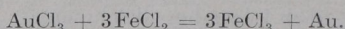


Ist der Niederschlag sehr unrein, wird er vorher nochmals (in Königswasser) gelöst und Au in reinem Zustande durch  $\text{FeCl}_2$  ausgefällt:



Das erzeugte Gold besitzt  $\frac{977}{1000}$  bis  $\frac{999}{1000}$  Feingehalt. Ausbringen: 90 bis 96% (bei Arsenerzen meist bedeutend geringer).

Außer den angeführten gibt es noch eine Unzahl von Vorschlägen und Modifikationen der Goldgewinnung, die indessen meist nur theoretische Bedeutung (wenn überhaupt) besitzen und daher hier übergangen werden können.

#### D. Die Raffination von Rohgold.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Rohgold enthält neben dem stets vorhandenen Silber unter Umständen Platin und andere Metalle dieser Gruppe, vor allem Palladium, sowie Blei, Kupfer, Zink usw. als Verunreinigungen; es muß daher noch raffiniert bzw. geschieden werden.

Unter „Raffinieren“ versteht man die Entfernung der unedlen Verunreinigungen, unter „Scheiden“ die Trennung der Edelmetalle; doch lassen sich die Begriffe praktisch nicht scharf trennen.

Im allgemeinen gibt man heute der elektrolytischen Raffination den Vorzug, die den Vorteil bietet, daß auch die Platinmetalle gewonnen werden können, während die weniger häufige Behandlung mit Chlorgas (Millerprozeß) nur die Trennung des Goldes von geringen Silbermengen und den Verunreinigungen gestattet, nicht aber von Platinmetallen, die im Gold verbleiben und so verlorengehen; dieses Verfahren kann daher nur auf Gold angewandt werden, das an diesen Metallen frei ist. Ein Nachteil der elektrolytischen Raffination ist der nicht ganz unbedeutliche Goldstock, der ständig im Betrieb vorhanden sein muß und dessen Verzinsung Geld kostet; andererseits ist der Material- und sonstige Aufwand gering, und der Silbergehalt des Ausgangsmaterials kann höher (bis 20% gegen 10%) sein als bei jenem Verfahren.

#### I. Die elektrolytische Raffination (von Dr. H. Wohlwill).

In der Technik der Scheidung der Edelmetalle sind heute die alten Methoden (z. B. der Quartation und Affination, vgl. später im Kap. Silber) weitgehend verdrängt durch elektrolytische Methoden. Die Grundlage aller heute in Anwendung stehenden Verfahren der elektrolytischen Scheidung bzw. Raffination des Rohgoldes bildet das von Emil Wohlwill erfundene Verfahren gemäß D.R.P. 90276, das bereits seit dem Jahre 1878 im Betriebe der Norddeutschen Affinerie in Hamburg und heute (mit der später genannten Abänderung) fast in allen größeren Scheideanstalten der Welt in Anwendung steht. Es beruht auf der Erscheinung, daß Gold sich anodisch in einer heißen, stark salzsauren Lösung von Goldchlorid auflöst. Dabei gehen mit dem Gold nicht nur alle unedleren Begleitmetalle, wie z. B. Kupfer und Zink, in Lösung oder in Form unlöslicher Chloride, wie z. B.  $\text{AgCl}$  und  $\text{PbCl}_2$ , in den Schlamm über, sondern auch Platin und Palladium, die als häufige Begleiter des Goldes im

Fig. 35 bis 39. Schema einer Einrichtung für elektrolytische Goldseidung.

*a* Porzellankasten für den Elektrolyten;  
*b* Anode aus Rohgold;  
*c* Kathode aus Feingold;  
*d* Stromleitungsschiene; *e* und *f* Woulffsche Flasche und Glasrohre zur Konstanthaltung des Elektrolytenspiegels;  
*g* mit Dampf geheiztes Wasserbad;  
*h* Glasrohre für Luftrührung.

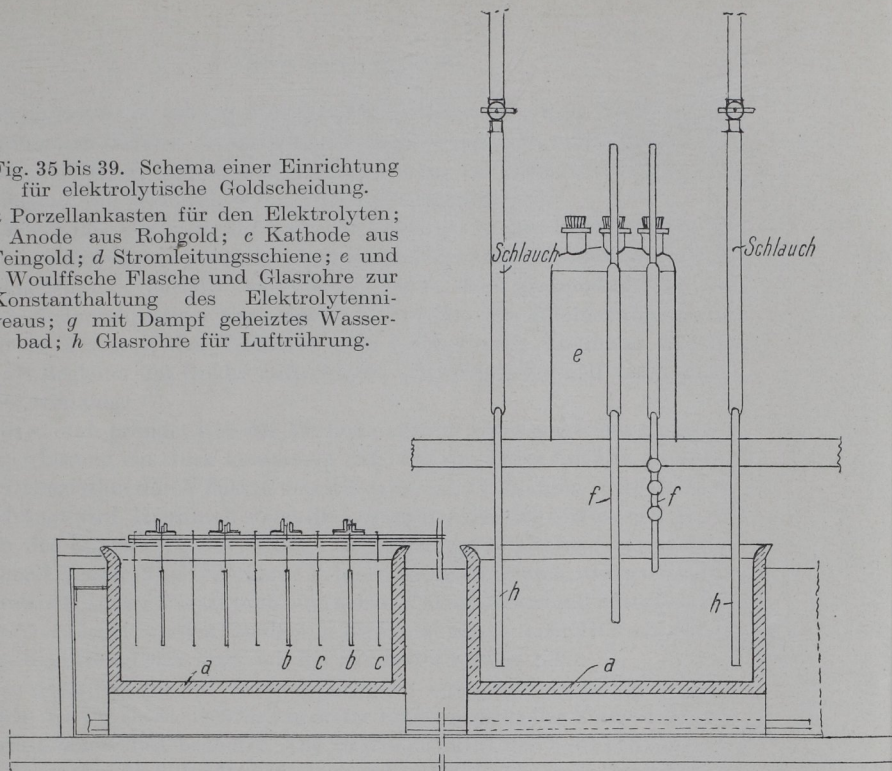


Fig. 35.

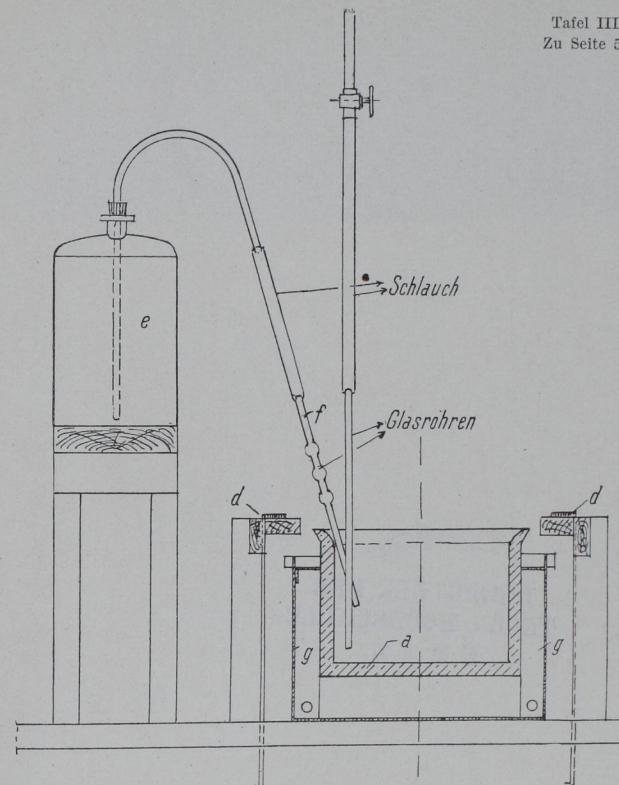


Fig. 36.

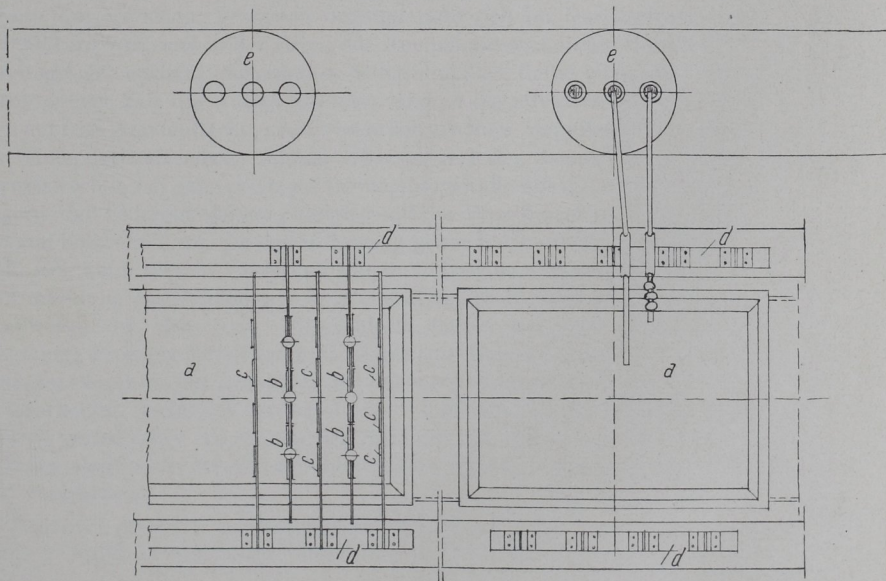


Fig. 37.

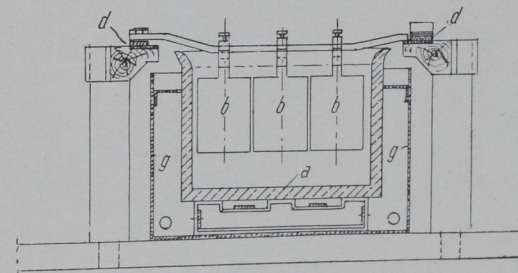


Fig. 38.

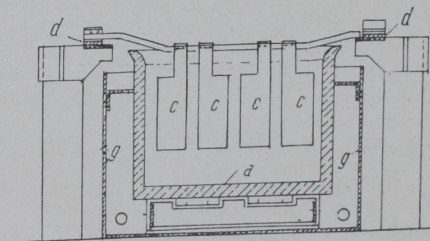


Fig. 39.



Rohgold auftreten, in Lösung. Unangegriffen bleiben nur einige Platinmetalle, wie Osmium und Iridium. An der Kathode dagegen wird unter den angewandten Betriebsverhältnissen nur Gold abgeschieden, das auf solche Weise mit einem Reinheitsgrad von praktisch  $\frac{1000}{1000}$  gewonnen werden kann.

Der Wert des Verfahrens liegt also einerseits in der Gewinnung reinen Goldes aus Rohgold, wie es bei den Amalgamations- oder Extraktionsprozessen der Goldgewinnung entfällt, aus Guldichsilber, dem Endprodukt der Verhüttung edelmetallhaltiger Erze, oder aus Abfällen der Edelmetallindustrie; andererseits gestattet das Verfahren eine vollkommene Trennung von den häufig als Begleiter des Goldes auftretenden Platinmetallen und deren gleichzeitige Gewinnung.

Theoretisch gründet sich die Methode auf die Eigenschaft des Goldes, in salzsaurer Lösung ein stark komplexes Salz von der Form  $\text{AuCl}_4\text{H}$  zu bilden, dessen Dissoziation durch Zusatz von Salzsäure oder Chloriden weitgehend zurückgedrängt wird. Hierdurch steigt die Lösungstension des Goldes so weit, daß es unter der Einwirkung des Stromes in Lösung geht, während bei nicht genügendem Überschuß an Chloriden  $\text{Cl}^-$ -Ionen entladen werden, also gasförmiges Chlor auftritt. In der Praxis muß eine solche Chlorentwicklung natürlich vollkommen vermieden werden; zu diesem Zweck ist um so mehr  $\text{HCl}$  zuzusetzen, je höher die Stromdichte liegt, mit der gearbeitet werden soll.

Vorbedingung für die Anwendbarkeit eines solchen Goldscheideverfahrens in der Praxis ist natürlich in erster Linie ein schneller Verlauf, da jeder Zeitverlust Zinsverlust bedeutet. Die Bedingungen der Elektrolyse sind also so zu wählen, daß der Prozeß möglichst in einem Tage zur Durchführung gelangt. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, mit möglichst hohen Stromdichten zu arbeiten. Bei sehr reinem Ausgangsmaterial lassen sich solche von 3000 Amp./qm erreichen; praktisch begnügt man sich im Durchschnitt mit etwa 1000 Amp./qm, weil in der Regel das Anodenmaterial einige Prozente an Verunreinigungen enthält, insbesondere Silber und Blei, deren unlösliche Chloride nach einiger Zeit die Anode bedecken und so die effektive Stromdichte, bezogen auf freie Anodenfläche, noch wesentlich erhöhen. Vor allem Blei, dessen Chlorid einen festhaftenden, dünnen Überzug auf der Anode bildet, kann solcherweise schon bei ganz geringen Beimengungen die effektive Stromdichte so steigern, daß Chlorentwicklung eintritt und der Prozeß gestört wird. Durch Zusatz von Schwefelsäure, die das in Lösung gehende Chlorblei in Sulfat umwandeln soll, kann diesem Übelstand nur unvollkommen abgeholfen werden, da die Umsetzung und Ausfällung des Bleies in den stark salzsauren Lösungen nur teilweise vor sich geht. Silberchlorid haftet weniger fest auf der Anode; einige Prozente Silber beeinträchtigen aus diesem Grunde den Verlauf des Prozesses kaum; in der Regel läßt sich daher ein Rohgold mit 94 bis 95% Au glatt verarbeiten. Geht der Ag-Gehalt über 5 bis 6% hinaus, so kann man sich durch periodisches Abschaben der  $\text{AgCl}$ -Schicht helfen und notfalls auf diese Weise auch noch Anoden mit bis zu 15% Ag (mit verringerter Stromdichte) verarbeiten.

Als Beispiel praktischer angewandter Verhältnisse möge das Folgende dienen (vgl. Fig. 35 bis 39, Tafel III): Als Gefäß dient eine Porzellanwanne (a) von ca. 16 l

Inhalt, die in einem Wasserbad (*g*) hängt; dieses ist zur Erwärmung des Elektrolyten auf 65 bis 70° mit Dampf geheizt.

Der Elektrolyt enthält ca. 50 g/l Au in Form von Chlorid ( $\text{AuCl}_4\text{H}$ ) und zirka 60 cem/l konz. HCl.

Rohgoldanoden: 12 Stück je Bad; Fläche je  $11 \times 6$  cm, d. i. insgesamt (doppelseitig)  $24 \times 66 = 1584$  qcm; Gewicht: je ca. 800 g, d. i. je Bad 9,6 kg.

Feingoldkathoden: 15 Stück je Bad; Fläche je  $10 \times 4$  cm, insgesamt  $30 \times 40 = 1200$  qcm.

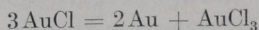
Stromstärke: 200 Amp.; anodische Stromdichte: ca. 1260 Amp./qm.

1 Amp.-Std. entspricht theoretisch 2,45 g Au, bei 200 Amp. lösen sich also theoretisch je Stunde

$$2,45 \cdot 200 = 490 \text{ g.}$$

Bei einem Gesamtanodengewicht von 9,6 kg, wovon als Reste, die wieder umzuschmelzen sind, ca. 10% verbleiben, würde die Arbeit also in  $\frac{870}{490} = 17,7$  Std. beendet sein.

Praktisch verläuft der Prozeß etwas schneller, als die Berechnung ergibt, da ein Teil des Goldes als einwertiges  $\text{Au}^+$ -Ion in die Lösung übergeht, d. h. mit etwa dem dritten Teil des Strombedarfs. Der Anteil dieser Nebenreaktion ist nicht unbedeutend, denn man findet als ihr Produkt in dem Anodenschlamm stets erhebliche Mengen fein verteilten Goldes, dessen Entstehung man auf die Reaktion



zurückzuführen hat. Unter normalen Stromdichteverhältnissen findet man etwa 10% des gelösten Goldes im Schlamm vor, woraus sich ergeben würde, daß etwa 15% des Au primär einwertig gelöst werden.

Der Prozeß der eigentlichen Elektrolyse verläuft also, wie aus dem Beispiel ersichtlich, in weniger als 20 Std.

Die übrigen Operationen, das Behängen der Bäder mit Anoden und Kathoden, das Ausnehmen und Einschmelzen der fertigen Kathoden usw., lassen sich in wenigen Stunden bewerkstelligen, so daß den Anforderungen der Praxis in bezug auf Schnelligkeit genügt wird. Zu beachten ist allerdings, daß — wie bereits erwähnt — etwa 10% des Anodengewichtes als unzersetzte Reste wieder einzuschmelzen und nochmals in das Bad zu hängen sind. Ferner bedeutet der erhebliche Anteil des Goldes, der in dem Schlamm zurückbleibt und erst durch Laugung von der großen Menge des in ihm enthaltenen  $\text{AgCl}$  befreit, eingeschmolzen und ebenfalls wieder elektrolysiert werden muß, immer eine nicht unerhebliche Verlängerung des ganzen Prozesses.

Diesen Nachteil des Verfahrens vermeidet das abgeänderte Verfahren nach D.R.P. 207 555 (1908), das zugleich gestattet, wesentlich unreineres, vor allem silberreicherer Rohgold, wie es vorzugsweise als Endprodukt des Amalgamations- oder Laugeverfahrens von den Minen kommt, bei gleichfalls hohen Stromdichten zu verarbeiten; es unterscheidet sich von dem geschilderten durch die Anwendung von asymmetrischen Wechselströmen an Stelle des Gleichstroms.

Der asymmetrische Wechselstrom wird erzeugt durch Hintereinanderschaltung einer Wechselstrom- und einer Gleichstrommaschine, und zwar müssen die Anker

beider Maschinen für die Gesamtstromstärke  $J_s = \sqrt{J_w^2 + J_g^2}$  gewickelt sein. Man arbeitet mit einer Wechselstromstärke  $J_w$ , welche die Gleichstromstärke  $J_g$  um etwa 10% übersteigt. Es entsteht auf diese Weise ein Wechselstrom, der um den Gleichstrom als Mittelwert oszilliert, dessen Maximalwert also etwa  $2,1 J_g$ , dessen Minimalwert etwa  $0,1 J_g$  ist. Die Kontrolle der auftretenden Stromstärke erfolgt vermittelt zweier hintereinander geschalteter Amperemeter, von denen das eine, ein Hitzdrahtinstrument, den Gesamtstrom  $J_s$ , das andere, ein polarisiertes Instrument, nur den Gleichstrom  $J_g$  anzeigt. Ebenso wird die Spannung durch zwei parallele Voltmeter gemessen, von denen das eine, ein Hitzdrahtinstrument, die Gesamtspannung  $E_s$ , das andere die Gleichstromspannung  $E_g$  mißt. Die Wechselstromgrößen ergeben sich dann aus

$$J_w = \sqrt{J_s^2 - J_g^2}$$

und

$$E_w = \sqrt{E_s^2 - E_g^2}.$$

Der überlagerte Wechselstrom übt eine depolarisierende Wirkung aus und verhindert solcherweise die Entwicklung von Chlor, selbst bei erheblicher Steigerung der effektiven Stromdichte durch Bedeckung der Anode mit AgCl. Dieses nimmt dabei eine besonders lockere Beschaffenheit an und wird durch die vereinzelt sich entwickelnden Sauerstoffblasen abgestoßen. Zugleich tritt unter der Einwirkung des Wechselstromes die Nebenreaktion der AuCl-Bildung weitgehend zurück, und es finden sich nur noch geringfügige Mengen Goldstaub im Anodenschlamm, d. h. die Ausbeute ist im ersten Verfahrensgang wesentlich besser. Im übrigen verläuft der Prozeß wie bei Anwendung reinen Gleichstromes. Auch erfordert er, mit Ausnahme der maschinellen Anlage, keine Abweichungen in der Apparatur.

Auch die Aufarbeitung des verunreinigten oder mit Platinmetallen angereicherten Elektrolyten ist bei beiden Verfahren gleich. Nach voraufgegangener Ausfällung des Goldes mit  $\text{FeCl}_2$  oder  $\text{SO}_2$  wird Pt mit Salmiak, Pd aus dem Filtrat durch Versetzen mit  $\text{NH}_3$  im Überschuß und Wiederansäuern mit HCl als Palladosaminchlorid gefällt.

Übereinstimmend finden beide Verfahren die Grenze ihrer Anwendbarkeit bei einem gewissen Gehalt der Anoden an löslichen Verunreinigungen. Münzgold beispielsweise mit einem Gehalt von 10% Cu läßt sich zwar noch verarbeiten; entsprechend dem Äquivalentverhältnis  $\left(\frac{31,8}{65,6}\right)$  müssen jedoch für jede Gewichtseinheit Cu in der Anode dem Elektrolyten mehr als 2 Gewichtseinheiten Au zugeführt werden. Für 1 kg Rohgold müssen also mehr als 200 g Au chemisch gelöst werden. Wenn daher auch theoretisch Rohgold mit beliebigen Mengen löslicher Verunreinigungen elektrolytisch verarbeitet werden kann, so verliert doch der Prozeß erheblich an Einfachheit. Je mehr lösliche Verunreinigungen vorhanden sind, um so mehr Au muß fortlaufend, chemisch gelöst, dem Elektrolyten zugeführt werden. Gleichzeitig reichert sich dieser mit Verunreinigungen derart an, daß er schon nach einer Tagesarbeit erneuert werden muß. Damit geht vor allem der Vorteil des Verfahrens verloren, der in der Anreicherung wertvoller Begleitmetalle im Elektrolyten besteht. (Wegen Behandlung sehr Cu-reicher Gold-Silber-Legierungen vgl. später S. 145.)

## II. Die Raffination durch Chlorgas (Millerprozeß).

1867 durch den Probierer der kgl. Münze in Sidney, Miller, zuerst praktisch ausgeführt.

Bei Einleiten von Chlorgas in das geschmolzene Metall verbindet sich jenes zuerst mit den Verunreinigungen zu Chloriden, die entweder ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) bei der Schmelztemperatur des Goldes flüchtig sind und entweichen, oder sich in geschmolzenem Zustand ( $\text{AgCl}$ , Schmelzp.  $452^\circ$ ) auf der Oberfläche des Bades ansammeln und so entfernt werden können. Um eine Verflüchtigung von Gold zu verhüten, muß natürlich sofort nach Entfernung der Verunreinigungen abgebrochen werden; ein Mitreißen von Gold durch die verdampfenden Chloride kann mit Erfolg durch Bedecken der Schmelze mit Borax verhindert werden.

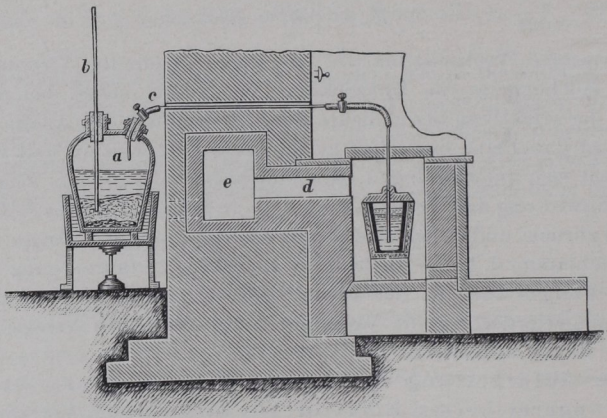


Fig. 40. Einrichtung zur Raffination mittels Chlorgas. (Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.) *a* Chlorentwickler aus Steinzeug mit Sicherheitsrohr *b*; *c* Bleirohr zur Ableitung des Chlors; *d* Rauchabzug für die Gase in den Kanal *e*.

Das Verfahren kann technisch auf Legierungen mit beliebigen Gehalten an Silber und Unedelmetallen angewandt werden, indessen liegt die Grenze der Rentabilität bei ca. 10% Ag, und auch die Summe der übrigen Verunreinigungen dürfte kaum höher zulässig sein.

Das Rohgold wird nach dem Bemustern in Losen zu 20 bis 50 kg in Tontiegeln eingeschmolzen, die (zur Vermeidung von Verlusten bei Bruch) in Schutztiegeln aus Graphit stehen und (zur Vermeidung der Aufnahme von  $\text{AgCl}$ ) innen mit einer Boraxglasur versehen sind. Als Flußmittel und zum Schutz gegen Verdampfungsverluste dient eine Boraxdecke (60 bis 100 g je Tiegel). Nach dem Einschmelzen wird durch ein bis auf den Boden reichendes Tonrohr ein Chlor-Luft-Gemisch eingeleitet. Es bildet sich eine, in der Hauptsache aus  $\text{AgCl}$  bestehende schaumige Schlacke, die abgeschöpft und in Formen gegossen wird. An der Farbe der gleichzeitig entwickelten Rauchs erkennt man das Fortschreiten des Prozesses; er ist anfangs ( $\text{CuCl}_2$ !) dunkel bräunlichgelb und wird mit Beendigung der Raffination hellbraun oder gelb (Beschlag auf einem hineingehaltenen Tonröhrchen).

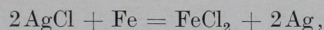
Dauer bei 10% Ag: 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden.

Die Erzeugung des Chlors erfolgt in einem möglichst abgetrennten Raum, damit die Arbeiter nicht belästigt werden. Die Öfen selbst müssen natürlich gut ziehende Abzugshauben besitzen.

Zum Schluß entfernt man den Rest der Schlacke nach Ansteifung mittels Knochenasche und gießt das gewonnene Feingold in Barren; in manchen Betrieben findet ein nochmaliges Umschmelzen in einem kippbaren Tiegelofen statt.

Die abgeschöpfte Chloridschlacke enthält das gesamte Silber und noch ca. 2% des Goldes mechanisch festgehalten. Sie wird in kleinen Losen mit  $\text{NaHCO}_3$  (oder Soda) und Borax in Graphittiegeln eingeschmolzen. Hierbei reduziert sich ein kleiner Teil des Silbers und dient als Sammler für die in der Schmelze suspendierten Goldkörnchen, die so in den sich am Boden ansammelnden König gelangen. Dieser erstarrt vor der Schlacke, und es kann die noch flüssige Au-freie Chloridschlacke in Platten abgegossen werden. Der zurückbleibende Au-Ag-König wird der nächsten Charge Rohgold zugesetzt oder, wenn sehr Ag-reich, elektrolytisch geschieden (vgl. Silberelektrolyse).

Die Weiterbehandlung der Chloridschlacke besteht zunächst in einem Herauslösen der Chloride der unedlen Metalle durch heiße konzentrierte Salzlösung (zur Lösung von  $\text{CuCl}$ ); hierauf wird das  $\text{AgCl}$  durch metallisches Eisen in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure in der Hitze reduziert:



das gebildete Zementsilber zur Entfernung von  $\text{FeCl}_2$  mit heißer verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewaschen, getrocknet, geschmolzen und in Barren gegossen. Zur Entfernung von Verunreinigungen wird hierbei unter Umständen noch Salpeter eingerührt. Das so gewonnene Silber ist goldfrei.

Sämtliche fallenden Laugen und Waschwässer müssen zur Abscheidung von Ag und Cu über Eisenschrott geleitet werden, der gewonnene Niederschlag wandert nach dem Auswaschen und Trocknen in eine Bleihütte zur Eintränkarbeit.

Auch die entweichenden Chloriddämpfe müssen sorgfältig aufgefangen werden, um Verluste zu vermeiden.

So leitet man sie z. B. in der Münze zu Ottawa in Kanäle mit Wasserberieselung und schrägem Boden, sammelt die ablaufende Flüssigkeit und behandelt sie zur Ausfällung der Metalle mit Eisenschrott.

Der Verlust an Gold wird bei sorgfältiger Arbeit zu 0,02%, an Silber zu 0,24% angegeben.

## 7. Literatur zur Goldgewinnung.

### a) Allgemeine Goldgewinnung.

T. Kirke Rose, *The Metallurgy of Gold*, London 1906, Ch. Griffin & Co. — Heute noch sehr brauchbar.

D. Levat, *L'Industrie aurifère*, Paris 1905, Vve. Ch. Dumod. — Klassisch und vor allem die älteren Verfahren sehr ausführlich behandelnd.

Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 6 (Nugel), Berlin und Wien 1915, Urban & Schwarzenberg.

M. v. Uslar, *Das Gold*. Halle a. S. 1903, W. Knapp.