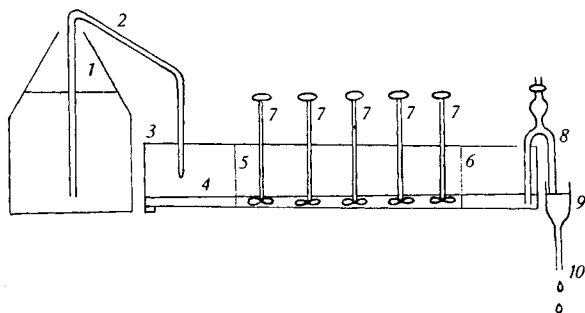


Fig. 4.

1 ist die Vorratflasche, 2 das Einlaufrohr, 3 die Wanne (Breite und Höhe 15 cm, Länge 150 cm), 4 die Einlaufkammer (aus der Proben zur Analyse entnommen werden können), 5 und 6 feinmaschige Nickeldrahtnetze, 7 Propellerrührer (fünf an der Zahl), 8 Überlauf, 9 Niveau-Regler, 10 Ablauf, der in geeigneten Zeitabständen zur Analyse gesammelt wird.

Der Kanal der Wanne zwischen 5 und 6 wird mit 3 g Sägemehl beschickt, aus dem vorgängig der Staub abgesiebt worden ist, der durch das Drahtnetz 6 hätte ausgeschwemmt werden können. Das Niveau im Kanal wird so eingestellt, dass immer 3 Liter Wasser zwischen den Netzen vorhanden sind. Die Durchflussgeschwindigkeit wird auf 3 Liter/Stunde eingestellt, Berührungszeit sonach 1 Stunde; d. h. jeder Liter ist 1 Stunde lang mit dem Adsorbens in Berührung. Das Rührwerk wird so eingestellt, dass das Sägemehl nicht an die Wände geschleudert wird. Jeden Tag werden 10 Liter des Ablaufs auf ihren Goldgehalt geprüft (zur Kontrolle auch mehrmals der Einlauf). Nach fünftägigem Betrieb trat am Sägemehl merkliche Zermahlung ein. Das Feine drohte in den Ablauf zu gelangen. Daher wurde der Versuch abgebrochen, das Sägemehl auf Filterpapier ausgebreitet und getrocknet. Zur Bestimmung des Goldes im Sägemehl wurde so verfahren: In einem Porzellantiegel mit gelochtem Deckel (*Rose-Tiegel*) wird die Holzkohle verkohlt, hierauf im Sauer-

stoffstrom verascht, wie früher für Holzkohle angegeben. Die Asche wird nach dem früher beschriebenen Verfahren kupelliert.

Das Ergebnis war:

Insgesamt	durchgelaufene Flotte . . . . .	360 Liter
„	darin enthaltenes Gold . . . . .	1,8 mg
„	behandeltes Sägemehl . . . . .	3 g
„	in den Abläufen enthaltenes Gold .	0,56 mg

Im Sägemehl sollten also 1,24 mg Au enthalten sein. Gerechnete Ausbeute rund  $\frac{2}{3}$ . Die Analyse des Sägemehls ergab 1,6 mg Au, also etwas zuviel. Der Unterschied muss den Wägefehlern der kleinen Reguli (0,01—0,02 Au) der 5 Einzelbestimmungen in je 10 Liter Flotte des Ablaufs zugeschrieben werden, deren Summe (0,08 mg Au in 50 Liter) in der Rechnung noch mit dem Faktor 7 erweitert wird. Rechnungsmässig beträgt der nach 5 Tagen erreichte Goldgehalt des Sägemehls: 0,4 mg Au an 1 g Sägemehl oder etwas mehr als 1 Teil Au auf 2000 Teile Sägemehl, was eine sehr befriedigende Anreicherung ausmachen würde.

Es versteht sich, dass man den Schwemmkanal auch als Holländer ausbilden könnte. Eine gewisse Schwierigkeit würde vielleicht der Mahleffekt im Dauerbetrieb verursachen. Er könnte wahrscheinlich vermieden werden, wenn das Sägemehl durch Papier (Zeitungspapier) ersetzt wird, da dieses zu einer gallertartigen Pulpa zergeht, die nicht durch die Netze (oder die Siebtrommel des Holländers) hindurchläuft.

Wir haben zum Vergleich den Entgoldungseffekt im Schwemmkanal unter tunlich gleichen Bedingungen mit Koksgrüss von 2 mm Korngrösse durchgeführt, einmal unter Rühren, das andere Mal ohne Rühren. Beim Koksgrüss tritt schon bald Adsorptionsättigung und dann sehr langsame Nachentgoldung ein. Es steht fest, dass Koks im Durchfluss gegenüber den Faserstoffen ganz erheblich unterlegen ist.

#### Adsorption an Bleisulfid.

Von *F. Haber* und *J. Jaenicke*<sup>1)</sup> ist ein elegantes Verfahren angegeben worden, um Gold aus höchster Verdünnung niederzuschlagen. Die Methode besteht darin, in dem zu analysierenden Meerwasser einen Niederschlag von Bleisulfid zu erzeugen, den die Autoren zwei Tage absitzen lassen und dann auf besondere Art der Kupellation unterwerfen. Es wird angegeben, dass in 2 Litern der Wasserprobe Lösungen von 100 mg Bleiacetat und vom anderthalbfachen Äquivalent Ammoniumsulfid einpipettiert werden. Dies gibt 0,045 g PbS auf 1 Liter Meerwasser. Die Autoren geben keinen Beleg für den quantitativen Niederschlag des Goldes. Sie scheinen anzunehmen, dass auch aus höchster Verdünnung der volle Edelmetallgehalt ohne

<sup>1)</sup> Z. angew. Ch. **147**, 156—170 (1925).

jeden Rest in den Bodenkörper gehen würde. Man kann dies aber nicht ohne Beweis hinnehmen. Wir haben daher geprüft, wie die Entgoldung von Lösungen von 3% Natriumchlorid mit wechselnden Mengen Gold(III)-chlorid bis herab zur Verdünnung 5 mg Au/m<sup>3</sup> durch Bleisulfid vor sich geht, wenn so verfahren wird: Sammeln des Bleisulfids auf aschenfreiem Filter, leicht trocknen, zusammenfalten, einwickeln in Bleifolie und abtreiben.

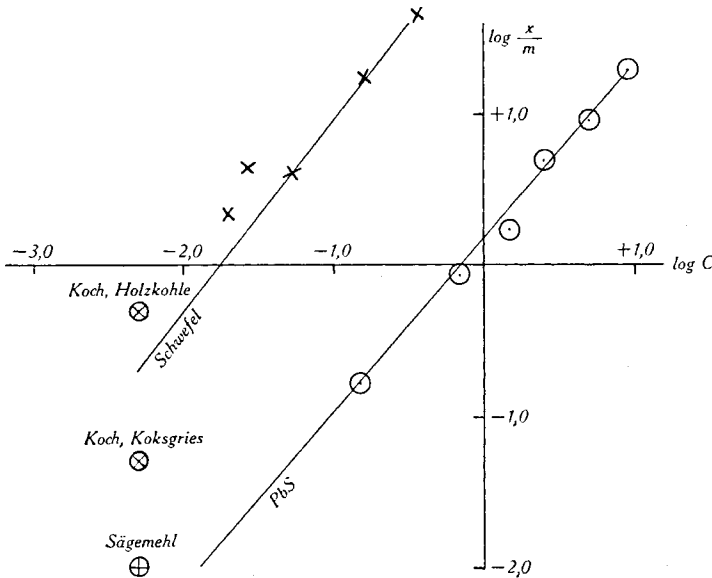


Fig. 5.

Die Gleichgewichtsisotherme ist auf Fig. 5 abgebildet. Die eingezeichneten Punkte 1—6 werden mit 200 cm<sup>3</sup> Lösung erhalten, der Punkt 7 (nicht gezeichnet) mit 10 Liter, enthaltend 0,055 mg Au. Zu 1—6 werden 10 cm<sup>3</sup> 0,2-n. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 15 cm<sup>3</sup> 0,2-n. NH<sub>4</sub>SH zugegeben, entsprechend 0,24 g PbS; zu 7 wird die 10-fache Menge, nämlich 2,4 g PbS, angewendet. Der Wägungsfehler fällt hier sehr stark ins Gewicht. Die übrigen Bestimmungspunkte liegen dicht auf der *Freundlich*-Isotherme. Intensive Rührung während ½ Stunde.

Auf Fig. 5 sind zum Vergleich noch drei Punkte für das Gleichgewicht mit 5 mg Au/m<sup>3</sup> eingetragen, für Sägemehl (*De Bie Luden*), für Koksgrües und Holzkohle (*Koch*).

Das Ergebnis ist, dass man, um 1 Liter Meerwasser mit einem angenommenen Gehalt von 0,005 mg Au zu 50% zu erschöpfen, mindestens 0,25 g PbS zusetzen muss. Der von *Haber-Jaenicke* angegebene Zusatz von 0,045 g PbS würde nur 10% des angenommenen Goldgehaltes herausholen.



Die Rechnung gilt unter der Voraussetzung, dass das Gold im Meerwasser als Ion  $[\text{AuCl}_4]'$  vorliegt. Nur derjenige Anteil, der am Plankton festsetzt, kann vorübergehend dort in reduzierter Form existieren. Der Rest muss wegen der Sauerstoff-Sättigung, wie früher ausgeführt, oxydiert, d. h. als Salz, echt gelöst sein. Aber auch Goldamikronen, wo solche örtlich und zeitlich vorübergehend vorkommen mögen, unterliegen den Adsorptionsgesetzen, und man kann sicher sein, dass ihre Adsorptionsfähigkeit von derjenigen der Goldionen nicht weit absteht. Das  $x/m$  wird in beiden Fällen von gleicher Grössenordnung sein. Dies kann aus der auch bei den tiefsten Konzentrationen erfolgenden Bildung von *Cassius*-Goldpurpur erschlossen werden.

Von den Wasserproben, die in Glasflaschen — zu einem Teil inwendig mit Bleisulfid-Spiegel versehen, zum andern Teil von diesem frei — versendet worden waren und nachmals im Laboratorium in Dahlem analysiert wurden, wird geschrieben: „Analysen-Methode wie bei *Haber-Jaenicke*“. Ob auf der Seereise durch den Atlantik an Bord die Bleisulfid-Methode in gleicher Weise angewendet und gehandhabt wurde, oder ob dort nach einer anderen, der Schwefelmethode, gearbeitet wurde, geht aus dem Text der Abhandlung in der Zeitschrift für angewandte Chemie nicht hervor. Stand die Bleisulfid-Methode stets in Anwendung, so sind alle Befunde von *Haber* dem Einwand ausgesetzt, dass sie den wahren Goldgehalt gar nicht liefern konnten, selbst wenn der Permutit-Effekt an der Glaswand nicht ins Spiel trat.

Bei ausgiebiger Dosierung würde sich die Bleisulfid-Methode durch ihre Einfachheit empfehlen; immerhin steht ein Niederschlag von Bleisulfid in seiner adsorptiven Kraft hinter gemahlener Holzkohle weit zurück.

#### Adsorption an Schwefel-Sol.

*Haber* teilt noch eine andere, von ihm erprobte, ebenfalls sehr elegante Methode der Meerwasser-Entgoldung mit, nach der, wie soeben erwähnt, vielleicht an Bord verfahren wurde. Wir erfahren<sup>1)</sup>, dass auf 1 m<sup>3</sup> Meerwasser 0,4—0,8 g Alkalipolysulfid zuzusetzen sei. Durch den Sauerstoff im Wasser wird Schwefel abgeschieden, also etwa 0,5 g S/m<sup>3</sup>. Die entstehende Trübung ist so gering, dass man sie von Auge nicht sehen kann. Trotzdem werde aus künstlichem Meerwasser, dem eine nicht genannte Spur Goldsalz zugesetzt wurde, nehmen wir an: 5 mg Au/m<sup>3</sup>, dieses quantitativ auf der Schwefeltrübe niedergeschlagen, demnach Konzentration am Adsorbat: 1 : 100. Dies würde in einer Operation eine Hebung der Goldkonzentration um 7 Zehnerpotenzen bedeuten (von  $5 \times 10^{-9}$  im Wasser auf  $5 \times 10^{-2}$  am Schwefel). Das ist zuviel verlangt. Die Abscheidung des Sols soll

<sup>1)</sup> Z. angew. Ch. **40**, 305 (1927).

durch Filtration durch Sand von 0,22 mm Korngrösse in 10 cm-Schicht erreicht werden. Aus dem Sandfilter soll das Kolloid durch Rückspülung gewonnen werden. Es ist klar, dass es dann ein Leichtes sein würde, das adsorbierte Gold z. B. durch Verbrennen des Schwefels in Substanz zu isolieren.

Es schien geboten, die wirkliche Leistungsfähigkeit des Verfahrens durch Aufnahme der Adsorptionsisotherme zu prüfen.

Das Schwefelsol wurde hergestellt, indem zu 1 Liter 3-proz. Natriumchloridlösung — bei der höchsten Verdünnung, zu 10 Litern — mit wechselndem Gehalt an Gold(III)-chlorid eine abgemessene Menge alkoholischer Schwefellösung, nämlich 0,0155 g S, zugetropft wurde (= 15,5 g S/m<sup>3</sup>). Man bekommt nach 5 Minuten eine weisse Schwefelmilch, welche 1 Stunde stehen bleibt. Rühren ist hier nicht nötig. Hierauf wird mit einigen Tropfen von gesättigtem Aluminiumsulfat die Flockung eingeleitet, wobei man allerdings vielleicht einen gewissen Adsorptionsrückgang in Kauf nehmen muss<sup>1)</sup>. Nach 2 Stunden wird das Adsorbat vorsichtig auf aschefreiem Filter abgenutscht, das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag am Platindraht verklumpt und die goldhaltige Asche auf einer Probierbleifolie von 1 g gesammelt. Nach Zusammenfalten wird kupelliert. Die Flotte kann, wie sonst, mit der Holzkohlenmethode analysiert werden. Man gewinnt den Vorteil, durch die korrespondierende Bestimmung des Goldes in der Flotte und im Bodenkörper eine Bilanz zu ziehen, deren Stimmen auf die Einwaage einen Schluss auf die Korrektheit der analytischen Bestimmungen zu ziehen gestattet.

Beispiel: 1 Liter 3-proz. Natriumchloridlösung, mit 0,1 mg Au versetzt, mit 0,018 g S  
 Gefunden: an Schwefel: 0,081 mg Au  
           in der Flotte: 0,017 mg Au  
           zusammen: 0,098 Au; Verlust: 0,002 mg Au.

Das Ergebnis ist die Schwefelsolkurve, die zusammen mit der Bleisulfidkurve auf Fig. 5 zu sehen ist.

Die auf Fig. 5 für das Adsorptionsgleichgewicht mit der Flotte von 5 mg Au/m<sup>3</sup> eingezeichneten Punkte für Holzkohlenpulver und Koksgrüss nach *Koch* gestattet den Vergleich der Adsorptionskraft des Schwefelsols mit diesen Kohlesorten. Man erkennt, dass das Schwefelsol recht wirksam ist, immerhin hinter der Holzkohle zurückbleibt.

Für die Flotte mit 5 mg Au/m<sup>3</sup> ist  $x/m = 0,2$  oder: 2 mg Au/10 000 mg S; d. h. an 0,5 g S haften 0,1 mg Au. Dies würde heissen: Die von *Haber* genommene Menge von etwa 0,5 g S, die zu 1 m<sup>3</sup> Meerwasser des angenommenen Gehaltes zugesetzt wird, vermag nur  $\frac{1}{50}$  der im m<sup>3</sup> vorhandenen Menge Au zu binden.

Wir finden also eine ähnlich unvollständige Entgoldung durch 0,5 g S/m<sup>3</sup>, wie durch 0,045 g PbS/Liter nach Vorschlag *Haber*. Wenn

<sup>1)</sup> *H. Freundlich*, Kapillarchemie, 2. Aufl., Akad. Verlagsges. Lpz. 1922, S. 622.

man eine annähernd quantitative Entgoldung mit Schwefelsohl bewirken will, muss man den Schwefelzusatz so bemessen, dass  $x/m = 0,01$  wird, also 1 mg Au/100000 mg S. Das heisst, statt 0,5 g S/m<sup>3</sup> müsste man mindestens 25 g S/m<sup>3</sup> nehmen. Dies gilt, wenn das Gold als komplexes [AuCl<sub>4</sub>]' vorliegt. Dass es wesentlich auch für Goldamikronen gelten wird, ist im vorigen Abschnitt begründet worden. Wenn in den Bordanalysen *Haber's* die Schwefelmethode gebraucht wurde in der Weise, wie in der Abhandlung angegeben, so konnte auch diese Methode den wahren Goldgehalt der Wasserproben nicht liefern, sondern nur einen um Grössenordnungen zu kleinen Gehalt.

An den vorstehenden Untersuchungen waren beteiligt die Diplomanden: *J. C. Ulrich, F. Molnar, H. De Bie Luden, W. Stark, R. Schwyter, W. Angst, A. Fasciati, H. Mahler, C. Richter, S. Sack, J. Führer*. Allen Mitarbeitern statte ich meinen Dank ab.

### Versuche an Wasserproben aus dem Mittelmeer.

Nach den mitgeteilten allgemeinen Erwägungen wird das Mittelmeer kaum zu den an Goldgehalt bevorzugten Regionen gehören. Allein wir sind fürs erste auf dessen Küsten angewiesen. Über Goldspuren im Mittelmeer kann man der Literatur nur eine Angabe von *P. de Wilde*<sup>1)</sup> entnehmen, wonach in den Mutterlaugen der Saline de Rassuen (bei Marseille) ein positiver Nachweis von Goldspuren gelungen sei. Mutterlaugen von Salinen sind dafür nicht etwa günstig; denn der vorausgegangene Absatz von Kalksalzen und sonstiger Trübe kann entgoldend gewirkt haben. In zweiter Linie haben wir die Befunde von *H. Koch*<sup>2)</sup>, wonach in Wasserproben von Monte Carlo und von Lussingrande etwa 2 mg Au/m<sup>3</sup> oder nach Anbringung einer Korrektur für Verdampfungsverlust etwa 3 mg Au/m<sup>3</sup> sich haben bestimmen lassen. Die Wasserproben waren in Glasflaschen versandt worden; die Ergebnisse unterliegen sonach dem Einwand, dass wegen Permutitwirkung zu wenig gefunden wurde. Es ist notwendig, mit frischem Wasser an Ort und Stelle Bestimmungen auszuführen. Solche liegen auch vor; da sie nicht publiziert sind, will ich sie hier anführen.

1. Dr. *Oskar Schmidt*, früher Direktor der Akku.-Fabrik Oerlikon, hat im Jahre 1908 Wasser von Pegli bei Genua durch Röhren filtriert (Durchsatzgeschwindigkeit 5 Liter/Stunde), die mit Zinkspänen gefüllt waren, bedeckt mit Bleischwamm. Nach der Behandlung wurden die Späne mit dem Bleischwamm, von dem übrigens ein Teil weggeschwemmt worden war, während andererseits Kalksalze und organische Substanz sich auf den Spänen niedergeschlagen hatten, der Kupellation unterworfen. Es wurde z. B. gefunden: Nach Filtration von 550 Liter Wasser über 7 g Späne: 0,6 mg Au und 1,1 mg Ag. Dies bedeutet eine Ausbeute von 1,1 mg Au/m<sup>3</sup> und eine Anreicherung am Fangkörper von 1 : 11700. — Bei Anwendung von viel Bleischwamm

<sup>1)</sup> *P. de Wilde*, Sur l'or contenu dans l'eau de la mer. Arch. Gen. [6] **19**, 559 (1905).

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 16.

liessen sich dem mir vorliegenden Originalbericht zufolge dem Meerwasser bis zu  $4 \text{ mg Au/m}^3$  entziehen. Bei Kontrollversuchen mit bekannten Mengen zugesetzten Goldsalzes wurde festgestellt, dass unter den Versuchsumständen etwa die Hälfte des Goldsalzes durch den Fangkörper herausgeholt wurde, so dass der letztere Befund auf 6 bis  $8 \text{ mg Au/m}^3$  im untersuchten Meerwasser hindeuten könnte.

2. Ingenieur Dr. *Eugen Robert Müller* (†) hat im Jahre 1914 Wasserproben von Nervi bei Genua durch Glasröhren filtriert, die mit Koks von 1 mm Korngrösse (gesiebt und geschlämmt, einheitliche Korngrösse, ohne Staub) beschickt waren. Es ergab sich z. B.: 1400 Liter Meerwasser, am felsigen Strande geschöpft, ohne Vorfiltration filtriert über 280 g Koks, Filterhöhe 30 cm, Filtrationsgeschwindigkeit 1 mm/Sek., Berührungszeit 5 Minuten, Koks getrocknet, vom Bureau du contrôle fédéral in La Chaux-de-Fonds analysiert, Kupellation mit 100 g Koks vorgenommen. Befund:  $0,4 \text{ mg Au} + 1,6 \text{ mg Ag}$ , woraus sich berechnet: Ausbeute von  $0,8 \text{ mg Au/m}^3$ . Konzentration am Fangkörper: 1 : 250 000.

Wir wissen heute, dass die Berührungszeit von 5 Minuten zur quantitativen Erschöpfung des Meerwassers längst nicht hinreicht.

3. Dr. *Oskar Nagel* (†) hat in den Jahren 1916—1917 auf der Insel Lussingrande in Dalmatien ausgedehnte Versuche mit Koksgrüss gemacht, auf die schon oben Bezug genommen wurde. Man liess die Koksproben in verschiedenen Goldprobieranstalten analysieren. Es wurden gefunden in 100 g Koks:  $0\text{—}0,5 \text{ mg Au}$ , ohne systematischen Zusammenhang mit der Art und Dauer der Behandlung. Brieflich (vom 4. VI. 1917) wurde uns von Herrn *Savoie*, Direktor des Eidg. Amtes für Gold- und Silberwaren, Bern, mitgeteilt: wenn in unseren Koksproben ein geringfügiger Gehalt an Gold und Silber konstatiert worden sei, „so handelt es sich um Gold und Silber, welches nicht ursprünglich in dem Koks enthalten war, sondern nachträglich mit dem für die Behandlung dem Material zugesetzten Bleioxyd dazu gekommen ist“. Eine doch wohl allzu harte Beurteilung. Sollten 25 g Bleioxyd  $0,1 \text{ mg Au}$  enthalten, so wäre ein Goldkorn von  $0,1 \text{ mg}$  im Leerversuch durch Wägung ebenso leicht bestimmbar, wie ein Goldkorn von  $0,1 \text{ mg}$  aus 25 g Koks im Hauptversuch. Bevor das Gegenteil bewiesen wird, zählt der positive Versuch vor dem negativen.

Zumindest sprechen die Befunde in Lussingrande für positiven Goldnachweis in der Adria in Höhe von ganzen  $\text{mg/m}^3$ ; der Grössenordnung nach übereinstimmend mit den Erfahrungen bei Genua.

4. Dr. *J. Richard*, Direktor des Institut océanographique de Monaco, hatte (1942) die Liebenswürdigkeit, auf dem Forschungsschiff des Institutes in der Entfernung von 2485 m vom Museum Wasser für uns zu schöpfen. Die Wasserproben wurden durch ein Netz von feiner Gaze aus mercerisierter Baumwolle zur Zurückhal-

tung des Planktons in Glasflaschen von 10 Liter eingefüllt. Die Proben wurden sogleich mit 10 g fein gemahlener Buchenholzkohle versetzt und in passenden Zeitabständen mehrmals umgeschwenkt. Hierauf wurde die Holzkohle abfiltriert und dem Laboratorium für physikalische Chemie an der E.T.H. in Zürich eingesandt. Hier wurden die Muster nach dem Verfahren untersucht, das im Abschnitt „Analyse“ genau beschrieben ist. Gegen Erwartung verlief die Prüfung negativ. Vielleicht, dass das Meergold zufällig am Plankton festgehalten und bei der Vorfiltration mit diesem zurückgehalten worden war. Auch ist erst seither erkannt worden, dass Umschwenken zur Totalentgoldung von Meerwasser durch Holzkohlenpulver nicht genügt, dass vielmehr mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde stark gerührt werden muss. Der Versuch kann daher nicht als abschliessend gewertet werden. Er zeigt nur, dass der Ausfall der Bestimmungen von sehr genauer Einhaltung bestimmter Massnahmen abhängt. Auch scheint wirklich mit der variablen Beschaffenheit des Meerwassers sein Goldgehalt grossen örtlichen und zeitlichen Schwankungen zu unterliegen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

#### Grundmasse einer Entgoldungsanlage.

Im Abschnitt „Adsorption an Sägemehl bei stetiger Durchströmung“ ist gezeigt worden, dass aus Salzwasser mit  $5 \text{ mg Au/m}^3$  im Schwemmkanal, der mit Sägemehl beschickt ist, bei Berührungszeit von 1 Stunde, experimentell zu erreichen ist:

Ausbeute:  $3,3 \text{ mg Au/m}^3$ . — Konzentrat: 1 Au auf 2000 Sägemehl.

Beschickung: 3 g Sägemehl auf 3 Liter Wasser im Kanal mit den Abmessungen: 3 cm Tiefe, 10 cm Breite, 100 cm Länge.

Bodenfläche im Kanal:  $1000 \text{ cm}^2$ .

Wir wollen berechnen: Bodenfläche und Wasserbedarf zur Tagesproduktion (= 24 Stunden) von  $2,4 \text{ kg Au}$ . Angenommen, die Wassertiefe im Kanal wird eingestellt auf 30 cm, so findet man:

Im Kanal auf der Bodenfläche von  $1000 \text{ cm}^2$  30 g Sägemehl und 30 Liter Wasser. Durchfluss in 24 Stunden: 720 Liter, daraus gewonnen  $2,4 \text{ mg Au}$ , haftend an 30 g des Fangkörpers. Für die Tagesproduktion von  $2,4 \text{ kg Au}$  stehen im Betrieb: 30 Tonnen Sägemehl. Bodenfläche im Kanal:  $100000 \text{ m}^2$ . Wasserdurchfluss in 24 Stunden:  $720000 \text{ m}^3$ . Danach sekundliche Wasserförderung:  $8,4 \text{ m}^3/\text{Sek}$ . Die Arbeitsperiode beträgt

$$\frac{15 \text{ kg Au}}{2,4 \text{ kg Au}} = 6,25 \text{ Tage}$$

Danach wird der Fangkörper erneuert. Beladung: 1 Au auf 2000 Sägemehl

Ungerechnet auf Tagesproduktion von  $24 \text{ kg Au}$ , erfolgen die Masse:

Sekundliche Wasserförderung:  $84 \text{ m}^3/\text{Sek}$ . Kanalbodenfläche:  $1 \text{ km}^2$ . Im Betrieb: 300 Tonnen Sägemehl. Jahresproduktion  $24 \times 360 = 9100 \text{ kg Au}$ , Wert 32 Millionen Goldfranken. Aufwand an Sägemehl:  $\frac{360}{6,25} \times 300 = 17300 \text{ Tonnen Sägemehl/Jahr}$ .

Erschreckend ist der Bedarf von  $1 \text{ km}^2$  Kanalbodenfläche. Macht man Rinnen, zementiert, mit Ziegeln oder Latten bekleidet, von 50 cm

Tiefe, 50 cm Breite, 1000 cm Länge, so sind deren 200 000 neben und hintereinander anzulegen. Rechnen wir grössenordnungsmässig für den laufenden Meter 10 Goldfranken, so würde die Baute 2 Millionen kosten. Dazu kommen vielleicht gleich grosse Kosten für Ausstattung mit Schaufelrädern, Siebtrommeln usw. Das Rinnensystem wird täglich durchflossen von 7,2 Millionen m<sup>3</sup> Meerwasser, die man in möglichst weiter Entfernung von der Schöpfstelle dem Strande wieder zuführen muss. Pumptanlagen mit einer Förderung von 84 m<sup>3</sup>/Sek. sind nicht unerhört. In Codivora, 50 km östlich Ferrara, im Po-Delta, befindet sich zur Entwässerung von Sumpfland eine Pumpanlage, die 70 m<sup>3</sup>/Sek. fördert. Gebr. *Sulzer*-Winterthur erstellten für Ägypten eine Pumpanlage (Pumphöhe 3 m) für die Leistung 100 m<sup>3</sup>/Sek. Die Anlage kostete 4,5 Millionen Goldfranken. Für den Kraftbedarf sind jährlich vielleicht 3 Millionen anzusetzen. Der Kraftbedarf kann zu einem erheblichen Teil durch die Verbrennung des Jahresbedarfs an Sägemehl von 17300 Tonnen gedeckt werden. Beim Preis von Fr. 100 für 1 Tonne Sägemehl entsteht ein Aufwand von 1,73 Millionen Franken für Sägemehl. Für die Aufarbeitung der goldhaltigen Asche von jährlich vielleicht 300 Tonnen ist zu rechnen 3,6 Fr./Tonne<sup>1)</sup>, also etwa 1000 Franken, was nicht ins Gewicht fällt.

Die wichtigsten Posten sind: Kraftbedarf, Sägemehl und Anlagekosten. Rechnen wir für die beiden ersten Posten zusammen 5 Millionen Goldfranken, so kommen wir auf 7 Millionen Goldfranken Ausgaben, denen 32 Millionen Goldfranken Einnahmen gegenüberstehen.

Der Spielraum für die Wirtschaftlichkeit der Meerwasser-Entgoldung ist sonach recht weit; naturgemäss steigt der Ertrag proportional mit dem Ausbringen an Gold auf den m<sup>3</sup> behandelten Meerwassers und mit der zu erzielenden Anreicherung am Fangkörper.

#### Literatur über Meerwasser-Entgoldung seit 1927.

Bemerkenswert, wenn auch kein Fortschritt, sind die folgenden Veröffentlichungen.

1. *G. Claude*, C. r. **202**, I, 1885 (1936), hat nach Angaben von *A. Glazunow* (8. Congrès de chimie industrielle, juillet 1928) auf einem Dampfer, der den Dienst an der pazifischen Küste von Nord-Amerika versah, einen Schacht von 20 cm Durchmesser und 60 cm Höhe aufgestellt, der mit 25 kg Pyritbrocken in Haselnussgrösse gefüllt war. Durch den Zylinder wurde mit der Geschwindigkeit von 1 m<sup>3</sup>/Sek. als Abzweigung vom Kondenswasser-Kreislauf des Dampfers insgesamt 168 m<sup>3</sup> Meerwasser durchlaufen gelassen. Resultat negativ.

Die nussgrossen Stücke Pyrit mögen für die Filtration zweckmässig sein, aber nicht für die Adsorption. Goldamikronen mögen ausgeschwemmt worden sein. Wenn nicht Zu- und Ablauf durch eine Analysenmethode, die man genau kennt, kontrolliert wird, so heisst der Versuch nur, dass die Anordnung so nicht geht, aber nicht, dass das Meerwasser an Edelmetall leer war.

---

<sup>1)</sup> 3 Mark pro Tonne Erz nach *Schnabel*, Handb. der Metallhüttenkunde. 2. Aufl., Band 1, S. 1117 (1901).

2. *A. Gourevitch*, *Chim. et Ind.* **29**, 284 (1933), stützt sich auf *Glazunow*, der an der bretonischen Küste 1 mg Au/m<sup>3</sup> gefunden zu haben angibt. *Gourevitch* bedient sich zur Entgoldung irgendwelcher Baumwolltücher, die mit Tannin und Zinn(II)-chlorid gebeizt worden waren, hängt dieselben in mit Goldchlorid zur Konzentration 5—100 mg Au/m<sup>3</sup> versetztes Salzwasser und erkennt deren ausgezeichnete Eignung zur quantitativen Entgoldung. Der Versuch, diesen Effekt durch Einhängen von solchen Lappen in das Meerwasser an der Küste von Porspodère (près l'île d'Ouessan, Bretagne) zu bestätigen, schlägt fehl wegen Zerstörung der Lappen.

Der Gedanke, Faserstoffe zu benutzen, war richtig, die Beladung mit Zinn(II)-chlorid — vermutlich, um den *Cassius*-Goldpurpur auf der Faser zu erzeugen — zweifellos entbehrlich.

3. *C. Parker* und *J. Hard*, A. P. 2042121 vom 4. VIII 1934, ausgegeben 25. V. 1936, Referat C. 1937 I, 1008, schlägt vor, das Meergold durch 0,5 kg Nickelpulver auf die Tonne Meerwasser niederzuschlagen.

Technologisch offenbar zwecklos, weil zu teuer.

4. *Colin G. Fink*, *Chim. et Ind.* **35**, 1030 (1936), behandelt wässrige Lösungen mit Gold in äusserster Verdünnung mit rotierenden Kathoden. Er beobachtet gute entgoldende Wirkung, sieht aber davon ab, sein Verfahren an Meerwasser zu prüfen, da die Stromkosten zu hoch kommen würden.

5. *Michele Palieri*, C. 1940 II, 3102 und *S. M. Jassjukewitch*, C. 1938 II, 756 und 1940 I, 932, machen Mitteilungen über die Adsorptionskraft aktiver Kohle auf AuCl<sub>3</sub>.

6. *Wm. E. Caldwell*, *J. chem. Educ.* **15**, 507 (1938); *H. Wattenberg*, *Z. anorg. Ch.* **236**, 351 (1938) bestätigen nach *Haber's* Methoden dessen Bestimmungen.

## Anhang.

Die Adsorptionsisothermen von Kupfersulfat an Sulfitecellulose und von Silbernitrat an Buchenholzkohle.

Es schien uns geboten, zum Vergleich mit den Isothermen für Natriumtetrachloroaurat das adsorptive Verhalten von Kupfersulfat und Silbernitrat aufzunehmen.

In der Papierindustrie dient die Adsorption von Cu<sup>++</sup>, besser von [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>++</sup>, aus ammoniakalischer Kupfersalzlösung nach *Schwalbe*<sup>1)</sup> zur Charakterisierung der Carboxylgruppen in vorgebleichter Cellulose. Material von der Papierfabrik Giesshübel, siehe weiter oben, haben wir mit Kupfersulfatlösungen behandelt und die Flotten, nachdem sie mit starkem Ammoniak versetzt waren, kolorimetrisch gemessen. Das Ergebnis der Prüfung ist auf Fig. 6 graphisch wiedergegeben.

Zum Vergleich enthält Fig. 6 einige Punkte der Goldchlorid-Isotherme. Man sieht, dass die Affinität zum Kupferion um Grössenordnungen schwächer ist.

Fig. 6 enthält noch eine Isotherme für die Adsorption von Silbernitrat an gepulverter Buchenholzkohle. Zum Vergleich ist ein *Kochscher* Gold-Adsorptionspunkt eingetragen. Die Flotte wird mit Rhodanion nach *Volhard* titriert. Fasermaterialien kann man wegen ihres

<sup>1)</sup> Siehe *K. H. Meyer*, Die hochpolymeren Verbindungen. Akad. Verlagsges. 1940, S. 217.

Chlorion-Gehaltes nicht verwenden. Man sieht, dass, wie wohl zu erwarten war, Silbersalz schwächer adsorbiert wird als Goldsalz. Den Silbergehalt des Meerwassers, der nach oben hin durch die Löslichkeit

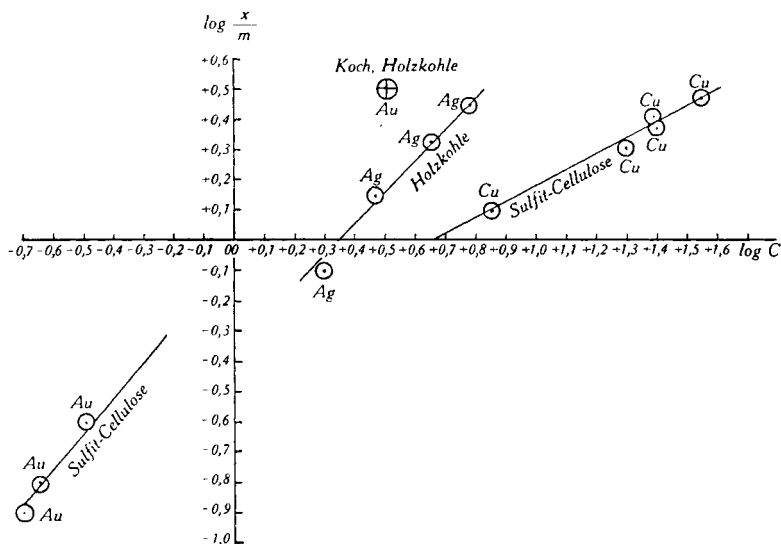


Fig. 6.

des Silberchlorides begrenzt ist, wird man mit der Holzkohlenmethode nicht quantitativ erfassen können. Man ist hier auf Analysen angewiesen, wie sie von *Malaguti* und *Du Rocher*<sup>1)</sup> — Eindampfen, Fällern mit Schwefelwasserstoff und Kupellieren — versucht worden sind.

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule. 4. August 1942.

**130. Zur allgemeinen Chemie der Kolloid-Kolloid-Reaktionen. IX.**  
**Reinste hydrophobe Kolloide und Proteine, ihr Schutzmechanismus**  
von **Wolfgang Pauli** und **Paul Dessauer**.

(1. IX. 42.)

I.

Der Ausbau der Reinigungsverfahren für die hydrophilen und insbesondere die weit empfindlicheren hydrophoben Kolloide und deren elektrochemisch-konstitutive Kennzeichnung bildete den Weg zu einer einwandfreien Analyse ihrer Wechselwirkungen, wie sie nun

<sup>1)</sup> Ann. chim. [3] **28**, 136 (1850); *M. Field*, C. r. **49**, 463 (1859).