

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> ( $AuKC_{24}$ ) 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.

durch eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, wie es Wilde 1895 vorgeschlagen hat. Durch diesen Vorgang fällt die gesamte Menge des gelösten Goldes in Form einer Mischung von Kupferyanür und Goldeyanür, die absolut unlöslich ist, woraus leicht das Gold zu gewinnen ist durch Glühen und Auflösen des gebildeten Kupferoxyds in einer Säure. Die praktische Ausführung dieses Verfahrens gestaltet sich dermaßen, daß an einer Stelle, wo eine Meeresströmung ist, und die Analyse zeigt, daß das Wasser reich genug an Gold ist, auf Klippen oder Riffen Pumpen und Hebwerke mit elektrischen Antrieben errichtet werden. Dazu würde eine elektrische Anlage notwendig sein und mehrere Leitungen, die das Wasser in ein System von Bottichen führen, wo es mit der salzsauren Lösung von Zinnchlorür und dem gelöschten Kalk behandelt wird.

Um die Mischung vom kalkhaltigen Niederschlag zu befreien, läßt man sie in Dekantationsgefäß laufen, wo man sich des Prinzips bedienen würde, welches angewendet wird, um Kesselspeisewasser, welches doppelkohlensaure alkalische Erden gelöst enthält, von dem Niederschlag zu befreien, der durch Behandlung des Wassers mit Kalk und Soda entsteht (Apparate zum Enthärten des Kesselspeisewassers von Derbauw, Reisert). Man benutzt zu diesem Zweck einen runden oder viereckigen Bottich von 4 m Höhe, an welchem ein vertikales, an beiden Seiten offenes Rohr von Metall (Durchmesser 80—100 cm) angebracht ist, welches den Rand des Bottichs überragt und ungefähr 1 m vom Boden endet.

Wenn wir annehmen, daß man den Bottich anfüllt, indem man in das breite Rohr die mit Gold beladene, das Magnesiumhydroxyd enthaltende Flüssigkeit einfließen läßt, so erhält man eine Strömung, die in dem breiten Rohr herabfließt, während die getrübte Flüssigkeit im Inneren des Bottichs den aufsteigenden Weg einnehmen und schließlich über den Rand steigen wird, wenn man ihr nicht einen Abfluß schafft mittels Hähnen, die etwas tiefer als der obere Rand angebracht sind. Während dieses Aufsteigens, das verhältnismäßig langsam erfolgt, wird das Magnesiumhydroxyd Zeit gewinnen, zu Boden zu sinken, und klares, von Gold befreites Wasser wird aus den Hähnen abfließen, das nun ins Meer geleitet wird in der Abflußrichtung der Meeresströmung. Hähne, die unten am Bottich angebracht sind, gestatten es, einen Teil des schlammigen Niederschlags von Magnesiumhydroxyd, das den Cassius-Purpur und einen Überschuß von Zinnoxyhydrat enthält, abzulassen. Dieser Schlamm wird im breiten Rohr mit neuem Meereswasser gemischt. Ist der Niederschlag genügend goldreich befunden, so wird er abgelassen und in Filterpressen abgepreßt. Eventuell kann er in demselben Filter der Cyanierung unterworfen werden, um daraus das Gold zu gewinnen.

Die oben erwähnten Dekantationsbottiche sind außerordentlich wirksam, denn durch einen Apparat, der würfelförmig mit 5 m Seitenlänge ist (also eine Kapazität von 125 cbm hat), könnte man binnen 24 Stunden einige Tausend Kubikmeter getrübter Flüssigkeit entgoldnen. Man könnte auch die ganze Anordnung auf eigens dazu konstruierten Schiffen aufbauen, die dann auf die Auffindung der goldreichsten Meeresströmungen auszugehen hätten.

Neuerdings hat sich Ciantar in London ein Verfahren und einen Apparat für die Goldgewinnung aus Meereswasser und anderen, dieses Metall enthaltenden Gewässern patentieren lassen. (Belgisches Patent Nr. 181 802.) Der chemische Vorgang besteht darin, daß das Meereswasser mit Quecksilber sehr innig geschüttelt wird, wobei die im Meereswasser in feiner Verteilung enthaltenen Goldpartikelchen niedergeschlagen werden.

In jüngster Zeit hat sich in England eine Gesellschaft mit Sir William Ramsay an der Spitze gebildet, welche die Absicht hat, nach ihrem eigenen Verfahren das Gold aus dem Meereswasser zu gewinnen.

## Über die Parrsche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen.

Von E. J. CONSTAM und R. ROUGEOT.

(Eingeg. d. 10./5. 1906.)

Vor einiger Zeit wurde uns von dem Vorstande einer Steinkohlenbergwerksgesellschaft im rheinisch-westfälischen Grubenbezirk mitgeteilt, daß die Verbrennungswärmen von Steinkohlenproben, welche im Laboratorium einer der Gesellschaft gehörenden Zeche mittels eines neu angeschafften Parrschen Kalorimeters gefunden wurden, weder übereinstimmten mit den in der kalorimetrischen Bombe gefundenen Werten, noch mit denjenigen, welche sich nach der Verbandsformel aus der Elementaranalyse berechneten.

Mangels eigener Erfahrungen mit dem Parrschen Kalorimeter sahen wir uns veranlaßt, die einschlägige Literatur etwas genauer durchzusehen, wobei wir auf so widersprechende Angaben über die Leistungen des Apparates stießen, daß wir es für angezeigt fanden, uns durch eigene Versuche ein selbständiges Urteil darüber zu bilden. Wir ließen uns also von der erwähnten Zeche ihr Parrsches Kalorimeter (2 Patronen nebst Zubehör) kommen und untersuchten damit 26 Proben verschiedener Steinkohlen, die unmittelbar vorher von verschiedenen Beobachtern in unserem Laboratorium in verschiedenen kalorimetrischen Bomben (eine nach Mahler, eine nach Bunte, eine nach Langbein), aber stets in komprimiertem Sauerstoff von 25 Atm. Druck, kalorimeteriert worden waren, wobei die größte Abweichung der gefundenen Verbrennungswärme bei zwei Parallelversuchen 19 Kal. betrug.

Da die Resultate unserer Prüfung des Parrschen Kalorimeters wohl allgemeines Interesse besitzen dürften, übergeben wir sie hiermit der Öffentlichkeit.

Parr, der Erfinder des Verfahrens, brennbare Substanzen mittels des aus Natriumsperoxyd entbundenen Sauerstoffs zu verbrennen, hat in seiner ersten Veröffentlichung<sup>1)</sup> ausdrücklich seinen Apparat als geeignet bezeichnet, um bei jüngeren, gasreichen, amerikanischen Kohlen die Verbrennungswärme zu ermitteln. Parrs Beobach-

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc. 22, 646 (1900).