

Die Bestimmung der in Leinkuchen anwesenden Unkrautsamenschalen durch das übliche Mikroskopirverfahren nach vorhergehender Behandlung mit Salpetersäure und Kalilauge ist also nicht im Stande, ein endgültiges Urtheil über die Reinheit der untersuchten Leinkuchen zu geben. Eine Bestimmung der Jodzahl in dem bei der Rohfettbestimmung erhaltenen Öl ist nach unserer Meinung nothwendig.

Findet man eine kleine Jodzahl und ist die Menge anwesender Unkrautsamenschalen gering, so ist danach zu ermitteln, ob zur künstlichen Erhöhung des Fettgehaltes den Leinkuchen fremde, darin nicht gehörende Fette hinzugefügt worden sind.

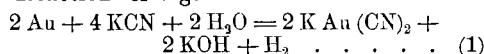
Amsterdam, August 1896.

Die Chemie des Cyanidverfahrens.

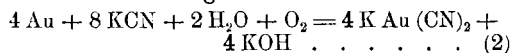
Von

G. Bodlaender, Clausthal.

Trotz der grossen Bedeutung des Cyanidverfahrens für die Goldgewinnung ist über die hierbei verlaufenden chemischen Processe noch wenig mit Sicherheit bekannt. Bei der Auflösung des Goldes entsteht Kaliumgoldcyanür, $K Au (CN)_2$. Es wird also aus je 2 Mol. Cyankalium 1 Atm. Kalium durch das Gold verdrängt. Da das Kalium sich nicht metallisch ausscheiden kann, geht es in Kaliumhydroxyd über, wobei entweder Wasserstoff entwickelt oder Sauerstoff aus der Luft aufgenommen werden müsste. Dementsprechend sind zwei Umsetzungsgleichungen aufgestellt worden. Der Erfinder des Verfahrens, Mac Arthur, nimmt an, dass die Reaction erfolgt:



Dagegen geben Maclaurin, Goyder und Andere an, dass der Sauerstoff der Luft für den Process nöthig ist:



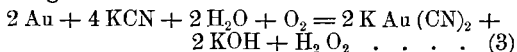
Um eine sichere Entscheidung treffen zu können, wurde der folgende Versuch angestellt. Der Hals einer Retorte von 100 cc Inhalt wurde in der Mitte V-förmig gebogen. In die Retorte wurden 35 cc einer 0,6 proc. Cyankaliumlösung gebracht und in die Biegung des Halses 0,8286 g reinen schwammförmigen Goldes, das aus einer Legirung mit 6 Th. Silber durch Extraction mit Salpetersäure abgeschieden worden war. Es wurde dafür gesorgt, dass das Gold mit der Cyankaliumlösung nicht in Berührung kam. Das

Ende des Rohres wurde eng ausgezogen und mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden. Nachdem die Retorte leer gepumpt war, wurde die eingeengte Stelle des Halses an der Luftpumpe abgeschmolzen. Darauf wurde das Gold in die Cyankaliumlösung gespült und mit derselben 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem, längerem Umschütteln in Berührung gelassen. Wenn die Goldauflösung nach der ersten Gleichung erfolgt, so musste dieselbe auch in der evacuirten Retorte unter Wasserstoffentwicklung stattfinden. Die angewandte Menge Cyankalium hätte 18,45 cc Wasserstoff entwickeln müssen. Das Gold war im fast 2,5 fachen Überschuss zugegen. Nach 14 Tagen wurde die Spitze des Retortenhalses durch einen Gummischlauch mit der Quecksilberluftpumpe verbunden, der Gummischlauch wurde leer gepumpt und darauf wurde die Spitze der Retorte innerhalb des Schlauches abgebrochen. Beim Evacuiren zeigte sich, dass nur 0,5 cc Gas in der Retorte vorhanden waren. Das Gas wurde mit 1,5 cc Luft vermischt, und es wurde versucht, durch Inductionsfunken eine Explosion herbeizuführen. Eine solche trat nicht ein, und das Gas veränderte sein Volumen nicht. Es war also kein Wasserstoff entwickelt worden; die 0,5 cc Gas bestanden wahrscheinlich aus Stickstoff, da die Cyankaliumlösung durch Evacuiren nicht vollständig von der gelösten Luft befreit werden konnte und auch das schwammförmige Gold adsorbirte Luft hartnäckig zurückhält. Nach Entfernung von der Luftpumpe wurde der Retortinhalt möglichst schnell durch ein Filter gegossen und das im Filtrat enthaltene Gold wurde bestimmt. Es hatten sich 0,0164 g Gold gelöst, wahrscheinlich zum Theil unter Verbrauch des von der Flüssigkeit und vom Gold zurückgehaltenen Sauerstoffs zum Theil während der bei Luftzutritt erfolgenden Filtration.

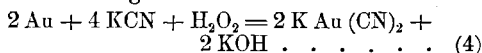
35 cc 0,6 proc. Cyankaliumlösung, die 14 Tage mit 0,8286 g Gold in einem lose verschlossenen Kölbchen unter häufigem Schütteln in Berührung geblieben waren, hatten 0,2818 g Gold gelöst, also fast 18 mal so viel als die gleiche Lösung im Vacuum und fast 90 Proc. derjenigen Menge, welche durch das Cyankalium nach der zweiten Gleichung hätte gelöst werden können.

Es ergibt sich hieraus, dass das Gold bei Luftabschluss nicht gelöst wird und dass es keinen Wasserstoff aus Cyankaliumlösung entbindet. Aber auch die zweite Gleichung drückt nicht die wirklichen Vorgänge bei der Auflösung des Goldes aus. Die Gegenwart des Sauerstoffs ist für die Auflösung

nöthig, es entstehen aber bei derselben nicht nur Kaliumgoldcyanür und Ätzkali, sondern es tritt dabei auch Wasserstoffsuperoxyd auf, indem die Umsetzung nach der Gleichung erfolgt:

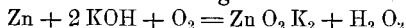


Die Hauptmenge des Wasserstoffsuperoxyds wird in einem zweiten Process wieder verbraucht, in welchem die Auflösung des Goldes ohne Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft erfolgt:

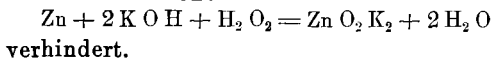


Die Reactionen (3) und (4) folgen einander beständig, so dass sich keine grösseren Mengen Wasserstoffsuperoxyd ansammeln können. Fassen wir unter Eliminirung des abwechselnd gebildeten und verbrauchten Wasserstoffsuperoxyds die Gleichungen (3) und (4) zusammen, so erhalten wir Gleichung (2), welche das Resultat der Umsetzungen, nicht aber ihren eigentlichen Verlauf richtig darstellt.

Dass Wasserstoffsuperoxyd bei der unter Sauerstoffaufnahme erfolgenden Auflösung des Goldes auftreten würde, war wahrscheinlich, nachdem M. Traube¹⁾ gezeigt hatte, dass bei vielen durch freies Sauerstoffgas erfolgenden Oxydationen, namentlich aber bei den in der Kälte langsam stattfindenden, Wasserstoffsuperoxyd ein nothwendiges Zwischenproduct sei. Dass sich beim Schütteln von Zink mit Wasser und Luft, von Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure und Luft Wasserstoffsuperoxyd bilde, hatte schon Schönbein erkannt, aber erst Traube hatte nachgewiesen, dass unter bestimmten Umständen so grosse Mengen Wasserstoffsuperoxyd gewonnen werden können, dass die Verbindung als nothwendiges, nicht als zufälliges Product der Reactionen anzusehen ist. So entstehen bei der Reaction von Zink mit Kalilauge die der Gleichung



entsprechenden Mengen Wasserstoffsuperoxyd, wenn man durch Zusatz von Ätzkalk und Überführung des Wasserstoffsuperoxyds in Calciumsuperoxyd, Ca O_2 , den Eintritt der zweiten Reaction:



Es gelang mir, für die Auflösung des Goldes in Cyankaliumlösungen den Eintritt analoger Reactionen nachzuweisen. Schüttelt man blechförmiges oder schwammiges

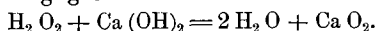
Gold oder noch besser echtes Blattgold mit Cyankaliumlösungen, so kann man die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds schon nach kurzer Zeit qualitativ nachweisen. Man säuert die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an und setzt Jodzinkstärke hinzu. Eine Bläuung tritt nicht ein, und dies ist ein Beweis, dass keine stärker oxydirenden Substanzen wie Ozon, salpetrige Säure u. s. w. zugegen sind. Erst auf Zusatz je eines Tropfens sehr verdünnter Lösungen von Ferrosulfat und Kupfersulfat tritt die für Wasserstoffsuperoxyd charakteristische Bläuung ein. Noch sicherer ist der Nachweis durch die Gelbfärbung der angesäuerten Lösung auf Zusatz einer schwefelsauren Titansäurelösung. Der Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure und Äther in der angesäuerten Lösung gelang nur in einzelnen Fällen, indem eine schwache, aber deutliche Bläuung auftrat. Der Grund für das Ausbleiben der Reaction in anderen Fällen, in denen durch Titansäure die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd deutlich nachgewiesen wurde, liegt einmal in der schwächeren Empfindlichkeit der Probe an sich, vor allem aber darin, dass Cyanwasserstoff die bei Zusatz grosser Mengen Wasserstoffsuperoxyd auftretende Bläuung sehr schnell zum Verschwinden bringt. Durch die Entfärbung von Kaliumpermanganat konnte der qualitative Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds nicht direct erbracht werden, weil auch die angesäuerte Cyankaliumlösung geringe Mengen Permanganat schnell reducirt.

Die qualitativen Proben ergaben, dass um so mehr Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, je schneller das Gold gelöst wird. Auf die Geschwindigkeit der Auflösung hat in erster Linie die Vertheilung des Goldes einen Einfluss. Körniges oder blechförmiges Gold löst sich sehr langsam, schwammiges, durch Fällung oder Extraction des Silbers aus einer Goldsilberlegirung erhaltenes Gold löst sich rascher. Weitaus am schnellsten aber erfolgt die Auflösung des echten Blattgoldes. Dasselbe wurde für die meisten Versuche benutzt, wiewohl es einen geringen Gehalt an Silber besitzt. Da die Auflösung des Silbers in Cyankalium ganz analog erfolgt wie die des Goldes, andere Verunreinigungen aber in dem Blattgold nicht zugegen sind, so konnte dasselbe unbedenklich benutzt werden. Seine Verwendung bietet den besonderen Vortheil, dass Proben von genau gleichem Gewicht und genau gleicher Oberflächenbeschaffenheit und Dicke für alle Versuche gebraucht werden können. Die Oberfläche jedes Gold-

¹⁾ Über Traube's diesen Gegenstand betreffende Arbeiten vergleiche des Verf. Nekrolog auf Moritz Traube, Ber. d. d. chem. Ges. 28, (4) 1085, 1895.

blättchens beträgt $6,8 \times 6,8 = 46$ qc, sein Gewicht 7,1 mg, seine Dicke also bei Annahme eines specifischen Gewichtes von 19,55 nur $0,00007854 = \frac{1}{13000}$ mm. Die grosse Oberfläche erklärt die Schnelligkeit der Auflösung des Goldes. Dieselbe hängt ausserdem noch von der Concentration der Cyanidlösung ab; es ergab sich, dass sie mit der Concentration steigt, indem 20 cc einer 0,1 Proc. enthaltenden Lösung ein Goldblättchen in etwa 12 Minuten lösen, während die Lösung in 20 cc einer 0,25 proc. Lösung etwa 5 Minuten, in einer 1 proc. Lösung etwa 4 Minuten und in einer 3 proc. Lösung etwa 3 Minuten erfordert. Die Geschwindigkeit der Auflösung steigt also sehr schnell mit der Concentration, bis eine solche von 0,25 Proc. erreicht ist, und wächst dann langsamer. Ein Maximum der Auflösungs geschwindigkeit bei einem Gehalt von 0,25 Proc. Cyankalium, welches Maclaurin²⁾ beobachtet hat, konnte unter den von mir gewählten Bedingungen nicht constatirt werden.

Dass sich mehr Wasserstoffsuperoxyd nachweisen lässt, wenn die Auflösung des Goldes schnell erfolgt, ist dadurch zu erklären, dass in diesem Falle die Reaction hauptsächlich nach Gleichung (3) verläuft, während bei langsamerer Auflösung das zuerst gebildete Wasserstoffsuperoxyd zur Auflösung des übrigen Goldes nach Gleichung (4) mit verwandt wird. Um die letztere Reaction, welche auch bei sehr schneller Auflösung niemals ganz ausbleibt, weil das Wasserstoffsuperoxyd stärker oxydirend wirkt als freier Sauerstoff, möglichst zu eliminiren, wurde versucht, das Wasserstoffsuperoxyd sofort nach seiner Entstehung dem Bereich der reducirenden Wirkung des Goldes zu entziehen. Dies geschah durch Versetzen der Cyankaliumlösung mit Ätzkalk oder mit Indigcarmin. Mit Ätzkalk reagirt Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung des schwer löslichen Calciumsuperoxyds, welches sich zum Theil ausscheidet und dadurch vor der Zerstörung geschützt wird:



1. 20 cc einer 2,5 Proc. Cyankalium enthaltenden Lösung wurden mit etwas Calciumhydroxyd und einem Goldblättchen geschüttelt. Nachdem sich dasselbe nach 3 bis 4 Minuten langem Schütteln gelöst hatte, wurde ein zweites Goldblättchen zugefügt und bis zur vollständigen Auflösung, die nach 12 Minuten erfolgte, mit der Lösung geschüttelt. Darauf wurde filtrirt (A) und der Rückstand wurde, ohne ausgewaschen zu werden, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und

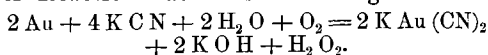
vom ausgeschiedenen Gyps filtrirt. Filtrat A gab eine starke Gelbfärbung mit Schwefelsäure und Titansäure, Filtrat B gab eine noch stärkere Reaction mit Titansäure und eine schwache, aber deutliche Reaction mit Kaliumdichromat und Äther. In einem aliquoten Theil des Filtrates B wurde das Wasserstoffsuperoxyd durch Titration mit verdünnter Permanganatlösung bestimmt (1 cc = 0,5 mg Eisen = 0,15 mg Wasserstoffsuperoxyd). Auf den gesammten Niederschlag berechnet, ergab sich nach Abzug des Verbrauchs einer Controlprobe, die ganz ebenso behandelt, aber nicht mit Gold geschüttelt worden war, ein Verbrauch von 2,6 cc Permanganatlösung = 0,39 mg Wasserstoffsuperoxyd. Nach Gleichung 3 hätten zwei Goldblättchen = 14,2 mg 1,224 mg Wasserstoffsuperoxyd bilden müssen. Hiervon wurden 32 Proc. gefunden, wobei aber die beträchtliche in Lösung A qualitativ nachgewiesene Menge Wasserstoffsuperoxyd nicht in Betracht gezogen ist.

2. Um die Ausscheidung des Wasserstoffsuperoxyds in Form von Calciumsuperoxyd aus der Lösung vollständiger zu machen, wurde eine etwas grössere Menge Ätzkalk angewandt. 20 cc einer 2,5 proc. Cyankaliumlösung wurden mit drei Goldblättchen, die gleichzeitig in die Lösung gebracht wurden, geschüttelt. Die Auflösung des Goldes war nach 3 bis 4 Minuten beendet. Die Lösung wurde noch 10 Minuten lang geschüttelt und dann filtrirt; das Filtrat gab mit Titansäure keine Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und vom Gyps filtrirt. $\frac{1}{10}$ des Filtrats wurde für die qualitativen Proben verwendet, $\frac{9}{10}$ wurden titrirt und verbrauchten 7,6 cc Chamäleon. Die Lösung gab mit Titansäure eine sehr starke Gelbfärbung, mit Chromsäure und Äther eine intensive Bläuung. Der Nachweis beträchtlicher Mengen Wasserstoffsuperoxyd war also auf das sicherste erbracht. Eine ganz ebenso lange mit Ätzkalk aber ohne Gold geschüttelte 2,5 proc. Cyankaliumlösung enthielt weder im Filtrat noch im unlöslichen Rückstand Spuren von Wasserstoffsuperoxyd. Die Lösung des Rückstandes verbrauchte bis zum Auftreten einer deutlichen bleibenden Rothfärbung 0,5 cc Chamäleonlösung. Somit enthielten $\frac{9}{10}$ der von der Behandlung mit Gold erhaltenen Lösung eine 7,6—0,5 cc Chamäleonlösung entsprechende Menge Wasserstoffsuperoxyd, der ganze Rückstand also

$$\frac{10 \times 7,1}{9} \times 0,15 = 1,185 \text{ mg H}_2\text{O}_2.$$

Die drei Goldblättchen hätten nach Gleichung (3) 1,836 mg H_2O_2 liefern müssen; die nachgewiesene Menge Wasserstoffsuperoxyd betrug also 63,6 Proc. der theoretischen.

Es ist durch diese Versuche der unzweideutige Nachweis nicht nur des Auftretens von Wasserstoffsuperoxyd bei der Goldauflösung erbracht, sondern auch des Verlaufs der Reaction nach der Gleichung:



Dass nur etwa $\frac{2}{3}$ des nach dieser Gleichung zu erwartenden Wasserstoffsuperoxyds that-

¹⁾ Chem. News 71, 73. 1895: Chem. Centralblatt 1895, I, 628.

sächlich gewonnen wurden, kann nicht Wunder nehmen, wenn man die Unbeständigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischen Flüssigkeiten, die reducirende Wirkung des Cyankaliums und namentlich des noch nicht gelösten Goldes in Betracht zieht.

Um das einmal entstandene Wasserstoffsuperoxyd den zersetzenden Einflüssen möglichst schnell zu entziehen und seine Menge bequem messen zu können, wurden die Lösungen mit gemessenen Mengen Indigo versetzt. Da erwartet werden konnte, dass das Wasserstoffsuperoxyd eher das Indigcarmin oxydiren würde als das Cyankalium oder das Gold, sollte die Bestimmung des oxydirten Indigos zur Feststellung des Betrages der Wasserstoffsuperoxydbildung dienen. Auch hierbei mussten immer Controlversuche ohne Gold unter den gleichen Bedingungen gemacht werden wie die Hauptversuche, weil die mit Indigcarmin versetzten Lösungen sich bei der Aufbewahrung langsam entfärben. Die Bestimmung des im Hauptversuch und im Controlversuch noch vorhandenen Farbstoffs erfolgte durch Titration mit verdünnter Permanganatlösung bis zum Eintritt des nämlichen gelben Farbtons. Der Mehrverbrauch an Permanganat für die Oxydation des Indigcarmins der Controllösung zeigte die Menge des im Hauptversuch gebildeten und sofort wieder zur Oxydation verbrauchten Wasserstoffsuperoxyds an. Auch hier entsprach wieder 1 cc = 0,5 mg Fe einer Wasserstoffsuperoxydmenge von 0,15 mg. Wenn die Auflösung des Goldes nur nach Gleichung (3) erfolgt, so mussten bei der Auflösung von einem Goldblättchen von 7,1 mg 0,612 mg Wasserstoffsuperoxyd entstehen, bez. eine entsprechende Menge Indigo oxydirt werden.

3. 40 cc Indigolösung und 20 cc 6 proc. Cyankaliumlösung wurden vermischt. 30 cc Mischung wurden für sich, 30 cc mit einem Goldblättchen geschüttelt. Nach 4 Minuten war das Gold vollständig gelöst, nach 10 Minuten wurden beide Lösungen angesäuert und titirt. Die goldfreie Lösung verbrauchte 18,32 cc Permanganatlösung, die goldhaltige 15,60 cc. Die Differenz 2,72 cc entspricht 0,408 mg Wasserstoffsuperoxyd, also 66,7 Proc. der theoretischen Menge.

4. 20 cc Indigolösung wurden mit 40 cc 6 proc. Cyankaliumlösung vermischt, die eine Hälfte des Gemisches wurde mit einem Goldblättchen, die andere für sich geschüttelt; die Auflösung des Goldes war nach 3 Minuten beendet. Je 10 cc aus jedem Kölbchen wurden nach 14 Minuten angesäuert und titirt. Verbrauch der goldhaltigen Lösung 3,36 cc, der goldfreien 4,10, Differenz 0,74 cc = 0,111 mg Wasserstoffsuperoxyd in einem Drittel der Lösung, also im Ganzen 0,33 mg = 54,2 Proc. der theoretischen Menge. Der Rest der Lösungen wurde nach weiteren 15

Minuten titirt. Verbrauch der goldhaltigen Lösung 6,74 cc, der goldfreien 8,28, Differenz 1,54 entsprechend 0,231 mg in $\frac{2}{3}$, also 0,347 mg Wasserstoffsuperoxyd, im Ganzen = 56,7 Proc. der theoretischen Menge.

5. 20 cc Indigo wurden mit 40 cc 2,8 proc. Cyankaliumlösung gemischt, und die Hälfte des Gemisches wurde mit drei Goldblättchen, die andere Hälfte wurde für sich geschüttelt. Nach 5 Minuten war das Gold gelöst, nach 60 Minuten wurden beide Lösungen angesäuert und titirt, die goldhaltige Lösung verbrauchte 4,2, die goldfreie 10,2 cc Permanganatlösung, die Differenz entspricht 0,9 mg Wasserstoffsuperoxyd, also 49,0 Proc. der theoretischen Menge.

6. Von einem Gemisch aus 20 cc Indigolösung und 40 cc 2,8 proc. Cyankaliumlösung wurde die eine Hälfte mit einem Goldblättchen, die andere für sich geschüttelt. Auflösung trat nach 4 Minuten ein. $\frac{1}{3}$ jeder Lösung wurde nach 30 Minuten, der Rest nach 80 Minuten titirt. Verbrauch im ersten Drittel 2,45 bez. 3,50 cc, im Rest 5,10 bez. 7,0 cc. Die Differenz beträgt im Ganzen 2,95 cc = 0,442 mg Wasserstoffsuperoxyd = 72,3 Proc. der theoretischen Menge.

7. Von einem Gemisch aus 20 cc Indigolösung mit 40 cc 1 proc. Cyankaliumlösung wurde eine Hälfte für sich, eine Hälfte mit einem Goldblättchen geschüttelt, das nach 4 Minuten gelöst war. Die nach 75 Minuten vorgenommene Titration ergab 1,5 cc Verbrauch der goldhaltigen Lösung, 4,0 cc Verbrauch der goldfreien Lösung. Die Differenz entspricht 0,375 mg Wasserstoffsuperoxyd gleich 61,3 Proc. der theoretischen Menge.

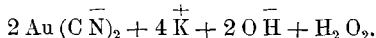
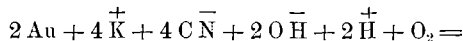
Je verdünnter die Cyankaliumlösungen sind, um so geringer ist die Zerstörung der Indigolösung. Dies liegt einmal daran, dass in der verdünnteren Lösung die Auflösung des Goldes langsamer erfolgt und Wasserstoffsuperoxyd auch hierfür verbraucht wird, namentlich aber daran, dass das Wasserstoffsuperoxyd in der verdünnteren Lösung schwächer oxydierend auf das Indigo einwirkt. Als in einem Versuche je ein Goldblättchen mit je 5 cc Indigolösung und 20 cc einer 1 proc. und 20 cc einer 0,1 proc. Cyankaliumlösung geschüttelt wurde, trat die Auflösung des Goldes in der concentrirteren Lösung schon nach 4 Minuten, in der verdünnteren Lösung erst nach 10 Minuten ein. Die Farbe der verdünnteren Lösung war kaum merklich geschwächt, während die concentrirtere Lösung stark verblasst war. Jene verbrauchte 2,0 cc, diese nur 0,4 cc Chamäleonlösung. Der Unterschied entspricht einer scheinbaren geringeren Wasserstoffsuperoxydbildung in der verdünnteren Lösung, die 37,3 Proc. der theoretischen Menge beträgt. Wenn nicht das gesammte, in der Lösung vorhandene Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation des Indigos benutzt wird, so wird der Verbrauch an Permanganat vermehrt, sowohl deshalb,

weil mehr Indigo durch das Permanganat zu entfärben ist, als auch, weil das unveränderte Wasserstoffsperoxyd selbst Permanganat reducirt.

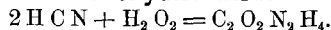
Wenn trotz der vielen Nebenreactionen und Unvollkommenheiten des Nachweises des entstandenen Wasserstoffsperoxyds noch Mengen desselben gefunden wurden, die mehr als 70 Proc. der theoretischen Menge entsprechen, so ist das als sicherer Beweis dafür anzusehen, dass die Auflösung des Goldes thatsächlich unter intermediärer Bildung von Wasserstoffsperoxyd erfolgt. Dass, wenn nicht besondere Fürsorge für die anderweitige Verwendung des Wasserstoffsperoxyds getroffen wird, dieses hauptsächlich zur Auflösung neuer Mengen Gold nach Gleichung (4) benutzt wird, geht daraus hervor, dass sich Gold in Cyankaliumlösungen auf Zusatz auch nur geringer Mengen Wasserstoffsperoxyd viel schneller löst, als unter sonst gleichen Bedingungen ohne Wasserstoffsperoxyd bei blossem Luftzutritt. Dieser die Auflösung des Goldes sehr beschleunigende Einfluss des Wasserstoffsperoxyds wurde in vielen Versuchen bestätigt.

Die Auflösung des Goldes mit Hilfe zweier so indifferenten Stoffe, wie es das Cyankalium und, bei gewöhnlicher Temperatur, der Luftsauerstoff sind, ist eine der vielen abnormen Reactionen, die ihre befriedigende Erklärung nur auf Grund der Dissociationstheorie finden können. Was die Auflösung des Goldes in Säuren so sehr erschwert, ist der Umstand, dass in den Lösungen der einfachen Salze des Goldes das Metall als positiv geladenes Kation vorhanden ist. Die Verwandtschaft des Goldes zur positiven Elektricität ist so sehr viel geringer als die des Wasserstoffes zu derselben, dass der Übergang des Goldes in den Jonenzustand weder unter Entbindung freien Wasserstoffes erfolgen kann, noch unter Zufuhr von fremder Energie, die der Oxydation des Wasserstoffes entstammt. Nur die Intensität, mit der das vom Königswasser entbundene oder das im Chlorwasser gelöste Chlor unter Übergang in den Jonenzustand Elektricität aufnimmt, ist gross genug, um den grossen Energieverbrauch zu compensiren, den die Aufnahme der positiven Ladungen durch das Gold erfordert. Bei der Auflösung des Goldes in Cyankaliumlösungen findet ein solcher Energieverbrauch aber gar nicht statt. Hier treten gar keine Goldionen auf, oder doch nur eine äusserst geringe Menge derselben. Es bilden sich complexe Ionen $\text{Au}(\text{CN})_2$, bei deren Bildung das Gold keine positive Ladung aufnehmen muss, da in ihnen das Metall nur der fest gebun-

dene Bestandtheil eines negativen Ions ist. Die feste Bindung, in die das Gold bei der Bildung dieser complexen Ionen übergeht, ist in letzter Linie die Ursache, weshalb die Bildung dieser Ionen mit verhältnissmässig so grosser Leichtigkeit erfolgt. Die Reaction bei der Goldauflösung geht nach dem Schema vor sich:



Man könnte die hier nachgewiesene Bildung des Wasserstoffsperoxyds als eine der Ursachen für den unverhältnissmässig grossen Verbrauch an Cyankalium bei der technischen Goldextraction ansehen, da durch Radziszewski³⁾ nachgewiesen worden ist, dass durch Wasserstoffsperoxyd Cyanwasserstoff zu Oxamid oxydirt wird:



Die aus dem Oxamid entbundene Oxalsäure könnte das Gold wieder ausfällen und so eine erneute Bildung von Wasserstoffsperoxyd bei der Auflösung des ausgefallten Goldes und erneute Zerstörung von Cyanwasserstoff herbeiführen, die sich häufig wiederholen könnte. Indessen erfordert die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds eine Temperatur von 40° und eine längere Zeit, um erkennbare Mengen Oxamid zu liefern.

Bei Anwendung von reinem Golde kann die Überführung des Cyanwasserstoffes in Oxamid und andere Zersetzungsproducte keine bedeutende Rolle spielen, da nach dem oben mitgetheilten Versuche durch das Cyankalium 90 Proc. der theoretischen Menge Goldes gelöst worden waren. Es wäre aber möglich, dass die Gegenwart von katalytisch wirkenden Stoffen in den ausgelaugten Erzen, etwa von Ferrosulfat, die Zerstörung eines Theils des Cyankaliums durch das Wasserstoffsperoxyd unter Umständen beschleunigt.

Clausthal, Bergakademie, August 1896.

Über die technische Verwendung von o- und p-Nitrophenol.

Von

Ludwig Paul, Charlottenburg.

A. Herstellung von o-Nitranisol, Dianisidin, Dianisidinmono- und disulfosäure und o-Amidophenol.

Bei der Nitrirung von Phenol entstehen bekanntlich 2 isomere Mononitroverbindungen, das o-Nitrophenol, lange, schwefelgelbe Nadeln von widerlichem Geruch bildend,

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 355, 1885.