

Die Reduction des Goldchlorids durch Holzkohle.

Von

Adolph Görz,

Chem. metall. Laboratorium in Berlin C.

Für die Gewinnung des Goldes in kiesigen Erzen werden nasse Methoden immer mehr die Amalgamations-Verfahren verdrängen. Unter den Verfahren, welche die Gold-Extraction durch Anwendung künstlicher Lösungsmittel bewirken, erscheint mir der Plattner'sche Chlorirungs-Process berufen eine hervorragende Rolle zu spielen. Wenn dieser Process bisher häufig befriedigende Resultate nicht erzielen liess, so dürfte dies vielleicht mit dadurch veranlasst sein, dass man nicht genügend berücksichtigte, dass die spezielle Beschaffenheit des jeweiligen Erzes Abänderungen des ursprünglichen Verfahrens erfordert, welche durch vorherige Versuche in kleinerem Maassstabe sorgfältig festzustellen sind. In jüngster Zeit erst sind Neuerungen vorgeschlagen und in Anwendung, welche die Ausbildung und Anpassung des Verfahrens für bestimmte Erze bezwecken.

In allen seinen Operationen verlangt der Plattner'sche Process eine stetige aufmerksame Überwachung und so gehört auch die Fällung des Goldes aus der Chlorlauge zu denjenigen Arbeiten, welchen grosse Sorgfalt zuzuwenden ist. Diese Lauge entsteht bekanntlich durch Aussüssen mit Wasser des mit Chlor gesättigten Erzes oder Röstproducts. Durch die Einwirkung des Chlorgases in lösliche Verbindungen übergeführt, gehen ausser dem Goldchlorid u. A. Eisen, Kupfer, Blei, Zink, Thonerde, Kalk, Magnesia, falls solche, wie häufig in dem gerösteten Erz enthalten, als Chloride oder Sulfate in die Lauge. Bei der Entgoldung von Abbränden, welche durch Rösten arsenhaltiger Erze entstanden sind und welche fast stets, selbst bei sorgfältigster Röstung, noch geringe Mengen Arsen enthalten, gelangt der grössere Theil des Arsen-Restgehaltes, an Eisen gebunden, in die Chlorlauge. Dieses arsensaure Eisen ist löslich in Chlorwasser, jedoch unlöslich in Wasser und gelangte deshalb bei starker Verdünnung der Lauge als vo-

luminöser weisser Niederschlag zur Ausfällung.

Zur Abscheidung des Goldes in den Chlorlaugen wird angewandt die Reduction durch Eisenvitriol, die Fällung mit Schwefelwasserstoff und in neuerer Zeit die Reduction mittels Holzkohlenpulver.

Das mit Ferrosulfat ausgeschiedene feine Gold bleibt, ehe es zum Absetzen gelangt, lange in der Lauge suspendirt und es können Goldtheilchen, welche als schwimmendes Gold an der Oberfläche der Flüssigkeit verbleiben, der Gewinnung verloren gehen. Ist die Chlorlauge kalkhaltig, so scheidet sich bei Eisenvitriol-Zusatz neben dem Golde ein voluminöser Gyps-Niederschlag aus und schliesslich soll dieses Fällverfahren ein unvollständiges sein, wenn die Lösung Chlor, Brom, Hypochlorite von Kalk, Magnesia, Natron oder Salpetersäure enthält. Die Ausfällung des Goldes durch Schwefelwasserstoff wird immer eine lästige, kostspielige Arbeit sein und erscheint besonders dann unzweckmässig, wenn, wie bei der Entgoldung von Arsenkies-Abbränden, die Lauge arsenhaltig ist. Diese beiden Methoden haben aus den angeführten Gründen Schwierigkeiten und Verlustquellen und man ist deshalb, zunächst in den Vereinigten Staaten, dem Vorschlage von Wm. M. Davis gefolgt, das Goldchlorid der Chlorlauge durch Holzkohle zu reduciren. Diese Methode ist mit sehr geringen Kosten durchführbar, liefert den Goldniederschlag in einer Form, welche leicht und ohne Verlust auf Metall verschmelzbar ist und sie erzeugt ein sehr reines Gold. Enthält die Lösung noch andere Metalle, z. B. Kupfer, so lassen sich solche nach der Entgoldung gewinnen.

Nach Th. Eggleston (Engineering 43 No. 1116) wird die Fällung wie folgt ausgeführt: Die gepulverte Holzkohle wird auf ein Quarzfilter gebracht, welches letzteres den Boden eines Fasses bedeckt; zur Entgoldung lässt man die Lauge nach einander durch zwei dieser Fässer derart laufen, dass stündlich etwa 100 l filtriren. Um 19¼ Th. Gold niederzuschlagen, sollen 240 Th. Holzkohle, d. i. die zwölf-fache Menge erforderlich sein und die Kosten sollen sich für Arbeit und Material bei einem Filter auf 22 Pf. für 1 t belaufen. (Eng. Min. J. 35 No. 15.)

Um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen die vollständige Reduction des Goldchlorids durch Holzkohle am raschesten erfolgt, habe ich nachstehend aufgeführte Versuche unternommen.

1) Stark verdünnte Lösungen, welche je 0,0266 g Gold enthielten, wurden allmählich durch ein Filter mit 1 g Holzkohlenpulver filtrirt; es wurden reducirt

Versuch I = 0,0057 g Gold

II = 0,0051 g „ oder durchschnittlich 20 Proc.

2) In wässrige Lösungen von 200 cc mit 0,106 g Gold als Chlorid wurden je 1 g gepulverte Holzkohle gegeben und diese Lösungen unter zeitweiligem Umrühren längere Zeit hindurch bei gewöhnlicher Temperatur belassen. Die Resultate waren die Folgenden:

Zeiten der Einwirkung in Stunden:	2	15	40	55	130	140	175	200
	Gewicht des reducirten Goldes in g							
III =	0,0167	—	—	—	—	—	—	0,0837
IV =	—	0,0323	—	0,0756	—	0,0946	—	—
V =	—	—	0,0549	—	0,0725	—	0,0876	—

Zur Bestimmung der reducirten Goldmenge nach bestimmter Zeit wurde die Holzkohle abfiltrirt und zum Filtrat 1 g frischer Holzkohle zugesetzt. Die Gewichtszahlen entsprechen der Gesamtmenge des nach den genannten Stunden abgeschiedenen Metalls.

3) Die Zersetzung wurde auf dem Wasserbade bei einer Durchschnitts-Temperatur der Lösung von 67° vorgenommen. Goldgehalt und Holzkohlenmenge wie bei 2). Bei 4 derart angestellten Versuchen war die Lösung nach 5 Stunden vollständig entgolde und reagirte stark sauer.

4) Bei 3 weiteren Versuchen wurden dieselben Gold- und Holzkohlenmengen wie bei 2) verwandt; jedoch zum Sieden erhitzt. Nach 1 bis 1½ Stunden war das Goldchlorid vollständig reducirt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass bei Einwirkung von Holzkohle auf Goldchlorid in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa 50 Proc. des Metallgehaltes ziemlich rasch gewonnen werden, die Reduction der Restmengen jedoch nur langsam erfolgt, und dass selbst bei achttägiger Einwirkung die Lösung nicht vollständig zu entgolden war. Dagegen verläuft die Reaction in der Siedehitze rasch und die Zersetzung ist eine vollständige. Ein Zusatz von Salzen, wie sie die Chlorlauge im Grossbetriebe aufweisen kann, beeinträchtigt die Vollständigkeit und Raschheit der Reduction

in keiner Weise. Bei Anwendung von 0,75 und 0,5 g Holzkohle zur Zersetzung von Goldchlorid mit 0,1 g Gold wurde die Beendigung der Reduction ganz erheblich verzögert.

Die Abscheidung des Metalls erfolgte stets derart, dass das Gold gröbere Holzkohlentheile in einer dünnen Schicht überzog und ich habe nicht beobachtet, dass sich Metalltheilchen an den Wandungen oder am Boden des Zersetzungsgefäßes ansetzen oder dass sie, wie bei der Ferrosulfat-Reduction frei an der Oberfläche oder in der Flüssigkeit suspendirt erscheinen. Die Holzkohlenfällung schliesst im Grossbetriebe deshalb Verluste aus, welche kaum zu vermeiden sind bei Anwendung des Fällverfahrens mit Eisenvitriol.

Über die Wirkungsweise der Holzkohle

auf Goldchlorid und die chemischen Reactionen, welche während dieses Reductionsprocesses verlaufen, sind meines Wissens bisher nur von George A. König (Pennsylvanien) und Wm. M. Davis Untersuchungen angestellt. Ersterer versuchte festzustellen (Bergh. Zg. 1882 S. 412), ob die Reduction erfolge durch die alkalischen Carbonate der Aschenbestandtheile, durch in der Holzkohle enthaltene condensirte Gase, durch katalytische Erscheinungen oder endlich durch Oxydation des Kohlenstoff und er gelangte zu dem Resultat: es scheine eine gleichlaufende physikalische und chemische Wirkung aufzutreten: erstere abhängig von der Oberflächen- und Capillarbeschaffenheit der Kohle. Davis (vgl. J. Frankl. 113 S. *377) ist der Ansicht, dass die Kohle auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt werde und freiwerdender Wasserstoff mit dem Chlor des Goldchlorids sich verbinde, dass also lediglich durch chemische Wirkung das Gold gefällt werde.

Ich habe in dieser Richtung einige vorläufige Versuche unternommen, die in der nachstehend beschriebenen Weise ausgeführt wurden. Die Zersetzung wurde in einem Kochkolben bewirkt; die sich bildenden Gase durchstrichen nach sorgfältiger Trocknung einen Kohlensäure-Absorptionsapparat und wurden alsdann über glühendes Kupferoxyd geführt: Von den durch die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, Kohlen-

oxyd und Wasserstoff erzeugten Oxydations-Producten wurde zunächst Wasser, dann Kohlensäure absorbt. Die Versuche ergaben:

Versuch No.	Menge des reducierten Goldes in g	Angewandte Holzkohlenmenge (getr. b. 110°) in g	Chlor-Menge des Filtrats in g	Dauer der Reaction Stunden	Kohlensäure g	Wasser aus $H + C_n H_n$ g	Kohlensäure aus $C_n H_n + CO$ g
I	0,0817	0,7365	n. best.	1,00	0,0069	0,0103	0,0028*)
II	0,1001	1,3976	0,0511	1,25	0,0073	0,0099	0,0024*)
III	0,0813	1,3768	n. best.	1,15	0,0060	0,0053	—
IV	0,1034	1,0220	0,0558	2,20	0,0049	0,0046	—
V	—	2,8292	0,4987	1,25	0,0043	0,0074	0,0010*)
VI	0,1825	2,6665	0,0956	1,15	0,0088	0,0087	—

Zu diesen Zahlen ist zu bemerken: bei den Versuchen I bis III wurde grobe, bei IV bis VI feine Holzkohle verwandt; zu I und II rohe Holzkohle, zu III und IV Holzkohle, welche vorher mit salzsäurehaltigem Wasser, zu IV solche, welche mit verdünnter Salzsäure ausgekocht war. Die zu Versuch V benutzte Holzkohle wurde nach sorgfältigem Auswaschen zu Versuch VI angewandt. Bei Versuch V wurde Holzkohle ohne Goldchlorid mit 300 cc Wasser und 2 cc Salzsäure (1,12 sp. G.) 1 Stunde hindurch in der Siedehitze behandelt; bei den anderen Versuchen betrug ebenso die Flüssigkeitsmenge etwa 300 cc. Die feingepulverte Holzkohle V wurde vor und nach dem Versuche, nach Trocknung bei 110°, gewogen und es ergab sich ein Verlust von 0,0115 g entspr. 0,40 Proc.

Soweit diese vorläufigen Versuche — und es können nur III, IV und VI zur Beurtheilung herangezogen werden — sichere Schlüsse zulassen, scheint die Reduction des Goldchlorids nur durch chemische Wirkung zu erfolgen und es dürften neben Gold als Endproducte sich bilden: Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Salzsäure.

Die Stärkebestimmung in den Getreidekörnern.

Von

Dr. Monheim.

Bei Gelegenheit einer grösseren Anzahl von Stärkebestimmungen in Getreidekörnern bot sich Veranlassung, die verschiedentlich angegebenen Methoden, namentlich die in letzter Zeit veröffentlichten, in einer eingehenden Untersuchung auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Es musste von vornherein davon

*) Die geringen Gewichtsmengen sind nur als qualitativer Nachweis aufzufassen.

abgesehen werden, die Stärke in den Körnern durch directe Inversion mit Salzsäure in Zucker überzuführen, nachdem von Märker und Delbrück (Märker: Handb. d. Spiritusfabr. 4. Aufl. S. 93) die Umbildung der Cellulose in Zucker dabei festgestellt worden war; eine zur Bestätigung angestellte Analyse ergab bei der directen Inversion von Weizen einen um etwa 3,5 Proc. höheren Stärkegehalt, als man bei dem bewährten Lintner'schen Verfahren erhielt (Beleganalyse No. I 1a und 2a); letzteres hat bei einzelnen Analysen den Übelstand, dass es 7 bis 8 Stunden Zeit in Anspruch nimmt. Die Faulenbach'sche Methode leidet an demselben Fehler; dieselbe beruht bekanntlich darauf, dass durch eine concentrirte Diastaselösung die Stärke in Zucker übergeführt und nach dem Abfiltriren von der Cellulose mit Salzsäure invertirt wird; zu der Umständlichkeit dieses Verfahrens kommt noch der weitere, von anderer Seite (Repert. 1886 S. 700) beobachtete Übelstand der schlechten Haltbarkeit der genau nach Vorschrift bereiteten Diastaselösung; auf die Prüfung dieses Verfahrens, das übrigens von Fresenius (Quant. Analyse Bd. 2 S. 614) angenommen worden ist, wurde daher nicht eingegangen; dagegen wurde die von Asboth (Repert. 1887 S. 299; Z. 2 S. 26) angegebene Methode mit verschiedenen Körnerfrüchten ausgeführt und die erhaltenen Ergebnisse mit denen der anderen Methoden verglichen. Dieselbe beruht darauf, dass die verkleisterte Stärke mit Barytwasser die Verbindung $BaOC_{24}H_{40}O_{20}$ eingehen soll, welche durch 45 proc. Alkohol ausgefällt wird. Bei meinen Versuchen wurde auf die Prüfung der wissenschaftlichen Grundlage des Verfahrens, also die Entstehung der Barytstärkeverbindung $BaOC_{24}H_{40}O_{20}$ nicht näher eingegangen; sie beschränkten sich lediglich darauf, einzelne Getreidearten nach der Asboth'schen Methode zu analysiren und die erhaltenen Zahlen mit den nach anderen Methoden erhaltenen zu vergleichen. Nach den Angaben des Verfassers musste man darauf vorbereitet sein, erhebliche Unterschiede hierbei zu erhalten; wie jedoch aus den unten angegebenen Beleganalysen hervorgeht, sind diese Unterschiede so ausserordentlich, die erhaltenen Zahlen auch theilweise so unmöglich, dass die Brauchbarkeit des Asboth'schen Verfahrens entschieden bestritten werden muss.

Als Grundlage für den Stärkemehlgehalt in den verschiedenen Getreidekörnern wurde das Lintner'sche Verfahren benutzt und wurden die bezüglichlichen Bestimmungen sowohl hier als auch von dem Chemiker einer