

O. Obrégia, L. Pelet, aus der Würzburger Zeit: H. Ley, Cecil H. Desch, K. Hugo Bauer, Mollwo Perkin, Th. Easterfield, aus der Leipziger Zeit: St. Pilat, B. S. Wiegner, Waldemar Fischer, G. Reddelien, Friedr. Bergius, P. Ruggli, Y. Shibata, K. H. Meyer, J. Heilbron, A. Korczinsky, H. Hibbert, K. Hubacher, K. Schaefer†, Franz Hein, Robertson, Robinson, K. Weygand.

Arthur Hantzsch gehört der ungefähr der Mitte des vorigen Jahrhunderts entstammenden, alten Generation von chemischen Forschern an, die zum großen Teil aus den Schulen von Robert Bunsen, A. W. v. Hofmann, August Kekulé und Adolf v. Baeyer hervorgehend, mit ihren großen Lehrern zusammen die moderne organische Chemie und die organisch-chemische Industrie geschaffen haben. Die wunderbar rasche, fast gleichzeitige Entwicklung der reinen organischen Chemie und der organisch-chemischen Technik war dem schon damals beginnenden engen Zusammenwirken der akademischen Forscher mit hervorragenden Forschern auf dem Gebiete der angewandten organischen Chemie zu verdanken. Viele von dieser alten Generation sind für immer von uns gegangen, aber ihre Schöpfungen leben weiter und ihre Namen bewahrt die chemische Nachwelt in dankbarem Gedächtnis.

Auch von dem akademischen Dreigestirn Victor Meyer, Emil Fischer, Arthur Hantzsch weilt nur der Letztgenannte, fast unberührt von den Wirkungen der Zeit, in voller Arbeitskraft noch unter uns und wenn er auch nach Erreichung der Altersgrenze aus dem akademischen Lehramt scheiden muß, so steht doch zu hoffen, daß seine Forschertätigkeit dadurch keine Unterbrechung erfahren wird, denn auf Gelehrte von den Qualitäten eines Arthur Hantzsch paßt das Wort vom „wohlverdienten Ruhestand“ nicht. Es klingt da fast wie Ironie. Möge es ihm noch viele Jahre vergönnt sein, weiter wirken zu können am Webstuhl der Forschung und wie bisher die goldenen Fäden zu flechten zum Prunkgewand der Chemie, das nur die großen Meister zu weben verstehen. Es ist dies das Beste, was der Verein deutscher Chemiker dem Jubilar zu seinem 70. Geburtstag wünschen kann und wünschen will.

C. Paal.

## Das Gold im Meerwasser

von F. HABER.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem.

(Vorgetr.<sup>1)</sup> und eingeg. 29. Mai 1926.)

Dieser Vortrag gibt einen Bericht von mehrjähriger Beschäftigung mit dem Golde und Silber im Meerwasser. Von den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts zieht sich bis in die neueste Zeit eine fortlaufende Kette von Vorschlägen in der Fachliteratur, die auf Goldgewinnung aus dem Meerwasser gerichtet sind, und die Zeitungen berichten immer wieder von erfolgreichen Versuchen, die man an der und jener Stelle der Erde nach einem dieser Verfahren gemacht habe. Etwas Verlässliches ist über den Erfolg solcher Bemühungen meines Wissens niemals in die Öffentlichkeit gedrungen.

Aber näher betrachtet erschien die Sache, als ich sie nach dem Weltkrieg aufgriff, angesichts des Standes unserer Kenntnisse nicht unmöglich. Denn wenn man nicht genau unterrichtet war, wieviel Gold das Meerwasser enthält und gelegentlich ein Beobachter bei dem Versuche des Nachweises auch ein negatives Resultat erhal-

ten hatte, so gruppieren sich doch so viele Angaben um den Wert von 5–10 mg pro cbm, daß man wohl glauben konnte, in weiten Meeresgebieten mit ihm rechnen zu dürfen<sup>1)</sup>. Ein solcher Gehalt erscheint sehr klein, wenn man daran denkt, daß südafrikanische Erze, die zur Verarbeitung kommen, tausendmal so viel, nämlich 10 g in der Tonne, aufweisen, und er ist auch noch sehr klein gegenüber dem zehnmal geringeren Goldgehalt der Seifen von rund 1 g je Tonne, die nach dem Baggerprozeß verarbeitet werden. Aber Wasser mit dem genannten Goldgehalt erscheint auf der anderen Seite im Vorteil, weil es eine Lösung darstellt, welche die Naßmetallurgie des Goldes erst mit großem Aufwand bereitet. Es kommt nur darauf an, ob es möglich ist, mit geringem Aufwand an Material und Arbeit das Edelmetall in Form eines goldreichen Konzentrats aus dem Meerwasser zu gewinnen, das man ebenso leicht weiter verarbeiten kann, wie die Konzentrate natürlicher Golderze, die auf dem Festland gefunden werden. Die Aufgabe erscheint sogar verlockend, weil sie im Falle des Gelingens einen praktisch unerschöpflichen Goldvorrat erschließt, den Svante Arrhenius<sup>2)</sup> unter der Voraussetzung von 6 mg Gold pro Tonne Meerwasser früher einmal zu 8 Milliarden Tonnen berechnet hat.

Die übliche Annahme ging zur Zeit des Beginns der Versuche dahin, daß das Gold im Meerwasser als Salz der Aurichlorwasserstoffsäure vorhanden sei. Darum sind Dr. Johannes Jaenicke und ich bei der Bearbeitung von der Frage ausgegangen, wie man aus einer Salzlösung von der Zusammensetzung des Meerwassers, der pro Tonne einige Milligramme Gold in Form von Goldchlorwasserstoffsäure zugesetzt waren, diesen Zusatz in Gestalt einer goldreichen und leicht verarbeitbaren Abscheidung herausnehmen könnte. Im Laufe der Versuche wurde dann die Lösung des umständlichen Gemenges der zahlreichen Salze durch 3% ige Kochsalzlösung ersetzt und bei Versuchen im großen Maßstabe wurde 0,6% ige Chlormagnesiumlösung verwendet, die den gleichen Flockungswert für Kolloide hat.

Die rund 30 verschiedenen Vorschläge der Patentliteratur zur Goldgewinnung aus Meerwasser knüpfen im allgemeinen an die Erfahrungen an, die bei geläufigen Goldgewinnungsverfahren gewonnen worden sind<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Es sei auf die folgende Literatur verwiesen: Stelzner-Bergeat, Erzlagertstätten I, 360 (Leipzig 1904). — Beyerschlag-Krusch-Vogt, Lagerstätten der nutzbaren Mineralien<sup>2</sup> I, 152. — Krusch, Untersuchung und Bewertung der Erzlagertstätten<sup>3</sup> 230. — Beck, Erzlagertstätten<sup>4</sup> II, 482. — F. W. Clarke, The Data of Geochemistry<sup>5</sup> 124 (1924). — T. K. Rose, The Metallurgy of Gold<sup>6</sup> 76 (1915); Microchemie 4, 46 (1926). — Doelter, Handbuch der Mineralchemie III, 913. — Moissan, Traité de chimie minérale V, 602. — Mellor, Inorganic Chemistry III (1923). — Alle diese Werke bringen Angaben, die mindestens ganze Milligramme Gold in der Tonne Seewasser behaupten. In einigen kürzeren deutschen Lehrbüchern der anorganischen Chemie findet sich der Wert 0,02 mg pro Tonne, ohne daß es mir möglich gewesen wäre eine Originalarbeit ausfindig zu machen, auf die sie zurückgeht.

<sup>2)</sup> Lehrbuch der kosmischen Physik I, 359 (1903).

<sup>3)</sup> Folgende Aufzählung der einschlägigen Patente sei hier mitgeteilt: H. A. Hunicke, USP. 560 997 vom 11. 12. 1893; W. F. Heathman, USP. 576 118 vom 1. 4. 1895; G. O. Pearce, USP. 556 690 vom 8. 5. 1895; J. C. Montgomerie, EP. 29 721 vom 15. 12. 1897; W. S. Rock u. J. Sinel, EP. 3653 vom 14. 2. 1898; J. F. Duke, EP. 12 610 vom 16. 6. 1899; H. C. Bull u. A. Watling, EP. 14 097 vom 8. 7. 1899; J. F. Duke, USP. 734 683 vom 27. 12. 1899; H. C. Bull u. A. Watling, DRP. 129 870 vom 1. 2. 1900; J. F. Duke, EP. 22 389 vom 8. 12. 1900; P. de Wilde, BelgP. 156 558 vom 17. 5. 1901; W. H. Martin u. The Thames Mining Machinery Company, Limited, EP. 23 422 vom 19. 11. 1901;

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 39, 662 [1926].

Da gab es früher das Chlorverfahren, bei welchem Gold-erze mit Chlorwasser gelaugt, und die Lösung nach dem Austreiben des überschüssigen Chlors mit Kohle ent-goldet wurde. Die gleiche Verwendung der Kohle in ihren verschiedenen Formen zur Entgoldung des Seewas-sers lag darum außerordentlich nahe. Da war die be-kannte Goldgewinnung durch Extraktion von Schlämmen und Sanden mit Cyanidlösungen, aus denen das Edel-metall durch unedlere Metalle wie Zink und Aluminium oder durch den elektrischen Strom zur Ausscheidung ge-bracht wurde. Es konnte nicht fehlen, daß die Goldab-scheidung aus dem Seewasser in gleicher Art empfohlen wurde. Schließlich haben sich die Erfinder an das übliche Amalgamationsverfahren angelehnt, bei welchem mit grobem Goldstaube beladenes Wasser mit Queck-silber in Berührung gebracht wird, welches das Gold auf-nimmt und damit ein verarbeitungsfähiges Amalgam lie-fert. So entstanden Vorschläge, das Gold im Seewasser zu reduzieren und zugleich Quecksilber zur Abscheidung zu bringen, das sich mit dem Golde legierte. Neben diesen Vorschlägen treffen wir andere, die aus etwas fernerliegenden Zusammenhängen stammen. Statt der Metalle und der Kohle werden Eisenoxydul enthaltende Schlacken zur Entgoldung vorgeschlagen, weil die Re-duktionskraft des Eisenoxyduls zur Ausscheidung des leicht reduzierbaren Goldes aus goldchlorwasserstoff-saurer Lösung schon genügt. In Anlehnung an die Wasserreinigung werden Zeolithe zur Entgoldung emp-fohlen und statt der Kohle werden andere Adsorptions-mittel vorgeschlagen. Schließlich ist einer wichtigen Gruppe von Vorschlägen zu gedenken, nach denen an-organische Verbindungen im Seewasser zur Ausfällung gebracht werden, die das Gold in sich einschließen und nach der Trennung vom Seewasser auf Gold verarbeitet werden sollen.

Wir haben die patentierten Vorschläge nur zum kleinsten Teile durchgeprüft. Manche bedurften keiner Versuche, um als unverwendbar erkannt zu werden. Gegen die Fällung des Goldes mit Hilfe von Metall sprach die in Analysen aus älterer Zeit zum Ausdruck kommende Erfahrung, daß die Kupferbeschläge von

E. Bouchaud-Praceiq, FP. 320 217 vom 4. 4. 1902; W. L. Peet, EP. 3470 vom 13. 2. 1903; H. C. Ciantar u. U. Ciantar, EP. 689 vom 11. 1. 1904; H. C. Ciantar u. U. Ciantar, NorwP. 15 139 vom 10. 1. 1905; H. C. Ciantar u. U. Ciantar, FP. 350 668 vom 10. 1. 1905; H. C. Ciantar u. U. Ciantar, SpanP. 35 314 vom 11. 1. 1905; H. C. Ciantar u. U. Ciantar, BelgP. 181 802 vom 11. 1. 1905; H. C. Ciantar u. U. Ciantar, ItP. 205/1321, 75 029 vom 11. 1. 1905; H. C. Ciantar u. U. Ciantar, SchwedP. 21 304 vom 20. 1. 1905; H. C. Ciantar u. U. Ciantar, DänP. 8220 vom 21. 1. 1905; P. de Wilde, BelgP. 186 129 vom 5. 8. 1905; J. D. Riedel, A.-G., DRP. 208 859 vom 19. 3. 1907; E. Lapisse, FP. 440 519 vom 5. 5. 1911; E. Baur u. O. Nagel, DRP. 272 654 vom 30. 7. 1912; E. Baur u. O. Nagel, FP. 460 680 vom 23. 7. 1913; E. Baur u. O. Nagel, EP. 16 898 vom 23. 7. 1913; O. Nagel, OestP. 74 075 vom 8. 1. 1916; M. L. E. Baudin, FP. 481 495 vom 14. 4. 1916; O. Nagel, NorwP. 28 369 vom 30. 12. 1916; O. Nagel, NiederlP. 7713 vom 30. 12. 1916; O. Nagel, DänP. 22 799 vom 30. 12. 1916; O. Nagel, DänP. 24 830 vom 30. 12. 1916; O. Nagel, EP. 103 310 vom 12. 1. 1917; E. Baur u. O. Nagel, OestP. 78 599 vom 18. 1. 1917; E. Baur u. O. Nagel, DRP. 300 994 vom 19. 1. 1917; E. Zander, DRP. 310 722 vom 21. 3. 1917; E. Baur u. O. Nagel, NiederlP. 9605 vom 18. 3. 1918; E. Baur u. O. Nagel, DänP. 23 881 vom 18. 3. 1918; E. Baur u. O. Nagel, EP. 114 316 vom 22. 3. 1918; E. Baur u. O. Nagel, NorwP. 29 405 vom 4. 4. 1918; M. L. E. Baudin, USP. 1 375 441 vom 7. 4. 1917; Siemens & Halske A.-G., DRP. 333 758 vom 17. 8. 1918; Siemens & Halske A.-G., DRP. 338 129 vom 17. 8. 1918; A. Goldberg, DRP. 338 128 vom 29. 5. 1919; E. Zander u. A. Husserl, NorwP. 31 775 vom 15. 10. 1919; A. H. Imbert, FP. 526 996 vom 30. 9. 1920; Dr. K. Schultze, DRP. 360 819 vom 3. 11. 1921.

Schiffen und Werftpfählen nach jahrelangem Verweilen im Seewasser höchstens 2 g Gold und meistens viel weni-ger pro Tonne Metall enthalten haben <sup>4)</sup>. Bei unedleren Metallen als Kupfer mußte nutzloser Verbrauch durch den Sauerstoffgehalt des Seewassers als Nachteil hinzu-kommen. Ist doch in dem luftgesättigten Oberflächen-wasser des Meeres ein Milliäquivalent Sauerstoff im Liter vorhanden. Bei dem großen Reichtum des See-wassers an Chlorionen muß dieser Sauerstoff auf die un-edlen Metalle schnell einwirken und bei stöchiometri-schem Umsatz 10 000 mal mehr von dem unedlen Metalle in Anspruch nehmen, als die vorausgesetzten 5–10 mg Gold in der Form von Aurisalz zu ihrer Reduktion ver-brauchen. Der Vergleich mit der Fällung der Cyanid-laugen durch unedle Metalle trägt dem großen Konzen-trationsunterschiede nicht Rechnung. Nach den Literat-urangaben enthalten die Endlaugen des Cyanidprozesses, die nach der Fällung zurückbleiben, noch 150 mg Gold im cbm, also ein hohes Vielfaches des Goldgehaltes, auf den nach den alten analytischen Daten im frischen Seewasser zu rechnen war. Diese Überlegung traf auch die elektro-lytische Goldabscheidung, da für die Endlaugen bei dem Cyanidprozeß nach der Fällung durch den elektrischen Strom der noch höhere Gehalt von 600 mg Gold pro cbm angegeben wird.

Es leuchtet auch ohne weiteres ein, warum die große Verdünnung den Erfolg aufhebt.

Die gelöste reduzierbare Substanz muß die Metall-oberfläche erreichen. Flüssigkeitsströmungen sind außer-stande, sie mit der Metalloberfläche in unmittelbaren Kontakt zu bringen. Denn die letzte Flüssigkeitsschicht vor einer festen Fläche wird von den Flüssigkeitsströ-mungen nicht erfaßt, sondern verbleibt wegen des großen Betrages der äußeren Reibung in Ruhe. Die gelösten fäll-baren Anteile müssen also die letzte Flüssigkeitsschicht durch Diffusion durchdringen. Die Diffusionsgeschwindig-keit aber hängt von der Konzentration des gelösten Be-standteiles ab und wird äußerst klein, wenn diese Kon-zentration auf Milligramme im Kubikmeter sinkt. Man kann dem abhelfen, wenn man die Berührungsfläche von Fällungsmittel und Flüssigkeit außerordentlich groß macht. Aber bei grobteiligen festen Fällungsmitteln gibt das behilflich große Massen für eine kleine Menge des gefällten Gutes und bei feinteiligen Anordnungen sind große Strömungswiderstände und schnelle Ver-stopfung durch nie fehlende schwimmende Verunreini-gungen und durch das abgeschiedene Gold selber zu er-warten. Als analytische Methode läßt sich die Fällung durch Metalle für sehr schwache Goldsalzlösungen leicht ausbilden. Herr Engelhard hat in meinem Institut kleine, nach Bedarf kathodisch polarisierte Bleischwamm-platten von der Art der Akkumulatorenplatten als Filter verwendet und damit den Goldgehalt künstlichen See-wassers gut zurückgehalten. Aber ein technisches Ver-fahren erwächst so nicht.

Die Verwendung fester Adsorptionsmittel zur Ex-traktion der (angenommenen) Goldchlorwasserstoffsäure aus dem Meerwasser hat etwas Bestechendes. Die Freundlichsche Adsorptionsisotherme bringt zum Ausdruck, daß eine außerordentliche Verdünnung des Adsorptivs die Beladung des Adsorbens nur in beschei-denem Maße herabsetzt. Es bedarf lediglich der Auf-findung eines wirtschaftlich geringwertigen Adsorbens, das gegen goldchlorwasserstoffsäure Salze ein spezi-fisches Adsorptionsvermögen aufweist. Herr H. Koch

<sup>4)</sup> Angaben bei *Liversidge*, Chem. News 74, 182 [1896].

hat vor einigen Jahren im Züricher Laboratorium ein solches spezifisches Adsorptionsvermögen beim Koks aufzeigen zu können geglaubt. Eine Nachprüfung seiner Angaben durch Herrn Matthias in meinem Institute hat nicht zu einer Bestätigung geführt. Das scheinbare Adsorptionsvermögen des Kokses beruht auf der reduzierenden Wirkung der schwefligen Säure, die er abgibt. Indessen möchte dem sein, wie ihm wolle, wenn nur die Sicherheit bestände, daß das Gold in gelöster Form als aurichlorwasserstoffsäures Salz vorläge. Gegen diese Annahme bestehen aber ernste Bedenken. Deshalb muß man sich an solche Verfahren halten, die auf gelöstes wie auf reduziertes Metall in gleicher Weise ansprechen.

So schien es zweckmäßiger, den anderen Weg zu gehen, den die an letzter Stelle erwähnten Patentvorschläge ins Auge fassen. Er hat seinen Ausgangspunkt offenbar in der Fragestellung, ob sich nicht einige mg Gold in der Tonne Salzwasser filtrierbar ausfällen lassen. Das gelingt in der Tat bis zu einem gewissen Maße, wenn man das Fällungsmittel richtig wählt und ein dichtes Filter benutzt. Die Tabelle I zeigt Gruppen solcher Versuche, die von drei verschiedenen Beobachtern in meinem Institute ausgeführt worden sind. Die Herstellung der Filter war nicht völlig gleich. Auch die angewandten Mengen der Fällungsmittel, die Zeit zwischen Fällung und Filtraten, die die Filtrierbarkeit um so mehr begünstigt, je länger sie ist, und schließlich die Filtriergeschwindigkeit stimmen bei den verschiedenen Beobachtern nicht genau überein. Aber die Daten der drei Versuchsgruppen sind in sich vergleichbar und geben zusammen betrachtet qualitativ dasselbe Bild.

Tabelle I.

Goldausbeute bei Fällung einer goldhaltigen 3 % igen Kochsalzlösung mit verschiedenen Fällungsmitteln und Benutzung verschiedener Filter.

Goldgehalt: 10 mg Au/m<sup>3</sup> (Goldchlorwasserstoffsäure).

Fällungsmittel	Filter	Goldausbeute %
I.		
Alkalische Hydrazinlösung	Papier (Marke Blauband von Schleicher und Schüll)	10
Alkalische Hydrazinlösung	dto. mit Acetylcellulosebrei verdichtet	16,4
Alkalische Hydrazinlösung	Naphthalin	26
II.		
Alkalische Hydrazinlösung	Papier, gleiche Marke	22
	Naphthalin	63
III.		
Schweflige Säure	Papier, gleiche Marke	3
	Naphthalin	2,9
Schwefelwasserstoff	Papier, gleiche Marke	35,6
	Naphthalin	31,8

Es leuchtet aus ihnen ohne weiteres ein, daß die Zusammenballung des reduzierten Metalls zum filtrierbaren Niederschlage bei den außerordentlichen Verdünnungen eine Unterstützung fordert. Die freiwillige Vergrößerung bei Begegnung der Primärteilchen, die ein Fällungsmittel als erstes Erzeugnis liefert, verläuft zu langsam. Eine solche Unterstützung besteht in der Hervorbringung eines Niederschlages in der Flüssigkeit, dessen Teilchen sich mit den Goldteilchen mechanisch vereinigen. Es scheint, daß man fast jeden Niederschlag verwenden kann, um Gold mitzunehmen. Aber das wesentliche ist, daß seine vollständige Mitnahme durch eine sehr kleine Niederschlagsmenge erreicht wird. Das Beispiel eines Niederschlages, der empfohlen worden ist und sich nicht eignet, weil er diesem wesentlichen Gesichtspunkte nicht

genügt, ist die Fällung von Ferrohydroxyd, das durch den gelösten Sauerstoff in Ferrihydroxyd übergeht. Auch darum ist dieser Hilfsniederschlag ein Beispiel unzweckmäßiger Auswahl, weil er sich, wie bekannt, schlecht filtriert, und weil die weitere Verarbeitung auf Gold im trockenen Verfahren Anstände hat. Das Gegenbeispiel eines geeigneten Hilfsniederschlages, welches wir ausgearbeitet haben, bildet die Ausscheidung, die man durch einen Zusatz von 0,4—0,8 g Alkalipolysulfid zur Tonne künstlichen goldhaltigen Meerwassers erhält. Das Alkalipolysulfid wird durch die anwesende Kohlensäure zersetzt und scheidet Schwefel ab. Der Schwefel nimmt das Gold auf, das als solches vorher zugegen war oder durch das Sulfid ausgefällt wird. Künstliches Meerwasser oder 3 % ige Kochsalzlösung enthält, aus technischen Salzen bereitet, immer soviel Schwermetall, daß sich eine auf dem Filter sichtbare Spur der Sulfide verunreinigender Metalle ausscheidet. Im natürlichen Seewasser fehlt sie. Da sie aber den Erfolg der Fällung begünstigt, so haben wir zweckmäßig gefunden, eine Spur Kupferionen in das Wasser zu bringen.

Die Mengen von Polysulfid und Kupferionen sind so klein und der goldreiche Niederschlag, den sie liefern, so feinteilig, daß man zu keinem befriedigenden Ergebnisse käme, wenn man die gewöhnlichen Filter verwenden wollte. Die gewöhnlichen Filter der Laboratorien sind Oberflächenfilter. Ihre Poren sind kleiner als die Teilchen des Filtergutes. Darum dringt das Wasser in die Poren ein und durch diese hindurch, während das Filtergut auf der Oberfläche des Filters zurückbleibt. Bei unserem Niederschlage verstopfen sich die Oberflächenfilter ziemlich bald und zeigen dann einen übermäßigen Widerstand. Aber man kann mit geringem Widerstand zum Erfolge kommen, wenn man ein Tiefenfilter verwendet. Bei den Tiefenfiltern sind die Poren größer als die Teilchen des Niederschlages. Die ganze Trübe dringt in das Tiefenfilter ein. Aber die Flüssigkeit läuft klar ab, weil die Teilchen auf dem Wege durch die Poren sich an die Porenwände setzen und dort hängenbleiben. Solche Tiefenfilter verwendet die Technik der Wasserreinigung zur Abscheidung des Eisenhydroxyds, das bei der Durchlüftung des Wassers entsteht. Der Effekt beruht auf der Zentrifugalkraft, die sich an jeder Krümmung des Flüssigkeitsweges in den Poren betätigt und die Schwebeteilchen, deren Diffusionsgeschwindigkeit praktisch null ist, durch die ruhende letzte Flüssigkeitsschicht an der Oberfläche des porösen Materials bis zu der Porenwand hindurchtreibt, an der sie hängenbleiben. Die Wirkung ist im Prinzip dieselbe, wie bei den Gasreinigern, in denen ein Gas von Schwebeteilchen, z. B. von Teertropfen, dadurch befreit wird, daß es im Zickzack durch gelochte Bleche geführt wird. In unserem Falle hat Sand von 0,22 mm Korndurchmesser sich in 10 cm Schichthöhe als ein geeignetes Tiefenfilter erwiesen. Man kann künstliches Meerwasser mit einem kleinen Goldgehalte 3 Minuten nach Zusatz der angegebenen Chemikalien erfolgreich filtrieren und bei der Filtration mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von nahezu  $\frac{1}{2}$  m pro Minute durch eine 10 cm starke Schicht solchen Sandes während vieler Stunden alles Gold zurückhalten. Das Filter verlangt vor dem Gebrauche eine schwache Beladung mit Schwefel, der in seinen Poren zur Ausscheidung kommt. Wenn der Widerstand beim Gebrauche zu hoch gestiegen ist, wird der Sand aufgewirbelt, wodurch der Niederschlag sich von den Sandkörnern abreibt. Das abgeriebene Filtergut stellt ein wegspülbares goldreiches Konzentrat dar, dessen weitere Verarbeitung keine Schwierigkeit mehr bietet. Die folgende Tabelle II erläutert die Leistung des

Verfahrens. Sie ist Versuchsreihen entnommen, die Herr Zisch im hiesigen Laboratorium mit größeren Flüssigkeitsmengen und Hilfsmitteln ausgeführt hat.

Tabelle II.

Goldausbeute bei Fällung mit dem 75fachen Gewichte des Goldes an Kaliumpolysulfid und Filtration durch eine 10 cm hohe Sandschicht.

Korngröße des Sandes: 0,22 mm Durchmesser.

Lösung: 0,6%  $\text{MgCl}_2$  in Wasser.

Goldgehalt vor dem Filter: 5 mg Au/m<sup>3</sup> (Goldchlorwasserstoffsäure).

Druckgefälle am Filter: 4 m Wassersäule.

Zeit nach Versuchsbeginn Minuten	Filtriergeschwindigkeit m/Stunden	Durchlauf an Gold ‰
15	37	13
147	34	3
330	28	1
420	26	< 1
560	22	< 1
660	19	1

Bis zu diesem Punkte ließen sich die vorbereitenden Arbeiten mit künstlichem Seewasser oder Ersatzlösungen führen. Um weiter zu gelangen, war es notwendig, mit dem echten Meerwasser zu arbeiten und empfehlenswert, die Versuche auf hoher See zu machen.

Das Meerwasser ist nicht schlechthin eine Lösung der bekannten anorganischen Salze, sondern es enthält daneben anorganische und organische Schwebestoffe, nämlich Gesteinstrübe einerseits, pflanzliche und tierische Lebewesen und ihre abgestorbenen Reste andererseits. Es waren für unseren Zweck sicherlich um so mehr Störungen zu gewärtigen, je mehr Schwebestoffe das Meer enthielt, und deswegen war es richtig, die Nähe der Küsten zu meiden, an denen mineralische oder organische Schwebestoffe besonders reichlich vorhanden sind. Die Zählung der Organismen im Liter des Meerwassers, die Lohmann (1911) durchgeführt hat, lehrt, daß ihre Dichte im Oberflächenwasser in der Flachsee einerseits, in Hochseegebieten, die näher der Küste und in kälteren Klimaten liegen, andererseits und schließlich in der tropischen küstenfernen Hochsee sich wie 1000 : 20 : 2 verhält. Ähnlich steht es um die mineralische Trübe, die vornehmlich aus Ton besteht, der von verwittertem Feldspat her stammt, durch die Flüsse ins Meer getragen und durch den Salzgehalt des Meerwassers allmählich ausgeflockt wird.

Es bedurfte der Befragung von Sachverständigen auf dem Gebiete des Schiffbaus und des Schiffverkehrs, um festzustellen, ob Aussicht war, mit wirtschaftlichem Nutzen auf der hohen See ein Goldgewinnungsverfahren auszuüben, für das man eigene Schiffe verwendete, die große Massen des Meerwassers durch ein grobes Vorfilter und danach mit Zusatz der kleinen Mengen von Alkalipolysulfid und Kupfervitriol durch unsere Feinfilter aus Sand pumpeten. Die Auskünfte der Schiffswerft Vulkan und der Hamburg-Amerika-Linie, denen wir Dank schulden, machten es wahrscheinlich, daß wenige mg Gold in der Tonne die Betriebskosten decken würden. Ein oder zwei mg Gold, die darüber hinaus pro cbm Wasser gewonnen würden, bedeuteten dann einen reichlichen Ertrag.

Dank dem Interesse der Hamburg-Amerika-Linie konnte ich dann unter Mitwirkung der Herren Eisner und Ehlermann mit den Mitteln der Metallbank und der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, denen ich ganz besonderen Dank abzustatten habe, ein schwimmendes Laboratorium einrichten, mit dem ich in Begleitung meiner Assistenten, der Herren Eisner, Lehrecke,

Matthias und Zisch von Hamburg nach Nord- und Südamerika gefahren bin.

Das Ergebnis dieser Reisen war für das bearbeitete Problem ein vollkommen und in entscheidender Weise negatives. Denn es stellte sich heraus, daß der Atlantik weder im Norden noch im Süden des Äquators etwas von dem Goldgehalte zeigte, den man bis dahin in allen großen Ozeanen angenommen hatte. Dieses Ergebnis war so überraschend und angesichts der vielen, in der wissenschaftlichen Literatur von unabhängigen Beobachtern mitgeteilten entgegengesetzten Zahlen zuerst so unglaublich, daß es uns schwer fiel, Vertrauen darauf zu setzen. So haben wir, unterstützt von ausländischen Behörden und gelehrten Institutionen, sowie von Schiffahrtslinien, Wasserproben aus allen Meeren kommen lassen, und eifrige analytische Arbeit in ihre Untersuchung hineingesteckt.

Aus dem Versuche, der Wirtschaft unseres Landes unter den Bedingungen der Nachkriegszeit durch Goldgewinnung aus dem Meere zu nützen, ist damit von selbst ein Versuch geworden, der Ozeanographie durch eine Aufklärung der Verteilung von Gold und Silber im Meerwasser zu dienen.

Diese Arbeit ist noch nicht abgeschlossen. Noch harren sehr viele Flaschen im Laboratorium der Untersuchung, und Hunderte werden zu dem gleichen Zwecke erwartet. Aber das, was unbestimmt ist, ist nach den mehr als 5000 ausgeführten Analysen nicht mehr das allgemeine Bild, sondern nur noch jene feineren Züge, die vielleicht das Interesse des Geologen zu erhoffen haben, wenn sie sich aus dem Überblick des Gesamtmaterials herauschälen lassen, für den Chemiker aber nur Bestätigungen dessen sind, was sich schon heute erkennen und sagen läßt. Ich möchte hinzufügen, daß die Nutzbarmachung unserer Goldbestimmungen für die Ozeanographie schon aus chemisch-analytischen Gründen nicht so weit reichen kann, wie die von Bestimmungen der Chlorionen oder auch nur wie die von Sauerstoffbestimmungen im Wasser. Dazu müßte entweder die Goldmenge pro Liter oder die Bestimmungsgenauigkeit größer sein.

Neun<sup>5)</sup> wissenschaftliche Mitteilungen beschäftigen sich, soweit meine Kenntnis reicht, mit dem Golde im Meerwasser. Die erste bestimmte Angabe stammt von Sonstadt, der 1872 in der irischen See an der Nordostküste der Isle of Man in der flachen Ramsaybucht Proben gezogen und darin Gold nachgewiesen hat. Sonstadt ist verschiedene Wege gegangen, um das Gold aus dem Meerwasser herauszuholen. Für den Nachweis aber hat er schließlich immer ein und dasselbe Verfahren benutzt, nämlich die Erzeugung des Cassiuschen Goldpurpurs durch den Zusatz einer kleinen Menge Zinnchlorür zu einer Auflösung des Goldes in wenig Wasser. Die bläuliche oder purpurne Färbung, die er erhielt, hat er dann quantitativ durch kolorimetrischen Vergleich mit

<sup>5)</sup> E. Sonstadt, Chem. News 26, 159 [1872] und 131 [1892] und 316 [1896]. — A. Liversidge, Journ. and Proc. Royal Soc. N. S. W. 29, 335 [1895]; Chem. News. 74, 146 und 182 [1896], ebenda 61, 277 [1890], siehe auch Journ. chem. Soc. 71, 298 [1897]. — Chr. A. Münster, Norsk Teknisk Tidsskrift [1892] 1, Journ. Soc. Chem. Ind. 11, 351 [1892]. — J. W. Pack, Min. and Sci. Press 77, 154 [1898], vgl. Revue scientifique 381 [1899]. — John R. Don, Trans. Am. Inst. Min. Eng. 27, 564 [1897]. — L. Wagoner, Trans. Am. Inst. Min. Eng. 31, 798 [1901] und 38, 704 [1907]. — P. de Wilde, Arch. Sciences phys. nat. Genève [4] 19, 559 [1905]. — J. Loevy, Chem.-Ztg. 29, 213 [1905]. — H. Koch, Kolloid-Ztschr. 22, 1 [1918].

eingestellten Goldlösungen ausgewertet, das Ergebnis des Vergleiches aber nicht zahlenmäßig mitgeteilt, sondern sich auf die vorsichtige Angabe beschränkt, daß der Goldgehalt sicher weniger als 67 mg in 1 cbm (1 grain je Tonne) betrüge. Diese Äußerung ist von verschiedenen Seiten dahin mißverstanden worden, daß der Goldgehalt, den er gefunden hatte, wohl nicht viel unter dem angegebenen Werte von 67 mg gelegen habe. Das hat Sonstadt veranlaßt, 20 Jahre später noch einmal in einer kurzen Notiz zu dem Gegenstande das Wort zu nehmen und sich gegen diese Deutung zu wehren, mit dem Hinzufügen, daß er inzwischen von der Ostspitze Englands, von Lowestoft, Wasser in einem Fasse habe kommen lassen, und bei der Untersuchung gefunden habe, daß dessen Gehalt an Gold nicht nur weniger als 67 mg, sondern ganz ungemein viel weniger betragen habe. Auch hier fehlt jede quantitative Angabe. Man darf kein Gewicht auf Analysen eines Seewassers legen, das in einem Fasse verschickt worden ist. Denn das Gold setzt sich an die Gefäßwand, von der es nicht reinlich entfernbar ist. Aber auch wenn wir nicht diese späte Notiz von Sonstadt, sondern seine ausführlichere erste Mitteilung ins Auge fassen, können wir uns dem Eindrucke nicht entziehen, daß ihm seine eigenen Befunde Bedenken eingeflößt haben müssen. Denn wenn er purpurne und bläuliche Farbtöne nach der Cassiuschen Reaktion beobachtete, die sich mit eingestellten Goldlösungen reproduzieren ließen, so kann er nach seinen genauen Angaben über seine Arbeitsweise nicht sehr viel weniger als 67 mg im cbm Seewasser gefunden haben; andernfalls würde die Empfindlichkeit der Purpureaktion unter seinen Arbeitsbedingungen nicht ausgereicht haben. Ich vermute, daß er unregelmäßige Resultate gehabt und darum seinen Ergebnissen ohne volles Vertrauen gegenübergestanden hat. Nach unseren Erfahrungen darf als sicher gelten, daß das Gold, welches er nachwies, nicht ein Bestandteil seines Meerwassers, sondern in der Hauptsache eine durch die Reagenzien und Geräte eingeschleppte Verunreinigung und allenfalls zum kleinen Teil Bestandteil mitunter suchter Trübe war. Nicht minder ungünstig muß die Beurteilung der Beobachtungen ausfallen, die fast ein Vierteljahrhundert später von Liversidge an australischen Küstenwässern gemacht worden sind. Auch Liversidge benutzt zunächst die Purpureaktion, aber in recht sonderbarer Weise. Er wählt den Zinnchlorürzusatz und die Acidität so, daß eine weiße Ausscheidung, vermutlich von Zinnsäure, eintritt und betrachtet als Zeugnis für die Anwesenheit des Goldes im Laufe von Monaten eintretende Verfärbungen dieses Niederschlages beim Stehen. Keine Erwähnung trägt dem Umstande Rechnung, daß das Meerwasser organische Stoffe enthält, obgleich seine große Fähigkeit zur Schaumbildung und der Anblick jeder Küste zur Ebbezeit den deutlichsten Hinweis darauf abgeben. Solche organische Substanz aber konnte unter den innegehaltenen Arbeitsbedingungen sehr wohl zur allmählichen Verfärbung eines Niederschlages Anlaß geben. Liversidge hat aber nicht nur solche qualitative Proben angestellt, sondern eine Anzahl quantitativer Analysen gemacht, bei denen er sich der dokimastischen Methode bediente. Die dokimastische Methode beruht darauf, daß das Gold mit einer großen Menge Blei vereinigt und der Luft bei einer Temperatur von etwa 900° auf einer Unterlage von Knochenasche ausgesetzt wird. Dabei oxydiert sich das Blei und das Bleioxyd zieht zum größten Teile in die Poren der Unterlage, während ein kleiner Teil verdampft. Das Edelmetall bleibt als ein Metallregu-

lus zurück, der entweder gewogen oder nach dem Rundschmelzen in einer Borsäureperle, die man durch Wasser nachher weglöst, unter dem Mikroskop ausgemessen werden kann.

Diese Arbeitsweise ist an Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit von erstem Range.

Aber man muß sich mit ihr lange und gründlich vertraut gemacht haben, um sie bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen mit Zuverlässigkeit anzuwenden. Diese Vertrautheit hat Liversidge nicht besessen. Denn er hat in einer Reihe von Versuchen, in denen er dem Seewasser willkürliche erhebliche Mengen von Aurisalz zufügte, den Zusatz nur unvollkommen wiedergefunden. Wenn er aus dem Vergleich dieser unvollkommenen Blindversuche mit Analysen des ursprünglichen Seewassers zu der Abschätzung gelangt, daß wohl etwa 30–60 mg Gold in der Tonne Seewasser vorhanden sein mögen, so darf ein anderer seinen Angaben gegenüber ohne Gewalttätigkeit den Standpunkt einnehmen, daß er nichts Sicheres ermittelt habe.

Zwischen die Mitteilungen von Sonstadt und Liversidge fällt eine Arbeit von Münster, der 100 l brackigen Wassers aus dem Christianiafjord eingedampft und die erhaltenen 1,8 kg Salz nach der Zerstörung der organischen Substanz durch Erhitzen auf dem dokimastischen Wege portionsweise verarbeitet hat. Er kommt auf 5–6 mg Gold in der Tonne Seewasser, die umgerechnet auf ozeanisches Wasser angesichts seines fast doppelt so hohen Salzgehaltes auf 10 mg Gold in der Tonne Hochseewasser schließen lassen. Seine Arbeit verrät nachdrückliche Bemühung; aber sie entbehrt aller der Wiederholungen und ergänzenden Bestimmungen, die uns heutigentags Sicherheit geben und damals in den Anfangstagen der Mikrochemie doppelt notwendig waren.

Es ist weiter einer Arbeit von Pack zu gedenken, die mir nur im Auszuge zugänglich gewesen ist und der Untersuchungen von Don und von Wagoner, die sich alle drei der dokimastischen Methode bedienen haben. Pack findet etwa 30 mg, Don 4,5 mg und Wagoner 11–16 mg Gold in 1 cbm kalifornischen Meerwassers. Don war ein Geolog, der die dokimastische Methode gut kannte; Pack war im Münzprüfwesen zu Hause, in dem die dokimastische Methode tägliche Anwendung findet, und Wagoner erbringt durch seine Mitteilung selbst den Beweis dafür, daß er mit dem Ansiedeschergen und der Kupelle elegant umzugehen vermochte. Aber es genügt nicht das Ansieden und Kupellieren zu verstehen, wenn man Gold im Meerwasser richtig bestimmen will. Man muß es zuvor aus dem Wasser chemisch ausscheiden und mit reinem Blei legieren. Die Probierkungen haben mit der Chemie auf schlechtem Fuße gestanden. Das tritt namentlich bei Wagoners chemisch fast unverständlicher Vorbereitung der Proben für die dokimastische Prüfung zutage. Immerhin hat mich die Tatsache, daß alle drei Beobachter im gleichen Meeresgebiet hohe Werte finden, so stark beeindruckt, daß ich eine große Verschiedenheit des kalifornischen Meerwassers im Vergleich mit dem atlantischen hinsichtlich des Goldgehaltes nicht für ausgeschlossen ansah. Es schien mir möglich, daß die Bay von San Franzisko, in die zwei Flüsse ihr goldhaltiges Geschiebe tragen, einen ausnahmsweise hohen Edelmetallgehalt zeigen könnte. Ich bin deshalb selber in San Franzisko gewesen, und habe in Prof. Kofoid von der Berkeley-Universität einen Helfer gefunden, der mir von mehreren Punkten der Bay von San Franzisko eine größere Reihe von Wasserproben in besonderen, hier in Dahlem vorbereiteten Fla-

schen verschafft hat. Ich komme auf das Ergebnis zurück, das die erwähnte Vermutung widerlegt.

Dies sind die Unterlagen, auf denen die Meinung von dem hohen Goldgehalt des Meerwassers beruht.

Die chemischen Fachgenossen, die später mit Angaben über den Gegenstand hervorgetreten sind, haben sie, genau betrachtet, nicht bestätigt. Aber sie haben ihre eigenen Beobachtungen nicht für eine geeignete Unterlage angesehen, um die älteren Bestimmungen zu bestreiten. So gibt de Wilde in einer Mitteilung, die freilich mehr der Erörterung technischer Möglichkeiten als dem Studium des Goldgehaltes gewidmet ist, an, daß er zwar im Wasser des Atlantik an der Küste der Vendée bei Sables d'Olonne, aber nicht im Wasser von der belgischen Küste, Goldspuren gefunden habe, die nicht zahlenmäßig mitgeteilt werden. J. Loevy, auf den de Wilde Bezug nimmt, fügt in eine historische Notiz einen einzigen von eigenen Versuchen handelnden Satz des Inhalts ein, daß er das Wasser aus dem Biskayischen Meerbusen studiert habe und zu der Überzeugung gelangt sei, daß der Goldgehalt dieses Wassers keinesfalls mehr als einen Bruchteil eines Milligramms in der Tonne betrage. Schließlich gibt Koch die Analyse zweier Proben aus der Adria und einer von der Riviera mit  $1\frac{1}{2}$  mg Gold pro Tonne, die er durch Anbringung einer Korrektur auf das Doppelte erhöht. Wer diese drei Mitteilungen mit den älteren Arbeiten vergleicht, neigt zu dem Eindruck, daß die ungleich eingehendere Beschäftigung mit dem Seewasser den älteren Angaben mehr Gewicht gibt. Die früher mitgeteilte Patentliteratur unterstützt, soweit sie überhaupt über den Goldgehalt des Meerwassers etwas aussagt, diesen Eindruck.

Wenn ich das Bild dieser Arbeiten im einzelnen an mir vorüberziehen lasse, so komme ich zu dem Ergebnis, daß die Beobachter, die hohe Goldwerte gefunden haben, in der Aufarbeitung von Flüssigkeiten mit Gramm oder Zehntelgramm Gold in der Tonne mehr oder weniger sicher waren. Jedenfalls unterlagen sie in diesem Falle nur der Gefahr, der sie sich auch bewußt waren, durch Unvollkommenheiten der Abscheidung Anteile des vorhandenen Goldes während der Bestimmung zu verlieren. Wenn sie aber Flüssigkeiten vor sich hatten mit 100stel Milligramm Gold in der Tonne, so unterlagen sie einer Gefahr, der sie sich nicht gleich bewußt waren, nämlich mit Hilfe ihrer Reagenzien und Utensilien kleine Mengen von Gold in die Analyse einzuschleppen. Sie unterschätzten den Zufallsgehalt sogenannter reiner Reagenzien und die Zufallsverunreinigung ihrer Laboratorien in Bezug auf Gold und fanden Milligramme, ja Dutzende von Milligrammen in der Tonne des untersuchten Materials, weil sie von dem Gedanken erfüllt waren, daß Gold zu selten sei, um sich unabsichtlich einzuschleichen. Wir haben eben einen verwandten Fall erlebt, bei der Darstellung des sogenannten künstlichen Goldes aus Quecksilber, nur mit dem Unterschiede, daß in diesem Vergleichsfalle der Irrtum sich nicht einwurzeln konnte, weil das allgemeine Interesse und die Zugänglichkeit des Gegenstandes alsbald eine strenge Nachprüfung und einen allgemeinen Widerspruch auf Grund derselben hervorgerufen haben.

Neben diesem Gesichtspunkte gibt es aber noch einen anderen, der vereinzelt höhere Ergebnisse bei winzigem Durchschnittsgehalt des Meerwassers an Gold tatsächlich begründet erscheinen läßt, und auf den ich am Schlusse zurückkomme.

Aber welches ist der Beweis, daß die Behauptung von der Goldarmut des Meerwassers zutrifft, und womit rechtfertigt der Kritiker, der eine ganze Literatur ver-

wirft, die eigene abweichende These? Die beste Rechtfertigung liegt wohl in der geduldigen Bemühung um jeden einzelnen analytischen Schritt und in dem Ergebnis, das sich bei Tausenden von Anwendungen einer so durchgearbeiteten Methode darbietet. Um diese analytische Leistung hat sich Dr. J. Jaenicke in meinem Institut das entscheidende Verdienst erworben.

Die nötige Bemühung fängt mit den Flaschen an, in denen die Seewasserproben aufbewahrt werden. Sie richtet sich auf das Laboratorium und die Werkstatt mit ihren Tischen und Geräten, auf die Chemikalien und auf das destillierte Wasser, auf den Staubgehalt der Luft, der aus anderen Laboratoriumsräumen herübergetragen wird und auf die eigenen Hände. Diese Einzelheiten entziehen sich der vortragsmäßigen Darstellung. Hier können nur die wichtigsten Arbeitsweisen beschrieben werden, so wie sie heute gehandhabt werden. Denn sie verbessern sich noch immer.

Dabei ist zunächst von der schon erwähnten Voraussetzung zu reden, daß das Gold im Meere als Aurichlorwasserstoffsäure vorhanden sei. Die Aurichlorwasserstoffsäure ist ein sehr starkes Oxydationsmittel, und ich wüßte nicht, wie sie neben der organischen Substanz des Meerwassers sich ständig erhalten könnte, wenn sie unter den Bedingungen, die im Meere herrschen, nicht aus reduziertem Golde wieder entstände. Aber es scheint sich kein Chemiker in exakter Weise um die Frage bemüht zu haben, ob metallisches Gold sich im Meerwasser zu Aurisalz zu lösen vermag. Nur der Geologe K r u s c h hat über die Löslichkeit des Goldes eine wichtige Bemerkung gemacht. Er hat nämlich eine natürliche Goldprobe gefunden, die Anätzung zeigte und daraus nach den Umständen des Falles auf eine Oxydierbarkeit des Goldes durch Meerwasser geschlossen. Nun haben wir im Meerwasser einen Sauerstoffgehalt, der an der Oberfläche mit dem Sauerstoff der Luft im Gleichgewichte steht und nach der Tiefe meistens nur soweit abnimmt, daß die Größenordnung des Gehaltes dieselbe bleibt. Dieser Sauerstoff ist die einzige wahrscheinliche Quelle für die Lösung metallischen Goldes. Wir kennen die Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers, die S ö r e n s e n und P a l i t z s c h <sup>6)</sup> zu rund  $0,8 \cdot 10^{-8}$  Mole/l bestimmt haben, und wir können deswegen das Oxydationspotential des Sauerstoffs im Meerwasser leicht zu rund 0,75 Volt angeben. Die Frage, ob sich das Gold im Meerwasser bis zu einer bestimmten Konzentration lösen kann, werden wir verneinen, wenn bei dieser Konzentration das Potential der Goldionen gegen massives Gold edler ist als das erwähnte Oxydationspotential. Im entgegengesetzten Fall werden wir die Möglichkeit zulassen. Aus B j e r r u m s und K i r s c h n e r s <sup>7)</sup> Wert für das elektrolytische Potential des Aurichlorwasserstoffs von 1,001 Volt ergibt sich dann, daß jedenfalls eine Auflösung metallischen Goldes in analytisch nachweisbarem Umfange zu Aurisalz nicht in Betracht kommt. Herr M a t t h i a s hat die B j e r r u m - und K i r s c h n e r s c h e n Messungen in meinem Institute wiederholt und mit unerheblicher Abweichung bestätigt. Aber das Gold hat bekanntlich zwei Oxydationsstufen. Wenn man bei der Auflösung des Goldes in Chloridlösungen stets an das Aurisalz denkt, so ist der Grund, daß das Aurosalz in größeren Konzentrationen instabil ist und freiwillig in Gold und Aurisalz auseinanderfällt. Aber dieser Sachverhalt kennzeichnet nur Goldlösungen, die viel goldreicher sind als das Meerwasser. Bei Milligrammen und Milligramm-

<sup>6)</sup> Biochem. Ztschr. 24, 387 [1910].

<sup>7)</sup> Mémoires de l'Acad. des sciences et des Lettres de Danemark (1918) Kopenhagen.



bruchteilen im Kubikmeter ist das Beständigkeitsverhältnis das umgekehrte. Das Aurosalz gibt die neben metallischem Golde stabile Form ab, und die Gleichgewichtsbestimmung lehrt, daß bei so kleinem Gehalte die thermodynamische Möglichkeit des Überganges von Gold durch Luft-Sauerstoff im Meerwasser aus dem metallischen Zustand in den des Aurosalzes gegeben ist.

Damit ist indessen in keiner Weise ausgemacht, daß das Gold wirklich als aurochlorwasserstoffsäures Salz im Meer vorliegt. Eine solche Behauptung hieße seine Verknüpfung mit dem Silber, das das Gold stets in wechselnden Mengen begleitet und an Menge fast immer übertrifft, und den Zusammenhang beider Metalle mit der mineralischen und mit der organisierten Trübe im Meerwasser völlig verkennen.

Man weiß von diesem schwimmenden Material im Meere noch nicht genug. Ein einziges Beispiel sei als Zeugnis unserer Unkenntnis und unserer Vorurteile angeführt. Es gibt kein einschlägiges Werk, in dem nicht die blaue Farbe der Wellentäler als ein Zeugnis für die Reinheit des Wassers genannt wäre. Denn das reine Wasser ist blau, wie R. Bunsen vor 80 Jahren festgestellt hat, und seitdem mehrfach näher untersucht worden ist.

Aber das Wasser des tropischen Meeres ist zu blau. Ein Meßzylinder voll Seewasser auf weißes Papier gestellt, erlaubt die bläuliche Farbe zu erkennen, die in einer solchen Schicht von 50 cm Dicke bei reinem Wasser nicht sichtbar ist. Gibt man eine kleine Menge Chlorwasser hinzu, die keinerlei Eigenfarbe hat, so schlägt bei dem geschilderten Handversuch der blaue Stich alsbald in einen grünlichen um. Die Blaufärbung des tropischen Oberflächenwassers rührt also nicht allein von seiner Eigenfarbe, sondern zum erheblichen Teile von kleinsten Organismen her, die darin leben.

Aber wir brauchen nicht auf die unbekannten Formen des organisierten Lebens im Meere Bezug zu nehmen. Bereits die unbeschreibliche Fülle der bekannten Formen setzt uns in eine Verlegenheit gegenüber der Frage, wie diese Welt organisierter Gebilde sich zu den winzigen Mengen Gold und Silber verhält, die wir im Meerwasser antreffen. Wir haben oft auf dem Meere den Versuch gemacht, das Plankton mehr oder minder vollständig abzufiltrieren und den Edelmetallgehalt des Filtrats und des Filtrerrückstandes gesondert untersucht, bald mit dem Ergebnis, daß der Rückstand, und bald mit dem entgegengesetzten Ergebnis, daß das Filtrat die Hauptmenge enthielt. Erinnern wir uns nun noch der anorganischen Schwebeteilchen, so ist jedenfalls dieselbe Forderung an die analytische Bestimmung zu stellen, die zuvor an die technischen Ausscheidungsverfahren gestellt wurde, daß die gewählte Methode auf alle Fälle gelöstes wie ungelöstes Gold quantitativ erfassen muß.

In den Flaschenproben, die in Berlin-Dahlem untersucht worden sind und weiter untersucht werden, ist kein lebendes Plankton enthalten. Was an organisierter Materie bei der Probenahme mit in die Flaschen gelangt ist, stirbt und zerfällt, lange ehe die Flasche zur Untersuchung kommt. Aber bei dem Zerfall können organische Abbauprodukte entstehen, welche Gold und Silber der Bestimmung entgehen lassen. Betrachten wir zunächst die Sicherheit, die gegenüber diesem wichtigen Zweifel besteht, indem wir in diese Betrachtung einige wichtige Punkte des Arbeitsganges einflechten.

Das Meerwasser wird in Flaschen von 2 l Inhalt mit Patentverschluß gesammelt. Das Flaschenglas birgt eine Gefahr. Es kann sich aus der Wasserfüllung stammendes Edelmetall fest daran setzen, so daß es nicht losspülbar ist und der Bestimmung entgeht. Behandelt man

aber die Glasinnenwandung, um dieser Gefahr zu entgehen, intensiv mit stark wirkenden Agentien (bromhaltige Bromwasserstoffsäure), so entzieht man dem Flaschenglas kleine aber doch wahrnehmbare Anteile des Edelmetalls, insbesondere des Silbers, die es nach unserer Erfahrung immer enthält, weil es nicht aus völlig edelmetallfreien Rohstoffen erschmolzen wird. Wir haben einen Teil unserer Flaschen vor der Aussendung mit einem Spiegel von Bleisulfid versehen, damit sich nicht Edelmetall aus dem Wasser an die Glaswand setzt. Das Bleisulfid selbst muß eine besondere Reinheit haben. Es wird völlig frei von Edelmetall, aus Bleiacetat erhalten, das durch fraktionierte Fällung in Eisessig mit Thioessigsäure entsilbert worden ist. Läßt man aber das Bleisulfid aus der Verspiegelungslösung (alkalische Lösung von Blei mit Zusatz von Thioharnstoff) auf Glas als Spiegel aufwachsen, so macht sich die unvollkommene Widerstandsfähigkeit des Glases gegen alkalisch-wässrige Lösungen geltend, die damit längere Zeit in Berührung sind<sup>8)</sup>, und der eintretende schwache Aufschluß des Glases führt zu einem nachweisbaren Übergang von Edelmetall aus der Glassubstanz in den Bleisulfidspiegel. Bei der Untersuchung des Seewassers kann dieser Fehler für das Gold in den Tausendstel Milligrammen pro Tonne und für das Silber in den Hundertstel Milligrammen pro Tonne eine Rolle spielen. Deshalb haben unverspiegelte Flaschen den Vorzug. Um das Ansetzen des Edelmetalls an die Glaswand zu hindern, gibt man bei der Probenahme zu dem eingefüllten Wasser entweder etwas Mercuronitrat oder etwas Bleiacetat und Schwefelalkali. Die entstehenden Niederschläge von Kalomel oder Bleisulfid hüllen das Edelmetall ein. Kommt die Flasche mit der Schöpfprobe nach dem Transport zur Untersuchung, so wird zunächst vor der Verarbeitung 100 mg Bleiacetat hineingegeben, und dieses Bleiacetat mit Schwefelammonium ausgefällt. Dadurch werden alle Schwebeteilchen eingehüllt und leicht filtrierbar gemacht. Nun wird das Seewasser durch ein Eintauchfilter aus gefrittetem Glas herausgenommen. Dabei bleibt alles Gold und Silber im Flaschenrückstand.

Zum Beweis, daß sich kein Edelmetall mehr in der abgesogenen Flüssigkeit befindet, wird diese von neuem mit Bleiacetat und Schwefelammonium gefällt und diese Fällung ebenso wie der Flaschenrückstand aufgearbeitet. Dieser Versuch ist oft vorgenommen worden, und diese Aufarbeitung hat keine beachtliche Menge Gold und Silber ergeben.

Aber der Beweis wird erst bündig dadurch, daß in anderen Proben das abgesogene Seewasser eingedampft, gegläht und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure und etwas Brom wieder gelöst wurde. Dann wurde die Lösung, in der keine organische Substanz mehr zugegen sein konnte, wieder mit Bleiacetat und Schwefelammonium versetzt und diese Fällung ebenso wie der Flaschenrückstand aufgearbeitet. Auch hierbei ergab sich keine beachtliche Menge Silber und Gold. Bei Wasserproben, die durch sehr starken, beständigen Schaum die Anwesenheit von viel Schutzkolloiden verrieten, können Tausendstel Milligramme Edelmetall pro Tonne der Fällung entgehen und erst im Glührückstand sich zeigen.

Es bleibt also bei solchem Vorgehen in der Tat bei normalem Seewasser praktisch alles Gold und Silber im Flaschenrückstand.

Der Flaschenrückstand wird nun (bei verspiegelten Flaschen samt dem Bleisulfidspiegel) in Bromwasserstoff

<sup>8)</sup> F. Haber u. H. Schwenke, Ztschr. Elektrochem. 10, 147 [1904].

gelöst und nach Austreiben des Schwefelwasserstoffs mit etwas Brom oxydiert. Dadurch geht alles Gold und Silber in Lösung; das Silber als komplexe Bromsilber-Bromwasserstoffsäure.

Jetzt kann die Lösung mit allem Edelmetallinhalt des ursprünglichen Seewassers in ein zweites Gefäß übergeführt werden, das an anderer Stelle genauer beschrieben ist<sup>9)</sup>. Dabei werden Schlammanteile, die manchmal in der Wasserprobe sind, mit in das neue Gefäß hinübergespült. In diesem zweiten Gefäß wird das Gold und Silber, zusammen mit dem Blei, erneut durch Schwefelammon gefällt und der Niederschlag in einen Spitziegel aus unglasiertem Porzellan von 8 ccm Inhalt mit der Zentrifuge hineingeschleudert.

Der Niederschlag bedarf des Auswaschens nicht, weil er nichts enthält, was bei der weiteren Verarbeitung stört.

Er wird in dem Porzellantiegel eingetrocknet, das Schwefelblei mit Wasserstoff zu Metall reduziert und das Metall zusammengeschmolzen, wobei es sich mit dem beigemengten Silber und Gold legiert<sup>10)</sup>. Die Reduktion mit Wasserstoff kann durch ein Verschmelzen mit Bleiformiat ersetzt werden. Die Schmelze wird dann in demselben Porzellantiegel unter Zusatz von Borsäure in einer Sauerstoffatmosphäre über einer Flamme soweit verschlackt, daß nur ein kleiner Bleiregulus von 5 mg Gewicht zurückbleibt. Diese Arbeitsweise ersetzt das übliche Ansieden in Tonscherben, die nicht silberfrei sind und kleine Spuren Edelmetall als Staub von den Muffelöfen aufnehmen können, in denen das Ansieden zu erfolgen pflegt, und in denen Gold und Silber von früherer Benutzung her an Wänden und Decke haften kann. Sie ersetzt zugleich die erste Etappe des üblichen Abtreibens auf der Kupelle.

Der kleine Bleiregulus wird in einer dünnwandigen Schale von unglasiertem Porzellan mit einem Flämmchen an der Luft abgetrieben, sehr schnell gekühlt und die verbleibende Edelmetallperle in der durchscheinenden Schale mikroskopisch gemessen. Dann fügt man Borax in kleiner Menge hinzu und erhitzt die Schale etwa 2 Minuten auf 1050–1100°; dabei verliert das mikroskopische Edelmetallkorn alles Silber, während das Gold vollständig als eine schöne runde Perle zurückbleibt. Diese Perle ist unbequem von der Boraxschlacke zu trennen, die an ihr angeschmolzen ist. Deswegen nimmt man sie mit anhängender Schlacke aus der erkalteten Schale und trägt sie in Bromnaphthalin ein. In dieser Einbettung wird sie mikroskopisch ausgemessen.

Eine kleine Anzahl von Bestätigungsanalysen sind in Tabelle III mitgeteilt.

Die Ergebnisse solcher Gold- und Silberbestimmungen in Meerwasser mögen an einigen Tabellen erläutert werden. Um die stets erheblich geringere Genauigkeit der Silberbestimmung zum Ausdruck zu bringen, ist für Silber eine Dezimale weniger angegeben als für Gold. Wir finden zunächst in Tabelle IV und V zu Mittelwerten zusammengezogen die Ergebnisse von 233 Wasseranalysen. Die Wasserproben stammen von zwei der Schöpfstellen, an denen, wie vorher erwähnt, Prof. Kofoid Proben für mich gütigst hat entnehmen lassen. Es wurden nebeneinander zu gleicher Zeit und an derselben Stelle mit PbS verspiegelte und mit Mercurinitrat beschickte, unverspiegelte Flaschen benutzt. Die verspiegelten Flaschen lieferten etwas höhere Zahlen, die wegen der er-

Tabelle III.

Goldbestimmungen in 3%iger Kochsalzlösung unter Verwendung verspiegelter Flaschen als Behälter.

Vers. Nr.	Angew. g · 10 <sup>6</sup>	Gold gefunden g · 10 <sup>8</sup>	Fehler %
1	2,2430	2,3040	+ 2,72
2	1,8215	1,8100	— 0,63
3	1,6260	1,5574	— 4,22
4	1,4460	1,4593	+ 0,92
5	1,4215	1,4365	+ 1,06
6	1,1185	1,0555	— 4,75
7	1,0480	1,0552	+ 0,69
8	0,9870	1,0034	+ 1,64
9	0,9430	0,9520	+ 0,96
10	0,5435	0,5160	— 5,06
11	0,3640	0,3740	+ 2,75
12	0,1360	0,1355	+ 0,37
13	0,0984	0,1007	+ 0,34
14	0,0434	0,0456	+ 5,07
15	0,0136	0,0144	+ 5,88

läuterten Eigenheit der Verspiegelung als weniger genau zu gelten haben. Indessen darf der kleine Unterschied hier wohl außer Betracht gelassen und nur der Mittelwert aus beiden Sorten von Flaschen angegeben werden. Die mitgeteilten Zeit-, Flut- und Salzgehaltangaben verdanke ich Herrn Prof. Kofoid. In der Tabelle IV sind die Analysen der Proben gegeben, die dicht am Ausgange der Bay nördlich des Golden gate, und zwar am Westufer der Bay bei Sausalito vormittags um 8 und um 10, dann um 12 Uhr mittags und nachmittags um 2, 4 und 6 Uhr entnommen worden sind. Alle Wasserproben stammen von der Oberfläche. Der große Durchschnitt der mitgeteilten Goldwerte ergibt den sehr kleinen Gehalt von 0,010 mg pro Tonne. Die Tabelle V vereinigt die am Kopfe der weit in die Bay hineinreichenden Landungsbrücke von Oakland an der Ostküste der Bay entnommenen Oberflächenproben. Man erkennt an den Salzgehalten die wechselnde Beimengung des Flußwassers zum ozeanischen Wasser. Der große Durchschnitt des Goldgehaltes beträgt hier ähnlich wie an der anderen Schöpfstelle 0,015 mg pro Tonne. Der höchste Einzelwert erreicht 0,055 mg Gold pro Tonne. Dies ist im vollkommenen Widerspruch mit der Vorstellung eines besonderen Goldreichtums des kalifornischen Seewassers und in gutem Einklange mit Beobachtungen aus dem Südatlantischen Ozean, von denen hier nur eine kleine Tabelle (Tabelle VI) von 46 Analysen mitgeteilt sei, die sich auf Proben bezieht, welche das deutsche Forschungsschiff „Meteor“ längs des 42. Grades südlicher Breite auf der Fahrt zwischen Südamerika und Südafrika in unverspiegelte Flaschen mit Zusatz von Bleiacetat und Schwefelalkali geschöpft hat. Von diesen Proben konnten nur 36 einwandfrei auf Gold untersucht werden, und diese ergaben den noch etwas kleineren Durchschnittsgehalt von 0,008 mg in der Tonne des Seewassers mit einem höchsten Einzelwert von 0,044 mg pro Tonne<sup>11)</sup>.

<sup>11)</sup> Ich füge hier eine Bemerkung zu der Mitteilung bei: „Beitrag zur Kenntnis des Rheinwassers“ von F. Haber und J. Jaenicke, Ztschr. anorgan. u. allg. Chem. **147**, 156 ff. [1925]. Dort ist S. 169 gesagt, daß der gefundene Goldgehalt einiger Rheinwasserproben mit 0,003 mg auf 1 ccm und der zugehörige etwa doppelt so hohe Silbergehalt noch die durchschnittliche Größenordnung im Oberflächenwasser der Hochsee übertreffen. Diese Bemerkung gründet sich auf unsere damalige Kenntnis des Meerwassers. Unsere ältere Arbeitsweise, auf welche diese Kenntnis sich aufbaute, lieferte die Tausendstel Milligramme pro Tonne nicht, sondern ergab bei so kleinen Gehalten den Wert Null. Infolgedessen fiel der Mittelwert zu niedrig aus. Dr. Jaenicke und ich werden darauf erst nach Übersicht des ganzen Materials an Proben zurückkommen.

<sup>9)</sup> F. Haber u. J. Jaenicke, Ztschr. anorgan. u. allg. Chem. **147**, 156 [1925].

<sup>10)</sup> Anwesendes Schwefelquecksilber (zugesetztem Mercuronitrat entstammend) geht flüchtig. Wegen des Zusatzes von Mercuronitrat siehe oben im Text.



Tabelle IV.

Edelmetallgehalt des Oberflächenwassers aus der Bay von San Franzisko.  
Schöpfungstelle: Sausalito (am Ausgang zum Ozean).

Datum	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
7. 1. 25	Goldgehalt	0,029	0,020	0,017	0,011	0,005	0,006 mg/cbm
	Silbergehalt	0,07	0,09	0,01	0,11	0,29	0,03 mg/cbm
	Fluthöhe	+ 4,5	+ 5,1	+ 3,6	+ 0,9	— 0,8	— 0,6 Fuß
14. 1. 25	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
	Goldgehalt	0,014	0,011	0,008	0,009	0,013	0,012 mg/cbm
	Silbergehalt	0,08	0,06	0,09	0,05	0,03	0,05 mg/cbm
21. 1. 25	Fluthöhe	+ 2,6	+ 3,1	+ 4,1	+ 4,5	+ 3,6	+ 1,6 Fuß
	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
	Goldgehalt	0,006	0,005	0,031	—	0,015	0,012 mg/cbm
28. 1. 25	Silbergehalt	0,04	0,08	0,04	0,04	0,05	0,09 mg/cbm
	Fluthöhe	+ 5,9	+ 5,0	+ 2,2	— 0,2	— 0,9	+ 0,5 Fuß
	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
4. 2. 25	Goldgehalt	0,012	0,014	0,015	0,009	0,004	0,014 mg/cbm
	Silbergehalt	0,06	0,09	0,08	0,04	0,01	0,08 mg/cbm
	Fluthöhe	+ 1,7	+ 2,9	+ 3,7	+ 4,6	+ 4,0	+ 1,9 Fuß
12. 2. 25	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
	Goldgehalt	0,006	0,009	0,008	0,003	0,007	0,008 mg/cbm
	Silbergehalt	0,09	0,06	0,06	0,07	0,07	0,11 mg/cbm
18. 2. 25	Fluthöhe	+ 5,4	+ 4,9	+ 2,8	+ 0,7	+ 0,1	+ 1,0 Fuß
	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
	Goldgehalt	0,011	0,005	0,010	0,007	0,009	0,017 mg/cbm
19. 2. 25	Silbergehalt	0,06	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04 mg/cbm
	Fluthöhe	+ 2,9	+ 3,4	+ 4,7	+ 5,0	+ 3,9	+ 2,4 Fuß
	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
20. 2. 25	Goldgehalt	0,008	0,007	0,009	0,009	0,012	0,006 mg/cbm
	Silbergehalt	0,05	0,10	0,03	0,03	0,04	0,02 mg/cbm
	Fluthöhe	+ 5,4	+ 3,5	+ 1,0	— 0,1	+ 0,7	+ 2,1 Fuß
7. 1. 25	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
	Goldgehalt	0,016	—	—	0,006	0,012	0,006 mg/cbm
	Silbergehalt	0,05	—	—	0,05	0,04	0,03 mg/cbm
14. 1. 25	Fluthöhe	+ 6,1	+ 5,1	+ 2,2	+ 0,0	+ 0,0	+ 1,4 Fuß
	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
	Goldgehalt	—	0,010	—	—	—	— mg/cbm
21. 1. 25	Silbergehalt	—	0,12	—	—	—	— mg/ccm
	Fluthöhe	+ 6,5	+ 6,3	+ 3,7	+ 1,0	+ 0,4	+ 0,6 Fuß

Tabelle V.

Edelmetallgehalt des Oberflächenwassers an der Bay von San Franzisko. (Bedeutung der Zahlen wie in Tabelle IV.)  
Schöpfungstelle: Kopf der Landungsbrücke von Oakland.

Datum	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
7. 1. 25	Goldgehalt	0,012	0,016	0,034	0,019	0,006	0,008
	Silbergehalt	0,97	0,11	0,05	0,13	0,06	0,06
	Fluthöhe	—	hoch	hoch	hoch	niedrig	niedrig
Salzgehalt um 10 Uhr: 27,00 pro Mille							
14. 1. 25	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
	Goldgehalt	0,018	0,025	0,030	0,009	0,013	0,027
	Silbergehalt	0,09	0,06	0,36	0,06	0,32	0,45
	Fluthöhe	niedrig	niedrig	niedrig	hoch	hoch	hoch
Salzgehalt um 2 Uhr: 27,00 pro Mille							
21. 1. 25	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
	Goldgehalt	0,010	0,009	0,006	0,025	0,015	0,004
	Silbergehalt	0,10	0,17	0,04	0,07	0,07	0,03
	Fluthöhe	—	—	—	—	—	—
Salzgehalt —							
28. 1. 25	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
	Goldgehalt	0,008	0,021	0,007	0,006	0,009	0,002
	Silbergehalt	0,09	0,12	0,05	0,04	0,01	0,07
	Fluthöhe	niedrig	niedrig	niedrig	hoch	hoch	hoch
Salzgehalt um 2 Uhr: 28,26 pro Mille							
4. 2. 25	Tagesstunde	8	10	Mittag	2	4	6
	Goldgehalt	0,010	0,015	0,009	0,008	0,007	n. z. f.
	Silbergehalt	0,08	0,04	0,08	0,28	0,13	0,21
	Fluthöhe	hoch	hoch	hoch	niedrig	niedrig	niedrig
Salzgehalt um 8 Uhr: 27,63 pro Mille							

## Fortsetzung von T a b e l l e V.

Edelmetallgehalt des Oberflächenwassers an der Bay von San Franzisko.

• Schöpfstelle: Kopf der Landungsbrücke von Oakland.

11. 2. 25	Tagesstunde . . . . .	8	10	Mittag	2	4	6
	Goldgehalt . . . . .	0,021	0,017	0,055	0,014	0,012	0,013
	Silbergehalt . . . . .	3,10	0,47	0,65	0,70	0,18	0,78
	Fluthöhe . . . . .	niedrig	niedrig	hoch	hoch	niedrig	niedrig

Salzgehalt um 12 Uhr: 17,79 pro Mille

18. 2. 25	Tagesstunde . . . . .	8	10	Mittag	2	4	6
	Goldgehalt . . . . .	0,016	0,026	0,029	0,010	0,015	0,031
	Silbergehalt . . . . .	0,25	0,17	0,50	0,66	0,15	0,43
	Fluthöhe . . . . .	hoch	hoch	niedrig	niedrig	niedrig	niedrig

Salzgehalt um 8 Uhr: 16,53 pro Mille

## T a b e l l e V I.

Edelmetallgehalt der vom deutschen Forschungsschiff „Meteor“ während der Durchquerung des Atlantischen Ozeans unter 42° südlicher Breite geschöpften Seewasserproben. (n. z. f. bedeutet: nichts zu finden.)

Nr. der Beobachtungsstation	Meerestiefe, aus der die Probe aufgenommen ist	Edelmetallgehalt in mg/cbm	
		Ag	Au
Probestation	50	0,04	0,005
	400	n. z. f.	n. z. f.
	400	0,13	0,003
	1000	0,05	0,007
	2000	0,06	0,001
	5400	0,09	0,008
1	0	0,47	—
2	0	n. z. f.	n. z. f.
3	0	1,40	0,012
4	700	n. z. f.	n. z. f.
	2000	0,00	n. z. f.
	5000	0,01	0,008
5	0	1,10	0,010
	2000	0,04	0,002
7	700	0,12	0,010
8	0	2,10	0,044
	2000	0,05	0,010
	4000	0,14	0,031
10	0	2,00	—
	700	0,27	0,004
	2000	8,90	—
11	0	1,60	0,009
	700	0,1	—
	2500	0,04	—
12	700	n. z. f.	n. z. f.
	2100	0,46	—
	3000	0,45	0,015
14	0	0,12	n. z. f.
	700	0,25	—
	2000	0,16	0,011
	4000	0,06	—
15	700	0,30	0,021
16	0	4,60	0,006
17	0	0,48	0,012
	700	0,12	0,005
	2000	0,52	0,007
	4000	0,26	0,012
18	0	1,00	0,007
	3800	0,08	—
	3800	0,07	n. z. f.
19	0	0,59	—
	700	0,09	0,002
	2000	0,11	0,003
20	0	0,81	n. z. f.
	0	0,33	0,004
	1700	0,14	0,014

Ein anderes Bild liefert die Untersuchung polarer Wässer. Durch gütige Vermittlung von Prof. M. K n u d s e n in Kopenhagen haben die dänischen Forschungsschiffe „Dana“ und „Godthaab“ für uns in der Nähe von Island und an der Ostküste von Grönland Proben entnommen, deren Edelmetallanalysen zusammen mit den uns aus den Schiffsjournalen übermittelten ozeanographischen Daten in den Tabellen VII und VIII aufgeführt sind. Diese nördlichen Wässer sind von ausgesprochen höherem Goldreichtum. Der große Durchschnitt der 32 Dana-Proben macht 0,047 mg Gold in der Tonne aus, während er bei den Proben von der „Godthaab“ mit Weglassung der drei Eisschmelzwässer 0,040 mg in der Tonne beträgt. Diese drei Eisschmelzwässer liefern einen sehr bemerkenswerten Hinweis auf die Quelle des größeren Goldreichtums. Sie sind nach dänischer Mitteilung dadurch gewonnen, daß Stücke von Polareis in einem Leinwandbeutel zerschlagen und die kleinen Stücke in die Probeflasche geschüttet wurden. Die Edelmetallgehalte dieser drei Schmelzwässer sind außerordentlich groß.

Sicherlich ist dieses Edelmetall im Eise nicht in ionisierter Form vorhanden. Denn das Schmelzwasser zeigt einen leicht aufwirbelbaren und leicht wieder absitzenden Schlamm von Gesteinsstaub und Algen herrührend, der mit verarbeitet worden ist.

Auch das Gesamtbild der in den Tabellen mitgeteilten Zahlen kennzeichnet die Vorstellung von dem gelösten Zustand der Edelmetalle als wenig wahrscheinlich. Denn die Unregelmäßigkeit der Gehalte und die außerordentlichen Schwankungen des Gold-Silberverhältnisses, die überall hervortreten, wären nicht leicht zu verstehen, wenn es sich allein oder vorwiegend um gelöste Anteile handelte.

Haben wir aber vorwiegend und namentlich dort, wo relativ höhere Gehalte auftreten, ungelöstes Edelmetall vor uns, so kann nicht wundernehmen, daß uns unter Tausenden von Proben gelegentlich auch solche begegnen, die einen erheblich höheren Goldgehalt aufweisen, weil wir zufällig mit der kleinen Schöpfprobe ein paar goldreiche Teilchen der mineralischen oder vegetabilischen Trübe fassen können. Namentlich in der Flachsee und in der Nähe der Küste können sich solche Fälle ereignen. Dies ist der Grund, weshalb ich bei der Kritik der älteren Arbeiten darauf hingewiesen habe, daß vereinzelte höhere Analysenergebnisse trotz des niedrigen Gesamtgehaltes des Meerwassers an Gold auch bei exakter Bestimmung gefunden werden können. Zum Belege seien in Tabelle IX die sämtlichen Fälle zusammengestellt, in denen große Goldgehalte von uns beobachtet worden sind. Sie sind sämtlich in Proben von Oberflächenwasser gefunden. Ein Teil der Zahlen ist eingeklammert, weil es zwar wahrscheinlich, aber nicht sicher ist, daß die Befunde reell sind, und eine Möglichkeit

analytischen Irrtums nicht völlig ausgeschlossen erscheint. Immerhin bleiben danach 7 Fälle, in denen Goldgehalte von 2,25—8,46 mg in der Tonne bisher sicher erwiesen worden sind. Die meisten davon liegen in dem Gebiete des streifigen Wassers, wo der Labradorstrom an der Neufundlandbank auf den Golfstrom stößt und

unter ihn hinuntertaucht. Sie sind seinerzeit für uns der Ausgangspunkt gewesen, die Hilfe der dänischen Kollegen für die Erlangung der in Tabelle VII und VIII gekennzeichneten nördlichen Proben zu erbitten.

Solche seltene Zufallswerte haben uns selbst anfänglich irregeführt. Die älteren Analysen aus der Litera-

Tabelle VII.

Edelmetallgehalt der vom dänischen Forschungsschiff „Dana“ geschöpften Seewasserproben.

Position		Datum 1924	Tageszeit	Meerestiefe, aus der die Probe aufgenommen ist m	Temperatur des Wassers ° C	Salzgehalt des Wassers ‰	Edelmetallgehalt mg/cbm	
Nördliche Breite	Westliche Länge						Ag	Au
66° 32'	18° 50'	5. Juni	11h p. m.	0	+ 3,84	34,72	0,43	0,032
				200	+ 2,04	34,92	0,18	0,064
				300	+ 1,02	34,88	0,24	0,064
				400	+ 0,10	34,92	0,02	0,039
63° 34'	22° 23'	9. Juni	2h a. m.	0	+ 8,99	35,25	0,49	0,067
				0	+ 8,99	35,25	0,29	0,184
64° 47'	24° 31'	1. Juli	1h p. m.	0	+ 9,13	35,08	0,48	0,012
				0	+ 9,13	35,08	0,44	n. z. f.
66° 53'	23° 19'	2. Juli	3h 15'	0	+ 6,44	35,03	0,58	0,017
				75	+ 6,22	35,10	0,15	0,034
				150	+ 5,52	35,05	0,32	0,186
				200	+ 5,12	35,08	0,18	0,019
66° 23'	18° 47'	20. Juli	8h 30' a. m.	0	+ 7,27	34,54	0,56	0,030
				100	+ 5,06	35,01	0,15	0,009
				200	+ 4,12	34,99	0,09	0,038
				400	+ 0,46	34,88	0,11	0,015
66° 27'	18° 47'	21. Juli	2h 10' p. m.	0	+ 7,81	34,65	0,26	0,041
				100	+ 5,05	35,01	0,14	0,132
				200	+ 4,06	34,99	0,73	n. z. f.
				400	+ 0,25	34,90	0,15	0,110
66° 14'	14° 19'	28. Juli	4h p. m.	1	+ 7,43	34,44	0,19	n. z. f.
				75	+ 1,65	34,72	0,09	n. z. f.
				150	+ 1,56	34,78	0,10	0,033
				200	+ 1,55	34,79	0,11	0,041
64° 36'	11° 40'	31. Juli	1h 20' a. m.	1	+ 7,51	34,67	0,35	0,164
				200	+ 1,13	34,85	0,10	0,042
				300	+ 0,54	34,85	0,14	0,023
				400	— 0,06	34,90	0,20	n. z. f.
61° 19'	4° 43'	13. Aug.	7h 30' a. m.	1	+ 11,02	35,10	0,54	0,040
				200	+ 6,72	35,17	0,30	0,019
				300	+ 3,10	34,96	0,14	n. z. f.
				500	— 0,17	34,90	0,09	0,051

Tabelle VIII.

Edelmetallgehalt der vom dänischen Dampfer „Godthaab“ geschöpften Seewasserproben. (Bedeutung von n. z. f. siehe Tab. VI.)

Position		Datum 1924	Tageszeit	Meerestiefe, aus der die Probe aufgenommen ist m	Temperatur des Wassers ° C	Salzgehalt des Wassers ‰	Edelmetallgehalt mg/cbm		Lage der Schöpfstelle zur Eisgrenze
Nördliche Breite	Westliche Länge						Ag	Au	
74° 52'	12° 26'	7. Juli	8h p. m.	50	+ 1,18	34,88	0,05	0,028	außerhalb
74° 44'	15° 49'	10. Juli	11h a. m.	Oberflächeneis	—	0,54	0,99	0,498	an Eisfeldern
				50	— 1,66	33,80	0,14	0,053	"
				125	— 1,63	34,31	0,04	0,042	"
				260	+ 1,03	34,87	0,10	0,064	"
74° 24'	18° 00'	12. Juli	11h a. m.	15	— 1,52	32,70	0,14	n. z. f.	"
				50	— 1,57	33,80	0,09	0,016	"
				70	— 1,50	33,95	0,11	0,128	"
				140	— 1,44	34,33	0,09	0,054	"
74° 26'	18° 28'	14. Juli	1h 30' a. m.	Oberflächeneis	—	2,43	20,78	4,843	"
				Oberflächeneis	—	3,50	0,84	0,856	"
				50	— 1,77	33,31	0,60	0,003	"
				70	— 1,74	33,57	0,12	0,046	"
74° 13'	20° 00'	19. Juli	12h Mittg.	115	— 1,68	33,93	0,24	0,038	"
				50	— 1,69	33,28	0,36	0,024	am Fjordeis
73° 48'	13° 45'	23. Juli	2h 45' p. m.	0	+ 3,06	32,56	0,44	0,031	innerhalb
73° 36'	13° 32'	23. Juli	4h 45' p. m.	0	+ 4,86	33,75	0,56	0,029	außerhalb

Tabelle IX.  
Größte gefundene Goldgehalte.

Position		Datum	Tageszeit	Wasser- tempera- tur ° C	Gold- gehalt mg/Tonne
Nördliche Breite	Westliche Länge				
41° 12'	63° 25'	21. Sept. 1923	8h p. m.	19,0	3,45
41° 38'	66° 20'	12. Okt. 1924	2h p. m.	18,9	7,85
41° 38'	66° 20'	12. Okt. 1924	2h p. m.	18,9	2,88
41° 41'	66° 10'	12. Okt. 1924	3h p. m.	20,1	8,46
41° 50'	65° 30'	12. Okt. 1924	5h p. m.	19,5	6,32
49° 49'	14° 24'	2. Sept. 1923	10h a. m.	15,0	5,80
49° 49'	14° 24'	2. Sept. 1923	10h a. m.	15,0	8,50
49° 49'	15° 10'	2. Sept. 1923	Mittag	15,0	4,10
49° 22'	3° 40'	27. Aug. 1923	8h a. m.	—	2,25
12° 6'	109° 38' ÖL	12. Juli 1924	8h a. m.	27,8	2,99
(37° 30'	1° 15'	Okt. 1923	—	—	2,80)
(37° 40'	2° 12'	Okt. 1923	—	—	3,70)
(37° 40'	2° 12'	Okt. 1923	—	—	4,50)

tur würden uns nicht genügt haben, um den Gegenstand in der geschilderten Art aufzunehmen und jahrelang zu bearbeiten, wenn sie nicht eine scheinbare Bestätigung durch einige selbst untersuchte Proben gefunden hätten. Wir beherrschten damals die analytischen Methoden nicht so, wie jetzt nach mehrjähriger weiterer Beschäftigung mit dem Gegenstande und die Art der Probenahme gab nicht dieselbe Gewähr. Immerhin ist die Arbeitsweise mannigfach variiert worden und die Wahrscheinlichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die Werte reell waren. Trifft es sich doch nicht selten, daß der Zufall den Beobachter zu Anfang auf die unwahrscheinlichsten Fälle führt, nach denen er später lange suchen muß, um ihnen wieder zu begegnen. Was wir damals nicht erkannten, war die Vereinzelung dieser Vorkommen. Wir haben gleich unseren Vorgängern die daneben beobachteten kleinen Gehalte auf Besonderheiten der Schöpfstelle und Zufallsfehler geschoben. Denn auch wir glaubten damals, daß Gold viel leichter verloren als eingeschleppt würde.

Es gibt nichts Mannigfaltigeres als die Verhältnisse in den Weltmeeren. Möglich, daß sich einmal irgendwo eine Art Goldfundstelle zeigt, an der die Edelmetallteilchen sich regelmäßig anhäufen. Möglich, daß eine solche Goldfundstelle in zugänglichen Klimaten gelegen ist und daß diese Bedingungen den Gedanken an eine Verarbeitung des Wassers noch einmal wecken. Ich habe es aufgegeben, nach dieser zweifelhaften Stecknadel in einem Heuhaufen zu suchen. [A. 131.]

## Eine neue Anwendung der thermischen Analyse<sup>1)</sup>

von Professor Dr. K. ARNDT, Charlottenburg.

(Eingeg. 21. Oktober 1926)

Kürzlich hat in der Fachzeitschrift „Asphalt- und Teerindustrie“ Prof. Graefe (Dresden) einen Aufsatz veröffentlicht mit dem Titel „Hat Asphalt eine Schmelzwärme?“ Er verneint diese Frage und gibt als Beweis unter anderem die Abkühlungskurve von Asphalt, welche im Gegensatz zu der des Paraffins keinen Haltepunkt zeigt.

Diese Veröffentlichung ist der Anlaß dazu, daß ich heute kurz über Untersuchungen berichte, welche ich

<sup>1)</sup> Vorgetragen im Märkischen Bezirksverein am 11. Okt. 1926.

im April 1923 begann und mit großen Unterbrechungen 1924 ein wenig weiterführte. Sie beziehen sich hauptsächlich auf die Untersuchung von Wachs, welches in der Galvanoplastik verwendet wird. Bekanntlich büstet man die Wachsmater mit Graphit ein und schlägt dann im sauren Kupferbade auf ihr eine Kupferschicht nieder, welche alle Feinheiten des Urbildes genau wiedergeben soll. Dies Wachs soll nicht zu hart und nicht zu weich sein; es darf nicht splintern und nicht schmieren. In besonderen Fällen werden an die Güte des Wachses sehr hohe Anforderungen gestellt, welchen die von einigen Fabrikanten gelieferten Wachsmischungen oft nicht genügen. Weil die mir bekannten Analysenmethoden

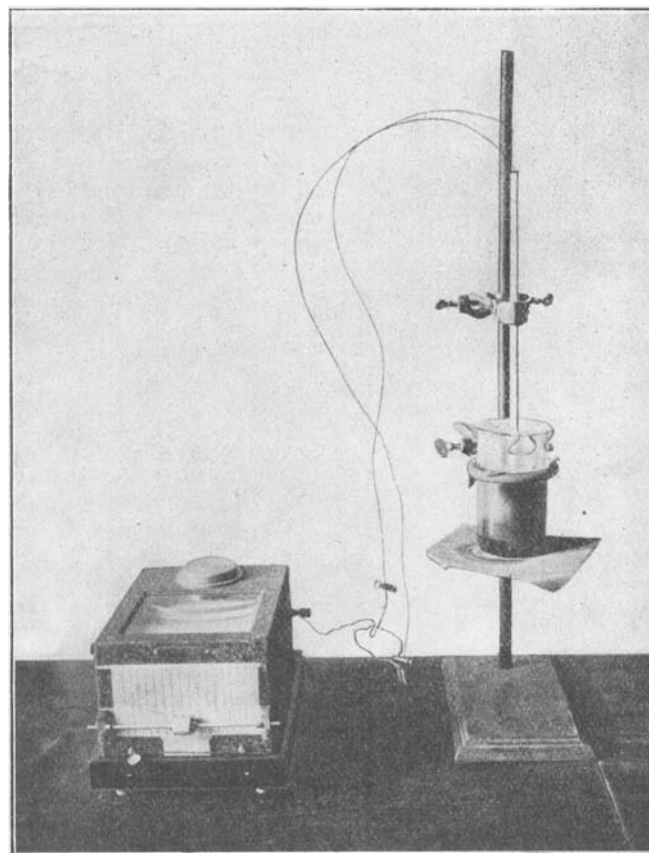


Fig. 1.

gegenüber diesen sehr verwickelten Gemischen leider versagen, kam ich auf den Gedanken, nach dem Vorbilde der Metallographie Abkühlungskurven aufzunehmen in der Hoffnung, damit auf diesem außerordentlich schwierigen Gebiete weiter zu kommen.

Die zur Gewinnung der Abkühlungskurven nötige Apparatur ist sehr einfach. Ein Becherglas steht in einem etwas weiteren Becherglase, das mit Paraffinöl beschickt ist; in das innere Becherglas kommen 100 g des betreffenden Wachses. Das Paraffinöl wird erwärmt, bis das Wachs geschmolzen ist; dann wird ein Thermometer so eingehängt, daß sich sein Gefäß genau in der Mitte der Wachsmasse befindet, und die Flamme ausgedreht. Nun liest man die Temperatur mit der Lupe von Minute zu Minute auf  $\frac{1}{10}$  Grad ab.

Bequemer ist es, ein Thermoelement in Verbindung mit einem aufzeichnenden Galvanometer zu verwenden, wie es mir später von Keiser und Schmidt in Charlottenburg auf Fürsprache des Oberingenieurs Schwarz zur Verfügung gestellt wurde<sup>2)</sup>. Fig. 1

<sup>2)</sup> Man kann natürlich auch Apparate zur Aufnahme von Differentialkurven usw. verwenden, welche in der Metallographie erprobt sind.