

Über die Goldführung der Meere

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von
WALTER STARK
aus Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. E. Baur
Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1943

Die vorliegenden Untersuchungen sind entstanden auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *E. Baur*, Dozent für physikalische Chemie und Elektrochemie an der E.T.H. in Zürich. Meinem verehrten Lehrer spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für seine unermüdliche Anteilnahme und Beratung aus.

Für das Zustandekommen der Expedition bin ich zu besonderem Dank verpflichtet:

Exzellenz Minister *Martin*, schweizerischer Gesandter in Lissabon, und Legationssekretär Herrn Dr. *Fuchs*, die in zuvorkommender Weise das Diplomatische erledigten; ferner Herrn *Jacques Plüss*, Direktor der Companhia Suissa de Navegação, Lissabon, und Kapitän *Ambar Pitta* der SS Lugano von der Nautilus S.A., die verantwortlich für die Atlantik-Mittelmeerfahrt waren.

Ebenso schulde ich Dank Herrn Dr. *Jules Richard*, directeur de l'Institut Océanographique, Monaco, für die freie Benützung der Einrichtung des fürstlichen Institutes von Monaco, sowie des Expeditionsschiffes „Eider“, und Herrn *Ch. Pinelli*, Vizzavona, Corsica, der sich für die Durchführung der korsischen Untersuchungen einsetzte.

Schliesslich danke ich der *Società Alluminio Veneto-Anonima*, Porto Marghera (Venezia) für die Durchführung der Probenahme in der Adria.

MEINEN LIEBEN ELTERN

Über die Goldführung der Meere.

Einleitung.

Die erste Nachricht über Gold im Meere stammt schon aus dem Jahre 1787. Diese rührt von keinem Geringeren her, als von dem berühmten französischen Chemiker *Proust*. 1850 bestätigen *Durocher*, *Malaguti* und *Sarzeaud*¹⁾ die Entdeckung, sie fanden ausserdem Silber im Meerwasser und gaben dafür die Zahlenwerte 10 mg Ag/t an. 1866 teilt auch ein amerikanischer Chemiker, *Sterry Hunt*, Professor an der Harvard-Universität, mit, er habe Gold im Meerwasser gefunden. 1872 analysierte der Engländer *M. E. Sonstadt*²⁾ ausführlich Meerwasser aus der Ramsay-Bai neben der Isle of Man. Er findet Gold in Mengen „unter 1 grain (64 mg) pro Tonne“. Der Präsident der Society of Chemical

¹⁾ *Durocher* und *Malaguti*, Ann. chim. [3] **28**, 129 (1850); C. r. **49**, 463, 536 (1859).

²⁾ *E. Sonstadt*, Chem. News **26**, 159 (1873); **74**, 316 (1896).

Industry, *E. C. C. Stanford*¹⁾, bezweifelt indessen 1894 in einem Vortrag diese Ergebnisse. Dagegen findet 1884 der Goldprobierer *M. Pack*²⁾ im Golf von San Francisco mehr als $\frac{1}{2}$ grain (32 mg) Gold pro t. Aus dem Jahre 1892 stammt eine Mitteilung von *C. A. Münster*³⁾, der den Christiania-Fjord untersuchte und als Mittel 6 mg Au/m³ angibt. *A. Liversidge*⁴⁾ ermittelt im Jahre 1895 den Goldgehalt des pazifischen Ozeans längs der australischen Küste zu 32 bis 64 mg/m³. *J. R. Don*⁵⁾ analysierte 1897 grössere Mengen Meerwasser aus dem Pazifik und erhält etwa 5 mg Au/m³.

Bereits 1898 bildet sich die „Electrolytic Marine Salts Company“, die bei Lübeck eine Extraktion des Meerwassers vornehmen will. Ebenso entsteht 1899 eine ähnliche Gesellschaft in den USA. unter der Leitung von *M. Pack*, desgleichen um 1908 in London unter dem Vorsitz von Sir *William Ramsay*. Von Erfolgen ist allerdings nichts bekannt⁶⁾.

*L. Wagoner*⁷⁾ berichtet 1901 von Goldfunden in der Bai von San Francisco (11 mg/m³), während *P. De Wilde*⁸⁾ 1905 nach ausführlich beschriebenen Verfahren im Mittelmeer, im Kanal und der Ostsee kein Gold finden konnte. Desgleichen ergaben Proben aus der Bucht von Biscaya, die von *J. Loewy*⁹⁾ 1905 untersucht wurden, nicht mehr als Bruchteile eines mg Gold pro m³. *H. Koch*¹⁰⁾ untersuchte 1918 Proben aus dem Mittelmeer und aus der Adria. Er fand nur 2 bis 3 mg Gold/m³.

Alle bisherigen Untersuchungen litten an dem Mangel, Einzeluntersuchungen zu sein. Zudem könnten Zweifel an deren Verlässigkeit entstehen, wenn man den oft recht schwerfälligen Analysengang betrachtet.

Erst von *F. Haber* und *J. Jaenicke* (1924 bis 1926)¹¹⁾ stammen systematische Untersuchungen. Diese waren dazu angetan, alle voraufgegangenen Erhebungen zweifelhaft erscheinen zu lassen, da gegen 5000 Proben grösstenteils negativ verliefen. Nach seinen Untersuchungen nimmt *Haber* einen Goldgehalt von durchschnittlich 0,01 mg/m³ an. 1927 teilt der Japaner *Matachai Yasuta*¹²⁾ mit, dass er unter Anwendung der Methode *Haber's* ebendieselben Ergebnisse erhalte.

Dagegen behauptet der Russe *Glazounov*¹³⁾ 1928 bei der Ile d'Ouessant 1 mg Au/t gefunden zu haben. 1933 findet *A. Gourevitch*¹⁴⁾ bei Probenahmen längs der bretonischen Küste keine praktisch verwertbaren Ergebnisse. Ebenso schlagen die Versuche von *Georges Claude*¹⁵⁾ 1936 nach der Methode *Glazounov* an der pazifischen Küste fehl.

Soweit die zeitliche Reihenfolge der bekanntgewordenen Abhandlungen und Mitteilungen. Die kritische Durchsicht der einzelnen Untersuchungen würde hier zu weit führen. Ich verweise auf die Erörterungen, die von *De Wilde*, *H. Koch* und *F. Haber* den wichtigsten Arbeitsvorschriften gewidmet wurden, komme aber später auf Einzelnes zurück.

1) *E. C. C. Stanford*, *J. Soc. Chem. Ind.* **1894**, 697.

2) *M. Pack*, *Rev. sci. Paris* **1**, 381 (1899); *Miner. and Sci. Press* **77**, 154 (1898).

3) *C. A. Münster*, *Norsk Teknisk Tidsskrift* **10**, 1 (1892); *J. Soc. Chem. Ind.* **1892**, 351.

4) *A. Liversidge*, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales* **29**, 335 (1895); *J. Soc. Chem. Ind.* **1897**, 242; *Chem. News* **74**, 182 (1896).

5) *J. R. Don*, *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **27**, 564 (1897).

6) *Rev. sci. Paris* **1**, 380 (1899).

7) *L. Wagoner*, *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **31**, 806 (1901); **38**, 704 (1907).

8) *P. De Wilde*, *Arch. Gen.* **10**, 559 (1905).

9) *J. Loewy*, *Ch. Z.* **29**, 213 (1905). ¹⁰⁾ *H. Koch*, *Koll. Z.* **22**, 1 (1918).

11) *F. Haber*, *Z. angew. Ch.* **39**, 662 (1926); **40**, 303 (1927); *Z. anorg. Ch.* **147**, 156 (1925).

12) *Matachai Yasuta*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **2**, 321 (1927); **3**, 113 (1928).

13) *A. Glazounov*, Vortrag, gehalten vor dem 8. Congrès de Chimie Industrielle, juillet 1928³⁾.

14) *A. Gourevitch*, *Chim. Ind.* **29**, 284 (1933).

15) *G. Claude*, *C. r.* **202**, 1885 (1936).

Die bedeutendste Untersuchung ist zweifellos diejenige von *F. Haber* und *J. Jaenicke*. Leider ist deren Mitteilung unvollständig geblieben, was umso mehr zu bedauern ist, als die gross angelegten Untersuchungen äusserst entmutigend wirken mussten. Erst *E. Baur*¹⁾²⁾ wagte es neuerdings, auf gewisse Mängel von *Haber's* Analysengang hinzuweisen und das Problem der Goldführung der Ozeane von neuem aufzurollen. Hieraus ist die nachfolgend mitzuteilende Arbeit hervorgegangen. Es war zunächst eine neue Analyse-methode aufzubauen. Nachdem ihre Brauchbarkeit schrittweise kontrolliert war, wurde versucht, soweit es die Verhältnisse gegenwärtig zuliesse, das neue Verfahren auf Meerwasserproben anzuwenden. Ich habe eine grosse Anzahl Versuche unternommen, um meine Ergebnisse genügend zu sichern, und berichte darüber nachfolgend³⁾.

1. Die Analyse.

Es gibt prinzipiell zwei Methoden zur Erfassung kleinster Gold-Teilchen, sagen wir Amikronen, welche sich in einer Lösung vorfinden:

1. die Fällung,
2. die Adsorption.

Auf die erste Methode stützte sich *F. Haber*⁴⁾ und seine Mitarbeiter. Die zweite wird von *H. Koch*⁵⁾ herangezogen. Wie aber, wenn statt in Flitterchen oder Amikronen das Gold in Lösung, z. B. als Natriumtetrachloroaurat(III) vorliegt? Dann muss Adsorption, allenfalls mit gleichzeitiger Reduktion, die Entgoldung herbeiführen. Die Frage nach dem Zustand, in welchem das Gold vorliegt, ist wiederholt behandelt worden. *E. Baur* entscheidet sich für Amikronen im Bereich reduzierender Einwirkung von organischer Substanz, für Komplexionen, wo Sauerstoff im Wasser vorhanden ist. Aber Adsorption gilt auch für Goldamikronen⁶⁾, so dass der Gesichtspunkt der Adsorption unter allen Umständen gültig sein musste. *Koch's* Bestimmungen, fussend auf der *Freundlich's*chen Adsorptionsgleichung sind im hiesigen Laboratorium vielfach wiederholt worden. Entgegen Einwänden von *Matthias*⁴⁾ konnte ich die *Koch's*chen Isothermen nur bestätigen. Gestützt hierauf, habe ich mich für den folgenden Analysengang entschieden.

¹⁾ *E. Baur*, *Helv.* **25**, 1202 (1942).

²⁾ *E. Baur*, *Bull. Inst. Océanogr. Monaco* **39**, 830 (1942).

³⁾ Neuere Aufsätze über Gold im Meerwasser ohne eigene Untersuchungen oder neue Methoden: *G. Johnson*, Gewinnung von Gold aus dem Meere, *Chem. Age* **35**, 232 (1937); *W. E. Caldwell*, Der Goldgehalt von Seewasser, *J. chem. Educ.* **15**, 507 (1938); *H. Wattenberg*, Zur Chemie des Meerwassers, *Z. anorg. Ch.* **236**, 351 (1938).

⁴⁾ *F. Haber*, *Z. angew. Ch.* **39**, 662 (1926).

⁵⁾ *H. Koch*, *Koll. Z.* **22**, 1 (1918).

⁶⁾ Vgl. *A. Thiessen*, *Z. El. Ch.* **48**, 675 (1942).

a) Die Adsorption.

Eingeklammerte Zahlen weisen auf Erläuterungen am Schluss des analytischen Teiles.

Es wird ausgegangen von 10 Liter Meerwasser, oder einem Vielfachen davon. In dieses werden 10 g Holzkohle (1) oder ein Vielfaches davon gegeben und nach Figur 1 in einer Glaswanne (2) mit einem wirksamen Rührer eine halbe Stunde kräftig verrührt (3). Alsdann wird abgesaugt und die auf dem Filter gesammelte Holzkohle im Trockenschrank während einer Stunde bei 100° getrocknet.

b) Die Veraschung.

Die trockene Holzkohle wird in etwa 10 cm lange und 2 cm breite Quarzscheffchen (4) eingefüllt und in einem auf 360° geheizten Porzellanrohr (5) aus Berliner Porzellan im schwachen Sauerstoffstrom (100 cm³ O₂ pro Minute) verascht. Temperaturkontrolle mittels Thermoelement. Sobald die Verglimmung der Holzkohle begonnen hat, muss die weitere Heizung des Verbrennungsrohres abgestellt werden (6). Die Dauer der Verglimmung bis zur völligen Veraschung beträgt etwa 2 Stunden auf 10 g Holzkohle.

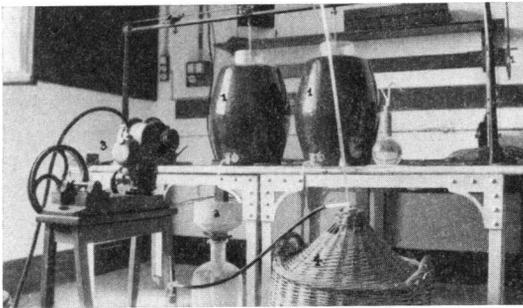


Fig. 1.

Anlage zur Adsorption der Edelmetalle an Holzkohle aus Meerwasser.

- (1) Zwei je 50 l fassende Glasfässer mit Rührer.
- (2) Nutsche mit Saugflasche.
- (3) Vakuumpumpe.
- (4) 75 l Glasflasche zum Wassertransport.

c) Die Aufbereitung.

Die Asche wird mit reiner konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) (7) quantitativ aus dem Quarzscheffchen in ein 300 cm³ Becherglas gespült und portionenweise (8) 10 g Zink-Blei-Granalien (1% Pb enthaltend) (9) zugesetzt. In der Säure löst sich das Zink quantitativ auf und es bleibt ein poröser Bleischwamm (10) zurück, welcher Gold und Silber, das in der stark sauren Lösung sich befindet, quantitativ auf sich niederschlägt. Die mit destilliertem Wasser verdünnte

Lösung wird durch ein kleines aschenfreies Filter filtriert, mit destilliertem Wasser neutralgewaschen (11), die auf dem Filter gesammelten Bleiflocken mit Pinzetten (12) mit dem noch feuchten Filter zu einem Päckchen gefaltet und in 5 g dünn ausgewalzte Probierbleifolie (13) eingewickelt und auf einer kleinen *Degussa*-Kupelle (Durchmesser 3 cm) im *Heraeus*-Ofen nach folgender Vorschrift kupelliert.

d) Die Kupellation.

Der *Heraeus*-Ofen wird auf 1100⁰ vorgeheizt (14) und die Temperatur mittels eines Thermoelementes kontrolliert. Bei dieser Temperatur bringt man mittels einer Eisenzange die mit dem Bleipaketchen beladene Kupelle in den Ofen. Das aschenfreie Filter verglimmt und das in der Kupelle sauber zusammenschmolzene Blei wird abgetrieben. Man belässt die Kupelle so lange im Ofen, bis der Bleiregulus nur noch einen Durchmesser von etwa 1 mm hat. Dann entfernt man die Kupelle rasch aus dem Tiegelofen und lässt sie an der Luft erkalten (15).

e) Die Feuerscheidung.

Der erkaltete Bleiregulus wird mit der Pinzette von der Kupelle weggehoben und in eine vorbereitete Boraxperle aufgenommen, die zuvor an einem Magnesiastäbchen (16) klargeschmolzen wurde. Das Blei wird in der Oxydationsflamme weiter abgetrieben und das verbleibende Gold-Silber-Korn dringt in die Schmelze (17). Man lässt die Perle langsam erkalten, damit möglichst keine Risse entstehen und misst den Regulus in der Perle und am Stäbchen mikroskopisch bei 100-facher Vergrößerung (18).

Hierauf schmilzt man die Boraxperle mit dem eingeschmolzenen Gold-Silber-Korn erneut in der Flamme, nimmt etwa 5—10 mg feingepulvertes Natriumchlorid in die Schmelze auf und glüht die Perle kurz in der Reduktionsflamme (19). Die Perle verfärbt sich gelb bis braun (20). Hierauf wird erneut vorsichtig erkalten gelassen und das goldgelbe Korn ausgemessen. Schliesslich schmilzt man die Perle erneut, nimmt nochmals etwa 5 mg Natriumchlorid auf und glüht kurz in der Reduktionsflamme. Nach dem Erkalten wird erneut ausgemessen. Der Durchmesser soll in beiden Bestimmungen derselbe sein.

f) Die Gewichtsbestimmung.

Die Berechnung des Gewichtes des Goldregulus ist die folgende:

$$\left(\frac{d^3 \cdot \pi}{6}\right) \cdot \text{spez. Gew. von Au} = d^3 \times 10,1$$

(= 19,3)

d = Durchmesser des Goldregulus in 0,01 mm.

Hieraus schliesst man folgendermassen auf das aus dem Meerwasser isolierte Silber:

$$\frac{d'^3 - d^3}{6} \cdot \pi \cdot \text{spez. Gew. Ag.} = (d'^3 - d^3) \times 5,5$$

(= 10,5)

d = Durchmesser des Goldregulus, d' = Durchmesser des Au-Ag-Regulus.

Von diesem Resultat wäre der Gehalt an Silber, der durch das verwendete Zink etwa eingeschleppt wurde, noch abzuziehen (9).

g) Die Scheidung mit Salpetersäure.

Bei Silbermengen über 10 γ im Regulus ist die Feuerscheidung nicht mehr quantitativ oder jedenfalls durch die starke Braunfärbung der Boraxperle, der Goldregulus undeutlich und schwierig zu bestimmen. In diesem Falle ist es von Vorteil, die Scheidung mit Salpetersäure folgendermassen vorzunehmen:

Der nach (e) erhaltene und unter dem Mikroskop ausgemessene Gold-Silber-Regulus wird mit der wenigen anhaftenden Boraxschmelze, nachdem die Perle vorsichtig mit einer Spezialflachzange, die zur Einrichtung eines Goldprobier-Laboratoriums gehört, zerdrückt wurde, auf einem aschenfreien Filterchen von 2 cm Durchmesser mit einem Tropfen Salpetersäure behandelt. Das Silber löst sich und zurück bleibt Gold als schwarzes Stäubchen. Das Filterchen wird dann mit der Pinzette auf ein angefeuchtetes aschenfreies Filter von 3 $\frac{1}{2}$ cm Durchmesser gebracht, gut eingepackt und auf einer kleinen Filternutsche gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Dann wird das Päckchen in eine dünne Bleifolie (13) von 4—5 g Gewicht eingepackt und nach Vorschrift (d) kupelliert. Der nach Arbeitsweise (e) erhaltene Goldregulus wird in der Boraxschmelze unter dem Mikroskop bei 100-facher Vergrösserung ausgemessen und das Gewicht nach (f) berechnet.

Zur Probe bringt man die Perle auf eine kleine *Degussa*-Kupelle in den heissen *Heraeus*-Ofen, wobei die verflüssigte Schmelze in die poröse Kupelle einsickert. Zurück bleibt der Goldregulus, der mit einer feinen Pinzette aus der erkalteten Kupelle weggehoben wird und auf einer auf 1 γ empfindlichen Goldwage ausgewogen wird.

Bemerkungen.

1. Die Adsorptionsfähigkeit von Holzkohle wurde von *H. Koch* studiert. Seine Angaben sind von uns geprüft und bestätigt worden.

Ob Gold im Meerwasser als Natriumtetrachloroaurat(III) oder in Form von Au-Amikronen vorliegt, wird sicher örtlichen Schwankungen unterliegen. Die Ansicht von *Haber* und *Jaenicke*, wonach Gold weder in der einen, noch in der anderen Form vorliege, sondern eher als Goldflitterchen, — zur Erklärung unregelmässiger Resultate — glaube ich nach meinen Befunden ablehnen zu sollen.

2. Glas zeigt eine erhebliche Permutitwirkung, worin eine Fehlerquelle für die Analyse von Wasserproben bestehen kann, die in Glasflaschen versendet worden sind. Hierauf hat zuerst *E. Baur* hingewiesen.

Es können aus diesem früher unbekanntem Effekt grosse Fehler entstehen. Ausgehend von dieser Erkenntnis, habe ich das geschöpfte Wasser so bald wie möglich nach der Entnahme niedergeschlagen, was bei den im nächsten Kapitel beschriebenen Versuchen in Monaco innerhalb 3 bis 5 Stunden geschah, bei den Versuchen Atlantik-Mittelmeer hingegen sofort nach der Entnahme. Dadurch wird der „Permutitfehler“ ausgeschlossen.

3. Durch die kräftige Rührung wird die Berührungswahrscheinlichkeit der Kohleteilchen mit den Au-Ionen oder -Amikronen vervielfacht. Blosses Umschwenken mit Holzkohle und Filtrieren genügt nicht, wie die ersten in Monaco ausgeführten Versuche gezeigt haben¹⁾.

4. Quarzschiffchen sind nicht nur widerstandsfähiger, sondern die glühende Asche kann nicht einsickern, wie es bei Porzellan geschieht.

5. Temperaturen über 360° sind deshalb unerwünscht, weil bei der Veraschung im Sauerstoffstrom leicht Spuren von Gold verdampfen — wahrscheinlich als Goldchlorid. Man sieht am Rande der Schiffchen einen Rosahauch (Gold-Rubinglas) auftreten.

6. Die Verbrennung ist stark exotherm und es würde deshalb bei weiterem Erhitzen des Verbrennungsrohres gegen Notiz (5) verstossen.

7. Es wurde die als „chemisch rein“ bezeichnete Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 verwendet. Die Untersuchung auf Silber verlief negativ.

8. Die Behandlung mit Zink-Blei-Granalien ist von *K. Friedrich*²⁾ vorgeschlagen worden. Die Zink-Blei-Granalien wurden portionenweise zugegeben, um eine zu heftige Reaktion zu vermeiden.

9. Die Zink-Blei-Granalien haben wir dargestellt durch Zusammenschmelzen von 99 g Zink und 1 g Blei und Ausgiessen durch ein feinmaschiges Eisensieb in destilliertes Wasser. 10 g dieser Legierung enthielten 0,67 γ Silber, was bei der Berechnung berücksichtigt werden muss. Für die Analyse genügt es, die Zink-Blei-Granalien auf 0,1 g genau abzuwägen. Dadurch tritt ein Fehler erst in den 0,01 γ auf und wir bestimmen ja Quantitäten von einigen γ .

¹⁾ *E. Baur*, *Helv.* **25**, 1202 (1942).

²⁾ *K. Friedrich*, *Metallurgie* **3**, 627 (1906).

10. Aus den Granalien entsteht bei dieser Zusammensetzung, d. h. bei 1% Blei, durch Weglösen des Zinks mit Salzsäure ein hochporöser Blei-Schwamm, welcher das Gold und Silber quantitativ enthält, wie Kontrollversuche beweisen. Vielleicht liegen die Edelmetallspuren legiert in den Bleiflocken vor.

11. Das Filter muss gut ausgewaschen werden, da bereits geringe Mengen von anhaftendem Zinkchlorid bei der Kupellation Schlacken erzeugen (ZnO), welche die Probe unbrauchbar machen.

12. Bei den Versuchen haben wir überhaupt stets mit Instrumenten gearbeitet, um Fehler, die durch Einschleppen von Gold- und Silberfitterchen durch die Berührung mit der Hand entstehen könnten, zu vermeiden.

13. Die verwendete Probierbleifolie war silberfrei.

14. Der *Heraeus*-Tiegelofen wurde stets, bevor eine Kupelle eingeführt wurde, auf 1100° vorgeheizt. Dadurch geht die Kupellation sehr rasch und glatt vor sich. Verluste von Gold durch Verdampfen konnte in den Vorversuchen nicht festgestellt werden.

15. Beim Erkaltenlassen der Kupelle und des darauf befindlichen Regulus verdampft und oxydiert sich noch ein Teil des Bleis. Mit einiger Übung gelingt es, das Bleikorn in der richtigen Grösse zu erhalten, damit es bequem in die Boraxperle aufgenommen werden kann.

16. Als Träger der Boraxperle soll nicht Platindraht, sondern ein Magnesiastäbchen verwendet werden. Wird nämlich die Perle mit dem eingeschlossenen Gold-Silber-Regulus am Platindraht geglüht, so wird Gold an diesem niedergeschlagen. Dieser Effekt ist erklärbar, wenn man annimmt, dass zwischen dem Platindraht und der Flamme ein galvanischer Strom fliesst. Gold-Ionen wandern in der Boraxschmelze zur Kathode und werden dort niedergeschlagen. Wir haben es also hier mit einer Voltakette zu tun, dessen Stromkreis durch die umgebende Flamme geschlossen ist.

Wir haben durch Versuche festgestellt, dass unter Benützung dieser eben beschriebenen Eigenschaft, Gold qualitativ in Mengen von $0,01 \gamma = 0,000\ 000\ 01\ g$ noch gut feststellbar ist, wenn mit einer kleinen Perle gearbeitet wird. Bei längerem Glühen verschwindet der Effekt wieder, wahrscheinlich durch Temperung.

17. Es gelingt in der Oxydationsflamme, von dem an der Boraxperle haftenden Blei-Gold-Silber-Korn das Blei vollständig abzutreiben. Solange noch Blei vorhanden ist und der Abtreibeprozess vorsichgeht, haftet das geschmolzene Korn an der Oberfläche der Boraxschmelze und erst das reine Gold-Silber-Korn wird *in* die Schmelze aufgenommen. Geringe Mengen anhaftenden Bleis gehen als Bleiglas in die Boraxschmelze.

18. Zur mikroskopischen Ausmessung bettet man die Boraxperle samt Stäbchen auf ein Präparatengläschen in Kitt ein. Die Messung geschieht durch ein Mikroskop bei 100-facher Vergrößerung mit geeichtem Okularmikrometer. Die hier beschriebene Methode eignet sich, um Gold in Mengen bis $0,1 \gamma = 0,000,0001 \text{ g}$ quantitativ zu bestimmen.

19. Durch das in die Boraxperle aufgenommene Natriumchlorid wird die Perle dünnflüssig; es dürfen also auf keinen Fall grössere Kochsalzkörner genommen werden.

Durch die Aufnahme von Natriumchlorid in die Boraxschmelze geht das Silber (sofern reichlicher Cl' -Überschuss vorhanden, was bei der geringen zu messenden Menge stets der Fall ist) als Komplexsalz in Lösung. Zur Erklärung ist hier anzunehmen, dass eine Volta-Kette entstanden ist. Auf der einen Seite geht Silber in Lösung, auf der anderen wird Natrium elementar ausgeschieden oder oxydiert. Gold zeigt diesen Effekt nicht.

20. Bei stärkerem Glühen verfärbt sich die Perle gelb bis braun, herrührend vom ausgeschiedenen Silber (bekannt in der Glasfärbung). Es soll deshalb nur soviel als nötig geglüht werden (was nur durch einige Übung festgelegt werden kann), denn bei der verfärbten Perle ist es schwierig, den winzigen Goldregulus aufzufinden.

2. Meerwasseruntersuchungen.

Nach dem vorgehend beschriebenen Analysengang wurden die folgenden in tabellarischer Übersicht zusammengestellten Meerwasserproben von mir untersucht. In den meisten Fällen wurde die Verarbeitung sofort nach der Wasserschöpfung vorgenommen. Nur selten blieb das Wasser einige Stunden oder Tage stehen. Daher rührende Schwankungen können wohl auf die dargelegte Permutitwirkung zurückgeführt werden und zeigen, dass die unverzügliche Behandlung der Wasserproben mit Holzkohle tatsächlich einen fühlbaren Einfluss hat, was interessant und wichtig ist.

a) Mittelmeer, Station Monaco.

Die hier zusammengestellten Proben wurden auf Fahrten des Expeditionsschiffes des Musée Océanographique des Fürsten von Monaco geschöpft, und zwar stets an derselben Stelle, nämlich in 2489 m Entfernung vom Ozeanographischen Institut und an der Oberfläche. Die Meerestiefe an dem betreffenden Punkt beträgt 288 m. Durch das Entgegenkommen des Direktors des Institutes, Herrn Dr. *J. Richard*, war es mir möglich, meine Untersuchungen im dortigen Institut auszuführen, wofür ich auch an dieser Stelle ergebensten Dank sage.

Tabelle I.
(Mittelmeer, Station Monaco).

Versuchs-Nr.	Menge Wasser L	Menge Holzkohle g	gefunden mg Ag/m ³	gefunden mg Au/m ³
31	10	10	0,97	0,61
32	10	10	1,34	0,49
33	30	30	1,11	0,53
34	50	50	1,13	0,47
35	50	10	1,28	0,36
36	100	100	1,38	0,44
37	100	10	0,77	0,29
38	150	150	1,21	0,48
39	200	200	1,28	0,41
40	200	20	0,81	0,30
41	300	300	1,32	0,47
42	50	10	1,00	0,44
43	30	10	1,21	0,48
44	100	50	1,09	0,50
45	200	10	1,11	0,36
46	300	10	0,61	—
47	300	50	0,76	0,21

b) Küste auf Corsica.

Die Proben 55, 56 und 57 stammen von der Ostküste der Insel, 5 km nördlich Bastia in 1 km Entfernung vom Ufer. Die Proben Nr. 58, 59, 60 sind geschöpft in der Bucht von Ajaccio, etwa 1 Seemeile vom Hafen entfernt. Nr. 61 und 62 sind Proben, stammend aus dem Meere etwa 2 Seemeilen nordwestlich der Iles Sanguinaires.

Tabelle II.
(Mittelmeer, Küste von Corsica).

Versuchs-Nr.	Menge Wasser L	Menge Holzkohle g	gefunden mg Ag/m ³	gefunden mg Au/m ³
55	10	10	1,76	0,59
56	10	10	1,44	1,51
57	20	10	1,50	0,55
58	10	10	0,64	—
59	10	10	0,51	0,09
60	50	50	0,49	0,05
61	10	10	1,20	0,39
62	10	10	1,29	0,34

Die in Tabelle II stehenden Werte wechseln regelmässig mit der Schöpfstelle. Man muss hieraus folgern, dass die Schöpfstelle bei

Ajaccio zu nahe der Mündung eines stark geschiebeführenden Flusses ist. Durch seine Trübe wird Gold adsorbiert und durch nachfolgende Sedimentation das Meerwasser entgoldet. Es scheint hier ein interessanter und aufschlussreicher Beleg vorzuliegen für die allgemein anzunehmende Entgoldung durch Sedimentation¹⁾.

c) Adria.

Die Probenahme wurde nach unseren Angaben ausgeführt auf Schiffen der Società Alluminio Veneto-Anonima, Porto Marghera (Venezia). Die Orte der Probenahme sind auf der Skizze eingezeichnet. Für die Gewinnung der Proben sind wir der Gesellschaft zu grossem Dank verpflichtet.

Übersichtskarte zu Tabelle III.



Fig. 2.

Tabelle III.
Adria.

Versuchs-Nr.	Menge Wasser L	Menge Holzkohle g	gefunden mg Ag/m ³	gefunden mg Au/m ³
112	10	10	0,24	0,018
113	10	10	0,19	0,017
114	10	10	0,09	0,020
115	10	10	0,11	0,016
116	10	10	0,14	0,016
117	10	10	—	0,011
118	10	10	0,08	0,009

Die Goldgehalte sind um eine Zehnerpotenz kleiner, als die der Proben von Monaco. Wir haben es ja auch mit anderen Verhältnissen zu tun. Die Adria kann als engbegrenztes Binnenmeer betrachtet werden, mit wenig Meeresströmungen und starkem Planktongehalt, der wohl auch entgoldend wirkt. Hinzu kommt die Sedimentation, da die Schöpfstellen noch in die Einflusszone des Po fallen.

¹⁾ Vgl. E. Baur, Bull. Inst. Océanogr. Monaco 39, 830 (1942).

Man erkennt, dass die Bestimmungen mit Genauigkeit reproduzierbar sind, ein Beweis für die Exaktheit meines Analysenverfahrens. Der Umstand, dass die Gehalte gesetzmässig mit der Lokalität wechseln, zeigt, dass die Unterschiede reell sind, und dass sie im Zusammenhang stehen mit der ozeanischen Dynamik an den untersuchten Orten.

d) Versuche an Bord der SS Lugano.

Auf der Fahrt von Lissabon nach Genua und zurück sind von mir die nachfolgend zusammengestellten Meerwasserproben genommen, sofort mit Holzkohle behandelt und nach der Reise im Laboratorium analysiert worden. Für das Entgegenkommen der zuständigen Stellen, die mir die Ausführung meiner Arbeiten an Bord des Schiffes erlaubten, bin ich den Schweizer Behörden zu grösstem Dank verpflichtet.

Übersichtskarte zu den Tabellen I—IV.

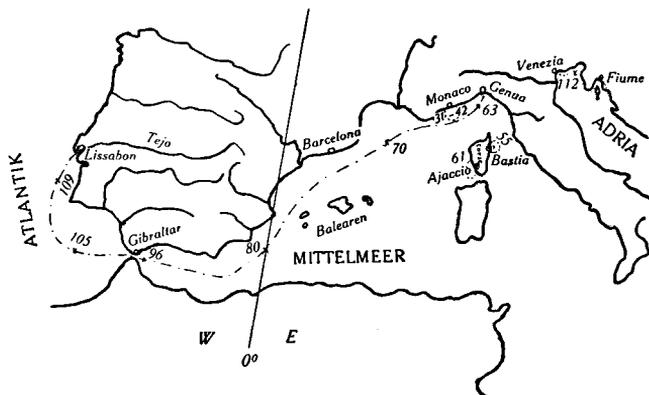


Fig. 3.

Erklärung: Versuche in unmittelbarer Nähe der Küste (Monaco, Bastia, Ajaccio);
 Versuche ausgeführt längs der Küste in 4—5 km Entfernung (Adria);
 Versuche von der Atlantik-Mittelmeerfahrt mit der SS Lugano.
 Die Nummern bedeuten die Versuchs-Nr. in den Tabellen.

Die Untersuchungen im Mittelmeer zeigen in beiden Expeditionen im Mittel dieselben Goldgehalte von $0,4 \text{ mg/m}^3$. Der Goldgehalt beginnt jedoch gegen die Strasse von Gibraltar (ab Nr. 97) unregelmässig zu werden. Es ist bekannt, dass sich in der Meerenge zwei Strömungen kreuzen, die eine vom Mittelmeer kommend, die andere aus dem Atlantik stammend. Es liegt nun auf der Hand anzunehmen, dass der Goldgehalt verschieden sein wird, je nachdem wir Proben aus der einen oder anderen Zone entnommen haben. Die Gehalte stiegen ferner, je weiter wir in den Atlantik hinausstiessen und nahmen einen Maximalwert von $1,9 \text{ mg/m}^3$ an (Probe Nr. 109). Es

Tabelle IV.
Mittelmeer und iberische Atlantikküste.

Versuchs-Nr.	Positionen		Tiefe an der betreff. Stelle m	gefunden mg Ag/m ³	gefunden mg Au/m ³
63	8° 56' E	42° 54' N	1000	0,84	0,31
64	8° 25' E	43° 50' N	1820	0,40	0,30
65	7° 00' E	43° 20' N	—	0,74	0,49
66	6° 29' E	42° 58' N	2420	0,75	0,60
67	6° 29' E	42° 57' N	2320	0,88	0,94
68	4° 08' E	42° 17' N	1320	0,51	0,53
69	4° 08' E	42° 07' N	1900	0,79	0,88
70	3° 46' E	41° 56' N	1090	0,79	0,88
71	3° 21' E	41° 43' N	150	0,84	0,15
72	3° 14' E	41° 35' N	136	1,33	0,39
73	3° 01' E	41° 39' N	112	1,98	0,41
74	2° 51' E	41° 09' N	1450	2,01	—
75	2° 18' E	40° 31' N	1970	1,86	0,51
76	2° 08' E	40° 31' N	2000	1,76	0,58
77	2° 00' E	40° 15' N	1780	1,63	0,60
78	1° 57' E	40° 09' N	1820	0,92	0,52
79	1° 53' E	39° 51' N	—	0,87	0,51
80	1° 47' E	39° 59' N	1630	0,96	0,52
81	1° 41' E	39° 52' N	1480	0,99	0,49
82	1° 32' E	39° 45' N	815	1,41	0,44
83	0° 22' E	38° 39' N	128	1,79	0,22
84	0° 11' E	38° 23' N	109	1,04	0,26
85	0° 01' E	38° 08' N	145	1,41	0,30
86	0° 23' W	37° 46' N	145	1,00	—
87	0° 47' W	37° 35' N	109	0,97	0,43
88	1° 00' W	37° 35' N	127	1,01	0,39
89	1° 33' W	36° 33' N	540	1,06	0,36
90	2° 54' W	36° 26' N	725	—	0,51
91	2° 49' W	36° 35' N	—	2,10	0,42
92	3° 32' W	36° 19' N	670	1,43	0,39
93	4° 12' W	36° 15' N	908	1,26	0,39
94	4° 22' W	36° 13' N	1000	1,15	0,41
95	4° 44' W	36° 09' N	815	0,75	0,57
96	5° 03' W	36° 06' N	810	1,09	0,48
97	5° 22' W	36° 02' N	860	1,21	0,69
98	5° 30' W	36° 00' N	860	1,32	0,67
99	5° 42' W	35° 54' N	625	1,28	0,84
100	5° 53' W	36° 00' N	198	1,33	0,68
101	7° 32' W	36° 03' N	1150	1,19	0,74
102	7° 44' W	36° 36' N	1150	1,20	0,77
103	7° 42' W	36° 37' N	1140	2,12	0,84
104	7° 50' W	36° 39' N	690	1,39	0,99
105	8° 00' W	36° 43' N	755	3,10	1,01
106	8° 07' W	36° 44' N	660	2,41	0,97
107	8° 25' W	36° 50' N	635	2,00	1,26
108	8° 40' W	36° 57' N	100	2,36	1,47
109	9° 02' W	37° 06' N	80	1,99	1,91
110	9° 08' W	37° 20' N	328	2,14	1,89
111	9° 25' W	38° 35' N	905	0,18	0,21

darf jedoch nicht unberücksichtigt bleiben, dass der Grossteil letzterer Proben noch in der Einflusszone der Strömungen aus dem Mittelmeer liegt, die längs der iberischen Küste streichen. — Die letzte Probe (111) stammt bereits aus der Einflusszone des stark geschiebeführenden Tejo; daher wohl der tiefe Wert, in Übereinstimmung mit den früher gemachten Erfahrungen.

Erörterung.

Wir haben aus drei mehr oder weniger abgeschlossenen Gebieten drei um je etwa eine Zehnerpotenz verschiedene Goldgehalte gefunden.

Den geringsten Gehalt zeigten die Proben aus der Adria (Mittel $0,02 \text{ mg/m}^3$), an zweiter Stelle folgt das Mittelmeer (Mittel $0,4 \text{ mg/m}^3$). Der Atlantik ergab vor der portugiesischen Küste die höchsten Gehalte (Maximum 2 mg/m^3).

Nach den Tabellen dürfte der mittlere Goldgehalt des Mittelmeeres mit ausreichender Sicherheit festgestellt sein. Der Gehalt der Adria sollte durch weitere Probenahmen an anderen Stellen noch vervollständigt werden. Die Proben aus dem Atlantik dürfen als Mindestwerte des atlantischen Goldgehaltes betrachtet werden, da unsere Untersuchungen in der Einflusszone der Strömungen aus dem Mittelmeer liegen. Man kann mit Recht annehmen, dass durch Verdünnung mit Mittelmeerwasser die Goldkonzentration verringert wurde. Wir dürfen deshalb extrapolierend an günstigen Stellen wohl 5 mg Au/m^3 und darüber annehmen. Damit gelangen wir wieder zu den alten Befunden von *Münster*, *Don* und *Wagoner*¹⁾, die jetzt von neuem gestützt werden.

Haber fand, wie bereits erwähnt, als durchschnittlichen Au-Gehalt im Atlantik $10^{-2} \text{ mg Au/m}^3$. Dies ist wahrscheinlich viel zu wenig. Leider besitzen wir von ihm keine Bestimmungen aus dem Mittelmeer, die zum Vergleich dienen könnten. Trotzdem kann man versichert sein, dass *Haber* zu wenig finden musste, weil sein Verfahren, nach *Baur*'s Meinung, gar nicht erschöpfend sein konnte.

Nach dem hier bewährten Verfahren sollten weitere Untersuchungen, sobald es die Umstände gestatten, in ferneren Gebieten des Weltmeeres, namentlich an den ostasiatischen Küsten, vorgenommen werden.

3. Über den Zustand des Silbers im Meerwasser.

Es ist von Interesse, festzustellen, ob das Meerwasser an Silber, das gegenüber dem Gold stets in etwa 2- bis 5-facher Menge vorliegt, in Form von Silberchlorid gesättigt ist.

¹⁾ Siehe Einleitung.

Mit dem Löslichkeitsprodukt für Silberchlorid $L = 1 \times 10^{-10} = (Ag^{\cdot})(Cl')^1$ ergibt sich für $Cl' = 0,64$ Mol/L im Mittelmeer²⁾

$$(Ag^{\cdot}) = \frac{1,1 \times 10^{-10}}{0,64} = 1,56 \times 10^{-10}$$

für Sättigung an (AgCl) fest.

In der Tabelle wird maximal ein Silbergehalt von 2 mg Ag/m³ nachgewiesen. Dies bedeutet maximal eine (Ag[·])-Konzentration von

$$(Ag^{\cdot}) = 1,85 \times 10^{-8} \text{ Mol/L.}$$

Der Überschuss über die aus dem Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids folgende Konzentration ist zurückzuführen auf die Komplexbildung des (Ag[·]) mit (Cl').

4. Kanalversuche.

Durch das dankenswerte Entgegenkommen des Direktors des Institut Océanographique de Monaco war ich in der Lage, Versuche zu machen mit durchlaufenden beträchtlichen Mengen Wasser, das vom Meere direkt herangepumpt wurde.

In Figur 4 ist die Anlage dargestellt. Der Kanal bestand aus 4 Einzelkammern, jede 100 Liter fassend.

Kammer I war mit 100 g Zeitungsschnitzeln gefüllt, Kammer II mit 200 g Zeitungspapier als Lamellen angeordnet, Kammer III enthielt 200 g Sägemehl, welches mit Hilfe eines Rührers ständig in Bewegung gehalten wurde. Kammer IV war als Absetzraum vorgesehen.

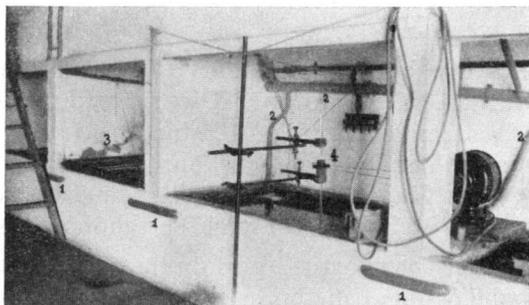


Fig. 4.

Kanalversuche in Monaco. Von links nach rechts Kammer I, II, III, IV.

Erklärung: Das Wasser strömt von links nach rechts durch die Kammern.

(1) Überlauf von Kammer I nach II (resp. II nach III und III nach IV).

(2) Frischwasserzulauf, Meerwasser direkt vom Meere herangepumpt.

(3) Lamellenartige Anordnung der Papierblätter in Kammer II.

(4) Röhreinrichtung in Kammer IV.

¹⁾ Melcher, Am. Soc. **32**, 54 (1910).

²⁾ F. W. Clarke, Data of Geochemistry, Bull. 330, Wash. 1908, S. 95.

In 24 Stunden floss durch Kammer I 1 m³ Meerwasser, durch Kammer II ebenfalls 1 m³ frisches Meerwasser + dem Auslauf von I, Kammer III erhielt 1,5 m³ + dem Auslauf von II, also insgesamt 3,5 m³.

Der Versuch wurde zweimal je 4 Tage ununterbrochen durchgeführt.

Resultat:

1. Kammer I.
Gefunden 0,03 mg Au.
Nach Analyse enthielten 4 m³ Wasser: 1,6 mg Au.
Danach Ausbeute: 1,9%.
2. Kammer II.
Gefunden 0,04 mg Au.
Nach Analyse enthielten 8 m³ Wasser: 3,2 mg Au.
Danach Ausbeute: 1,2%.
3. Kammer III.
Gefunden 0,41 mg Au.
Nach Analyse enthielten 13,5 m³ Wasser: 5,4 mg Au.
Danach Ausbeute: 7,6%.

Die Versuche sind sehr aufschlussreich. Sie zeigen uns mit besonderer Deutlichkeit, wie sehr es darauf ankommt, wie mit dem Adsorbens gearbeitet wird. Weniger wichtig ist in unseren Versuchen, dass Papier neben Sägespänen verwendet wurde, da beide gleich stark adsorptiv wirken¹⁾. In Kammer I liessen wir das Adsorbens von der Flotte überfließen, In Kammer II haben wir eine Filtration ähnlich wie in einer Filterpresse ausgeführt. Es ist in beiden Fällen die Innigkeit der Berührung von Flotte und Adsorbens nicht ausreichend.

In Kammer III war eine mechanische Rührung angebracht. Wir haben also eine Durcheinanderwirbelung von Flotte und Adsorbens, also muss auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein Au-Teilchen mit dem Adsorbens in Berührung kommt, steigen. Daher die Steigerung der Ausbeute.

Der Versuch lehrt, dass die Ausbeute wesentlich vom guten Rühren und Durchmischen abhängt.

Für eine technische Auswertung wäre es wohl wichtig, lange, schmale und niedrige Becken zu bauen mit Batterien von gegeneinander wirkenden Rührern, wie es *E. Baur* für die „Adsorption an Sägemehl bei steter Durchströmung²⁾“ beschrieben hat.

5. Analyse von Tang.

Über die Untersuchung von Tang auf Gold liegen nur die Angaben von *Liversidge*³⁾ vor.

¹⁾ Vgl. die Adsorptionsisothermen in *E. Baur*, Helv. **25**, 1213 (1942).

²⁾ ebenda S. 1215.

³⁾ *M. Liversidge*, J. Soc. Chem. Ind. **1897**, 242.

Ich untersuchte eine Probe von „Posidonia“ von einer Expeditionsfahrt der „Eider“, stammend aus der Nähe von Cap d'Ail, einige Kilometer westlich von Monte Carlo, 300 m vom Ufer entfernt aus etwa 50 m Tiefe. Ich habe das Seegrass mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen, getrocknet und verascht. Die reichliche Asche wurde mit Königswasser behandelt, von der verbleibenden Kieselsäure filtriert und ausgewaschen. Dann wurde vorsichtig eingedampft, um alle Nitrate in Chloride überzuführen, hierauf konzentrierte Salzsäure und Zink-Blei-Granalien zugegeben und weiter nach Vorschrift (d) verfahren.

Als Mittel von drei Untersuchungen desselben Materials bekam ich:

Auf 1000 g trockene „Posidonia“ 0,17 mg Au. Dies bedeutet eine Anreicherung auf das tausendfache gegenüber dem umgebenden Meerwasser. Sonach sind verhältnismässig reichliche Mengen Gold gefunden worden. Die „Posidonia“ besteht aus fast reiner Cellulose mit einem verstärkenden Skelett aus Kieselsäure. In diesem Gewebe muss das Gold abgelagert vorgelegen haben¹⁾.

Diese Analyse bestätigt in eindringlicher Weise die Goldführung des Meeres. Weiter darf geschlossen werden, dass tatsächlich in Meeren mit geringer Tiefe und starker Flora (z. B. Mittelmeer und Adria) eine Entgoldung durch die Organismen statt hat. Umgekehrt sollten tiefe Meere mit schwacher Flora, etwa arktische Gewässer, sowie Stellen im Pazifischen Ozean (z. B. vor Japan, im Philippinen-Becken usw.) besonders reiche Goldgehalte bergen.

Mein Befund, dass Edelmetalle in Meerespflanzen enthalten sind, steht nicht vereinzelt da, nachdem *Malaguti*, *Durocher* und *Sarzeaud*²⁾ bereits 1850 die Gegenwart von Silber in „*Fucus serratus*“ und „*Fucus veramoides*“ festgestellt hatten. *Liversidge*³⁾ analysierte eine nicht näher bezeichnete Art Tang und erhielt nach seinen Angaben 0,896 bis 1,27 g Au/t Asche, etwa ein Viertel weniger, als ich gefunden habe (nämlich 1,7 g Au/t Asche, mit 10% Asche im trockenen Tang berechnet). Die grössenordnungsmässige Übereinstimmung ist durchaus befriedigend.

6. Zusammenfassung.

1. Meerwasser von drei Stellen wurde untersucht und Goldgehalte gefunden von im Mittel:

- a) für die Adria 2×10^{-8} g/L = 0,02 mg/m³
- b) für das Mittelmeer 4×10^{-7} g/L = 0,4 mg/m³
- c) iberische Atlantikküste 2×10^{-6} g/L = 2 mg/m³.

¹⁾ Über die Adsorptionsfähigkeit von Cellulose vgl. die Angaben bei *E. Baur*, a.a.O.

²⁾ *Durocher* und *Malaguti*, Ann. chim. [3] **28**, 129 (1850); C. r. **49**, 463 536 (1859).

³⁾ *M. Liversidge*, J. Soc. Chem. Ind. **1897**, 242.

2. Es wurden Kanalversuche mit grösseren Wasserquantitäten ausgeführt, welche zeigen, dass eine genügende Anreicherung am Adsorbens nur durch kräftige Bewegung der Flotte möglich ist.

3. Die Analyse einer Tangprobe ergab einen Goldgehalt von 0,17 mg auf 1000 g getrocknete Substanz, was einer Anreicherung am Fangkörper auf das tausendfache des umgebenden Meerwassers gleichkommt.

Lebenslauf

Ich, *Walter Otto Stark*, bin am 21. April 1919 in meiner Heimatstadt Zürich geboren. Ich besuchte 6 Jahre die Primar- und 3 Jahre die Sekundarschule. Anschliessend trat ich in die kantonal-zürcherische Oberrealschule ein, wo ich nach 4½ Jahren die Maturität bestand.

Mein Chemie-Studium begann ich an der Universität Zürich im Herbst 1938. Im Frühling 1939 immatrikulierte ich mich an der Technischen Hochschule Charlottenburg und unternahm anschliessend eine Studienreise nach England. Im Herbst 1939 setzte ich die Studien an der Eidg. Technischen Hochschule fort und beendete sie hier mit dem Diplom als Ingenieur-Chemiker im Frühjahr 1942, noch einmal unterbrochen im Frühling 1940 durch einen Studienaufenthalt an der Universität Florenz.

Im Frühjahr 1942 habe ich im Physikalisch-chemischen Institut der E.T.H. meine vorliegende Promotionsarbeit begonnen, in deren Verlauf ich Expeditionen auf das Mittelmeer und den Atlantik ausführte.
