

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 43.

26. Oktober 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54.

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 146. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5<sup>½</sup>. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10,50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

K. Kraut: Über die Verbreitung des Nickels und Kobalts in der Natur 1793.

A. Wiesler: Über den Goldgehalt des Meerwassers 1795.

E. J. Constan and R. Rougeot: Über die Parrsche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen 1796.

J. M. Liebig: Über Turmfüllungen 1806.

A. Müller: Bemerkungen über Glühkörper aus Kunstseide, sog. „Kupferzelluloseglühkörper“ 1810.

## Sitzungsberichte.

„Society of Chemical Industry“: Generalversammlung in Manchester 1812.

## Referate:

Bleicherei, Färberei und Zeugdruck 1813; — Natürliche Farbstoffe; — Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung 1819.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Deutschlands Spiritusmarkt im Jahre 1905; — Wiskonsiner Zinkdistrikt 1826; — Tokio; — Bergbau in Tonkin; — London 1827; — Liverpool; — Britisch-Südafrika: Handel mit Sprengstoffen; — Cypern: Einfuhr von Explosivstoffen; — Bergbau in der Türkei; — Petersburg 1828; — Zoll erhöhung für Dynamit; — Außenhandel Portugals im Jahre 1905; — Erzeugung künstlicher Schleifmittel; — Der neue deutsch-schwedische Handelsvertrag; — Wertverzöllung von Teerfarbstoffen in Österreich-Ungarn 1829; — Der Salinenbetrieb Österreichs im Jahre 1905; — Transport von Acetylen in Österreich; — Wien 1830; — Deutsches Reich; — Der Arbeitsmarkt im August 1906; — Deutschlands Einfuhr nach Großbritannien 1831; — Handelsnotizen 1832; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Cork (Irland): Sanitätskongress 1834; — London: Die Jahresversammlung der vereinigten Handelskammern; — Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1835; — Patentlisten 1838.

## Über die Verbreitung des Nickels und Kobalts in der Natur.

Von K. KRAUT.

(Eingeg. d. 11./7. 1906.)

Das Nickelderivat des Dimethylglyoxims ist nach L. Tschugaeff<sup>1)</sup> ein typischer Repräsentant der von den  $\alpha$ -Dioximen mit den Schwermetallen gebildeten Verbindungen. Es ist nach diesem Autor „außerordentlich beständig, in langen und dünnen, hochroten Nadeln kristallisierbar, läßt sich unverändert sublimieren und in Lösungen nachweisen, die weniger als 1 T. Nickel in 400 000 T. Wasser enthalten“. Mit vollem Rechte wird es daher von Tschugaeff als analytisches Reagens auf Nickel empfohlen.

Um mich mit dieser Reaktion bekannt zu machen, habe ich eine Nickellösung angewandt, die im Liter 45 mg käufliches kristallisiertes Nickelsulfat, entsprechend 10 mg Nickel, enthielt, somit im ccm 0,01 mg und in einem Tropfen aus dem von mir benutzten Tropfgläse 0,0008 mg Nickel. Da 1 Tropfen der Nickellösung mit einigen Tropfen kalt gesättigter Oximlösung, weniger als 1 g im Liter haltend, verdampft einen deutlich rot gefärbten Rückstand hinterließ, so läßt sich bei Abwesenheit fremder Substanzen noch  $1/1000$  mg Nickel mit Hilfe des Oxims nachweisen. Bei Anwesenheit von 200 mg Salmiak waren 5—6 Tropfen Nickellösung, enthaltend 0,004—0,005 mg Nickel erforderlich,

um eine deutliche Rötung des Rückstandes zu erhalten, nochmaliges Abdampfen mit Ammoniak verstärkte die Reaktion, bei steigenden Nickeloximmen wurde die Ausscheidung des roten Nickeloximins im übrigens weißen Rückstande deutlich erkennbar. Dieser Umstand ermöglicht es,  $1/100$  mg Nickel noch bei Gegenwart von 2 g Salmiak mit Sicherheit zu entdecken, nach dem Abdampfen und Fortwaschen des Salmiaks bleibt der Rand oder der Boden der Porzellanschale rot gefärbt, Betupfen mit rauchender Salzsäure bringt die Farbe zum Verschwinden oder färbt grün, Aufblasen von Ammoniak färbt dann wieder schön blutrot. Etwas größere Mengen des Nickeloximins lassen sich, wie bereits Tschugaeff angibt, auch an der Sublimierbarkeit bei vorsichtigem Erhitzen, sowie daran erkennen, daß die Verbindung sich, besonders leicht aus ihrer Lösung in Eisessig, in mikroskopischen langen dichroitischen gelbroten Nadeln abscheidet. Aus der salzauren, mit überschüssigem Oxim versetzten Lösung wird durch Schwefelwasserstoff und Ammoniak ein Gemenge von Schwefelnickel und Nickeloximin gefällt, das allmählich wieder völlig rot wird.

Nach diesen Erfahrungen habe ich die Asche verschiedener Natur- und Handelsprodukte auf Nickel untersucht. Dabei wurde 1 g der Asche mit 5 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew. 5 Minuten gekocht, die entstandene Lösung auf 100 ccm verdünnt, mit 10 ccm Ammoniakwasser übersättigt und filtriert. Das Filtrat mit 10 ccm Oximlösung im Wasserbade fast bis zur Trockne verdunstet, ließ dann bei Gegenwart von Nickel einen durch die ganze Masse oder an einzelnen Punkten rot ge-

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. 46, 144 (1901); vgl. auch Berl. Berichte 38, 2520 (1905).

färbten Rückstand. Zeigte sich der Rückstand gelblich oder grünlich gefärbt, so ließ sich die Nickelreaktion zuweilen noch durch schwaches Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, Übersättigen des Filtrats mit Ammoniak und Wiederverdunsten unter neuem Zusatz von Glyoxim erhalten.

Ein Gehalt an Nickel konnte nachgewiesen werden in der Asche des Torfes verschiedener Hochmoore aus dem Kreise Neustadt, Provinz Hannover (Rodewald, Haidlingen, Himmelreich), aus der des Torfes vom Tannenhausener Moor bei Aurich, Provinz Ostfriesland, und zwar wurde hier die obere, mit Rasen bewachsene Schicht, wie auch die untere eigentliche Torfschicht mit gleichem Resultat untersucht<sup>2).</sup>

Übrigens scheint das Nickel nicht gleichmäßig im Torfe vorhanden zu sein. Von der Asche eines hier zum Verkauf gebrachten, gleichfalls aus dem Kreise Neustadt stammenden Torfes genügten 160 mg zum Nachweis des Nickelgehaltes.

Gleichfalls nickelhaltig erwies sich die Asche einer Braunkohle von Bitterfeld und einer anderen von Ihringshausen bei Cassel, einer Steinkohle der Grube Gerhard des Saargebietes und die Asche einer Deisterkohle, die ich vom Kaliwerke Eime erhielt. Da die stark schlackenbildende Deisterkohle gewöhnlich mit Braunkohle gemischt verbrannt wird, so ließ Herr Direktor R us a g für meinen Zweck reine Deisterkohle in einem neuen Schmiedefeuer einäschern. Ich wandte hier 6,6 g dieser Asche und die entsprechende Menge Salzsäure an, verdampfte das mit Ammoniak übersättigte Filtrat und verjagte den Salmiak, bevor ich das Oxim zusetzte. Das abgeschiedene Nickeloximin, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Äther vom überschüssigen Oxim befreit, wog nach dem Trocknen 10 mg. Das entspricht einem Gehalt von 1 g Nickel in  $3\frac{1}{3}$  kg Asche.

Man kann einwenden, daß der Nickelgehalt hier vielleicht teilweise aus dem Eisen des Schmiedefeuers stammt, da er in der Tat größer war, als der übrigen, sämtlich in Platinschalen mit sorgfältiger Fernhaltung des Eisens hergestellten Aschen. Mit welcher Hartnäckigkeit Nickel das Eisen begleitet, zeigt sich, wenn man umkristallisierten und durch Weingeist gefällten Eisenvitriol untersucht. Es genügt, die wässrige Lösung von 1 g Eisenvitriol, mit Ammoniak übersättigt, bis zur Oxydation des Eisenoxyduls an der Luft zu schütteln und das Filtrat mit Oxim zu verdampfen, um die Nickeloximinreaktion zu erhalten.

Ich verdanke Herrn Prof. Dr. R i n n e zwei Proben, von vulkanischem Tuff vom Vesuv und vom Posilip bei Neapel stammend. In beiden konnte ich Nickel nachweisen, freilich war der Gehalt so gering, daß ich vorzog, 5 g anzuwenden, um zu einer unzweideutigen Reaktion zu gelangen<sup>3).</sup>

<sup>2)</sup> Der Torf dieser Hochmoore hinterläßt beim Verbrennen von 4—11% wechselnde Mengen Asche. In der vom Torfmoor Himmelreich fand ich 79%  $\text{SiO}_2$ , (meist runde Sandkörner), 13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,8%  $\text{CaO}$ , 1,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , auch  $\text{SO}_3$ , Spuren Mn. Etwa  $1\frac{1}{2}$  der Oberfläche der Provinz Hannover ist Torfmoor.

<sup>3)</sup> Kupfer wurde bereits von V a u q u e l i n (Berzel. Jahresbericht 7, 697 [1828]) in der Asche

Wird das Nickel, wie in mehreren der besprochenen Fälle, vom Kobalt begleitet, so geht dieses in die vom Nickeloximin abfiltrierte, überschüssiges Ammoniak und Dimethylglyoxim haltende Flüssigkeit über und färbt diese, besonders bei längerem Stehen, sichtbar blaßrot. Auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammonium oder Schwefelnatrium nimmt die Mischung im verschlossenen Glase in kurzer Zeit eine bald blauviolette, bald tief rote Farbe an.<sup>4)</sup> Auch diese Reaktion ist sehr empfindlich. So zeigte die auf 100 ccm verdünnte Mischung vonnickelfreiem Kobaltchlorür, enthaltend 1 mg Co, mit 10 mg Dimethylglyoxin, 20 Tropfen Ammoniakwasser von 10 % und einer dieser Schwefelverbindungen nach mehrstündigem Stehen die Farbe des dunkelsten französischen Rotweins und bewahrte diese Farbe monatelang, nur daß sie in einzelnen Fällen in Blauviolett übergegangen war. Lösungen, die 1 mg Co im Liter enthielten, waren nach Monaten noch hellrot gefärbt. Beim Verdampfen bleibt ein rotgelber Rückstand, der sich vom Nickeloximin auch dadurch unterscheidet, daß er durch kalte Salzsäure nicht mit grüner Farbe gelöst, sondern nur gerötet, durch Ammoniak wieder rotgelb gefärbt wird.<sup>5)</sup>

Ohne Schwefelverbindungen färben sich mit dem Oxim versetzte ammoniakalische Kobaltlösungen von gleicher Konzentration beim Aufbewahren im verschlossenen Glase wohl schwach gelbrot, aber niemals werden sie dunkelrot oder blau.

In dem bei meinen Untersuchungen auf Nickel vom Nickeloximin abfließenden Filtrat konnte durch diese Reaktion Kobalt nachgewiesen werden in der Asche der Torfmoore von Tannenhausen, Haidlingen und Papenburg, der Braunkohle von Bitterfeld und Ihringshausen und in dem ausgewaschenen Abraumsalz aus dem Schachte des Kaliwerks Eime, Provinz Hannover.

Man hat daher in dem Dimethylglyoxim Tschugaeffs nicht allein ein Mittel zum Nachweis selbst sehr kleiner Mengen Nickel, sondern unter Zuhilfenahme von Schwefelverbindungen auch ein nahezu ebenso empfindliches Reagens auf Kobalt

der Eruption des Ätnas von 1822 gefunden. — Bedenklicher erscheint die Angabe von B u c h n e r und K a i s e r , die Nickel in der Asche des Benzoeharzes fanden (Berzel. Jahresbericht 6, 153 [1827].)

<sup>4)</sup> Herr Professor D i e t e r i c h hatte die Güte festzustellen, daß die Lösung eine Absorption zeigte, die sich ziemlich gleichmäßig stark über Violett und Blau erstreckt, im Grün geringer wird und bei Gelbgrün etwa  $\lambda = 580 \mu\mu$  ihr Ende erreicht. Gelb und Rot werden fast ungeschwächt hindurch gelassen.

<sup>5)</sup> Die Kobaltlösung soll nicht mehr als 1 mg Kobalt, in 10 ccm halten.

Man mischt zuerst 20 ccm Glyoximlösung mit 10 ccm Kobaltlösung, verdünnt auf 50 ccm, fügt 10 Tropfen Schwefelammonium und 10 Tropfen Ammoniakwasser hinzu und füllt mit Wasser bis zu 100 ccm auf.

Bei 1 mg Kobalt ist die Farbe von Anfang an weinrot und dunkelt im Laufe einiger Stunden nach. — Fügt man die Kobaltlösung zu dem bereits mit Schwefelammon und Ammoniak vermischten Glyoxim, so entstehen im durchfallenden Lichte grünlichrote Lösungen.

und ein einfaches Mittel zur Trennung beider Metalle voneinander gewonnen.

Hannover, Privatlaboratorium, Juli 1906.

## Über den Goldgehalt des Meerwassers<sup>1)</sup>.

Von Dr. ARTHUR WIESLER.

(Eingeg. d. 18.5. 1906.)

Die Kenntnis vom dem Gehalt des Meerwassers an edlen Metallen ist nicht neu, doch wurden erst in jüngster Zeit Versuche zur industriellen Verwertung dieser unerschöpflichen Wassermengen gemacht. Der Silbergehalt des Meerwassers wurde durch Proust im Jahre 1787 erkannt und durch die späteren Forschungen von Malaguti, Durrocher und Sarzaud im Jahre 1850 nachgewiesen. 100 Liter Meereswasser enthalten durchschnittlich 1 mg Silber. Der Goldgehalt des Meeres wurde erst bedeutend später, im Jahre 1866 durch Harry Hunt, Prof. an der Harvard-Universität, entdeckt. Im Jahre 1872 hat M. E. Sonstadt in der Ramsay-Bai der Insel Man 64 mg Gold in einer Tonne Wasser gefunden. 1884 hat M. Pack im Wasser der Bai von San Franzisko 32 mg Gold pro Tonne Wasser nachgewiesen. Über die Aufnahme des Goldes, das sich in früheren Erdperioden von den Gebirgsmassen losgelöst hat, durch das Meereswasser, sind die Ansichten geteilt. T. Egleston ist der Ansicht, daß sie auf eine langsame, chemische Reaktion zurückzuführen sei, wobei die im Meereswasser vorhandenen Halogenalkalien lösend auf das Gold wirken, während M. E. Sonstadt die Existenz von Calciumjodat im Meereswasser annimmt, aus welchem durch Reduktionswirkungen Jod frei wird, welches lösend auf das Gold wirkt unter Bildung von Jodgold.

Die gewerbliche Verwertung des Goldes hängt ab von der Menge des Vorkommens an den betreffenden Orten. Nach übereinstimmenden Untersuchungen, die von Sonstadt, Liverisidg e und Pack in Europa, Australien und Südamerika gemacht wurden, beträgt der Goldgehalt des Meereswassers 32—64 mg pro Tonne Wasser, entsprechend einem Wert von 18 Pf. Bei einem Gehalt von 32—64 mg Gold pro Tonne Wasser würden 15 625 bis 31 250 Tonnen Wasser erforderlich sein, um 1 kg Gold daraus zu gewinnen, das einem Wert von 2800 M entspricht. Wenn man diese Wassermenge auf eine Höhe von 4 m heben müßte, so würde dazu eine Dampfmaschine von 30 HP notwendig sein, die einen Tagesverbrauch von 1000 kg Kohle hätte.

Das Problem der Gewinnung des Goldes aus dem Meereswasser besteht darin, das im Wasser gelöst enthaltene Gold in einer oder mehreren Operationen mit möglichst geringen Mitteln zu isolieren. Unter den Erfindern, welche brauchbare Vorschläge zur Gewinnung des Goldes gemacht haben, ist zu erwähnen John F. Duke in Down-Kent. In seinem ersten englischen Patent Nr. 12 610 (1899) schlägt er vor, das Gold mit

kohlensaurem Kalk zu fällen oder mit anderen Kalk- oder Tonerden, welche er im Verhältnis von einem Pfund zu einer Tonne Wasser zusetzt. Der Erfinder will in tiefen Gefäßen am Meeresstrand arbeiten, wo das Wasser bei Flut eintritt und sich mit dem kohlensauren Kalk innig mischt. Nach einigen Stunden ist der Niederschlag gebildet, darüber befindet sich das von Gold befreite Wasser, dieses wird bei Ebbe abgelassen, um bei Flut durch neue Mengen ersetzt zu werden. Nach der Ansicht von M. Duke zerstellt der kohlensaure Kalk die Halogensalze des Goldes, und es wird metallisches Gold in Freiheit gesetzt, welches am Boden des Gefäßes zurückbleibt. Von Zeit zu Zeit entfernt man den Niederschlag, um das Gold zu extrahieren durch Schmelzen mit entsprechenden Schmelzflüssen oder durch Lösen der Kreide in Salzsäure.

Da aber nach dieser Methode nur ein Teil des Goldes ausgefällt wird, während der größere Teil in Lösung bleibt, so schlägt M. Duke in einem späteren englischen Patente, Nr. 22389 (1901) vor, das Gold mit Tonerdehydrat oder mit einem Niederschlag, den man erhält, wenn man Ammoniak zu einer Lösung von 700 g Aluminiumsulfat und 300 g Zinnsalz in 100 Litern Wasser zusetzt, zu fällen. Der Niederschlag ist ein Gemisch von Tonerdehydrat und Zinnsäure. Eine bestimmte Menge dieses schlammigen Niederschlages bringt man in einen Bottich, in welchen man das Meereswasser fließen läßt, das sich mit dem Niederschlag innig mischt. Man läßt 2—8 Stunden absetzen, hierauf dekantiert man das überstehende Wasser, um die Operation mit neuen Mengen zu wiederholen, bis der Niederschlag genug mit Gold beladen ist. Er wird hierauf entfernt, umgeschmolzen und auf metallisches Gold verarbeitet.

Nach einem belgischen Patent, Nr. 156558 von De Wilde in Brüssel, setzt man dem Meereswasser eine salzaure Lösung von Zinchlorür zu, welche das im Meereswasser enthaltene Gold in Cassius-Purpur verwandelt. De Wilde setzt zunächst auf eine Tonne Wasser unter Umrühren  $\frac{1}{2}$  kg gelöschten Kalk hinzu. Dieser ruft nach Th. Schloising<sup>2)</sup> die Bildung eines weißen, flockigen Niederschlags von Magnesiumhydroxyd hervor auf Kosten des Magnesiumchlorids, welches im Meereswasser enthalten ist. Wendet man nun einen Überschuß von Zinchlorür an, so wird der Überschuß durch den Kalk als Zinnhydrat gefällt, das sich mit dem gebildeten Magnesiumhydroxyd absetzt. Diese Mischung von Zinnhydrat und Magnesiumhydroxyd hat ebenfalls die Eigenschaft, das im Meereswasser enthaltene Gold als Cassius-Purpur zu fällen. Wenn man in dem Magnesiumhydroxyd hinreichende Mengen von Gold angereichert hat, so wird dieses gewaschen und hierauf der Cyanierung unterworfen mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcyanid (500 g Kaliumcyanid auf 1 cbm gewöhnliches Wasser). Die Auflösung des Cassius-Purpur erfolgt sehr schnell, wobei die braune Farbe des Magnesiumhydroxyds in Weiß übergeht. Die Lösung, welche die Doppelverbindung Kaliumgoldcyanür<sup>3)</sup> ( $AuKC_2$ ) enthält, wird nach bekannten Methoden behandelt, entweder mit Zink oder durch Elektrolyse oder

<sup>1)</sup> Nach Moniteur Scient. 19, 668—674 (1905).

<sup>2)</sup> Compt. r. Acad. d. sciences 1881, 186.

<sup>3)</sup> Diese Z. 18, 984, 1905.