

## 330. Erwin Rupp: Ueber die Jodometrie des Goldes.

(Eingeg. am 20. Mai 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Wenig bekannt und bislang kaum verwerthet ist die Reducirbarkeit von Goldchloridlösungen mittels arseniger Säure im Sinne der Gleichung:



Im Verein mit Hrn. stud. Spiess habe ich den quantitativen Verlauf der Reaction festgestellt, und es gelang, hierauf eine einfache Titration von Goldlösungen zu basiren. Die Reduction wird mit einer bekannten, im Ueberschuss vorhandenen Menge von arseniger Säure vorgenommen und der Ueberschuss an Letzterer jodometrisch zurückgemessen.

Zu den angestellten Versuchen diente eine von Salpetersäure befreite, aber salzsäurehaltige Goldchloridlösung mit 0.00612 g Gold pro 1 ccm. 10 ccm dieser Lösung wurden mit 10 ccm einer  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung, von der 1 ccm 4.85 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung verbrauchte, im 100 ccm-Kolben auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis der charakteristische Blauschimmer colloidalen Goldlösungen verschwunden und das Gold in schwammiger Form zu Boden gesunken war. Die hierfür erforderliche Zeit beträgt 10–15 Minuten. Nach dem Erkalten wurde das Volumen mit Wasser auf 100 ccm ergänzt und 25–50 ccm des Filtrates zur Titration herangezogen. Zu diesem Zwecke wurde mit Mononatriumcarbonat neutralisirt, Stärkelösung als Indicator zugegeben und mit  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung der Ueberschuss an  $\text{As}_2\text{O}_3$  bestimmt.

Es erforderten ganz constant:

	pro 100 ccm	sonit von Gold verbraucht
25 ccm Filtrat 9.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod	39.2 ccm	48.5–39.2 = 9.3 ccm
50 » » 19.6 » »	39.2 »	48.5–39.2 = 9.3 »
Berechnung:	$3 \text{As}_2\text{O}_3 \equiv 4 \text{Au}, \text{As}_2\text{O}_3 = 4 \text{J},$	
folglich	$1 \text{Au} = 3 \text{J},$	
	$0.006573 \text{ g Au} = 1 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Jod},$	
	$9.3 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Jod} = 0.0611 \text{ g Au} = 99.83 \text{ pCt.}$	

In einer weiteren Versuchsreihe wurde ermittelt, dass die Gegenwart des Goldes die Titration in keiner Weise stört, sodass also die Filtration umgangen werden kann. Es lässt sich infolge dessen die gesammte Untersuchungsflüssigkeit zur Titration bringen. 10 ccm Goldlösung mit 5 ccm obiger  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung (Jodwerth 24.25 ccm) wie zuvor reducirt, neutralisirt und titirt, beanspruchten 14.93–14.95 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jod. Es waren demnach durchschnittlich von Gold verbraucht worden  $24.25 - 14.94 = 9.31 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Jod}$ , entsprechend einem Metallwerthe von  $0.06119 \text{ g} = 99.98 \text{ pCt.}$

Damit die Herstellung einer besonderen Arsensäurelösung für diesen Zweck umgangen wird, wurde endlich noch versucht, die  $\frac{1}{10}$ - $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung als Reductionsflüssigkeit zu verwenden. Indem im Uebrigen das Verfahren blieb wie oben, wurde die Reduction mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$ - $\text{As}_2\text{O}_3$  ausgeführt.

Zur Rücktitration waren erforderlich: 15.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jod, also von Gold wiederum verbraucht 9.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jod.

Die Versuchsbedingungen waren damit auf die allereinfachsten zurückgeführt. Dieselben sind dahin zusammenzufassen, dass die zu untersuchende salpetersäurefreie Goldlösung mit Salzsäure leicht angesäuert, sodann mit einer überschüssigen Menge  $\frac{1}{10}$ - $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung so lange erhitzt wird, bis die Flüssigkeit absolut wasserklar geworden ist, worauf die überschüssige  $\frac{1}{10}$ - $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung in bicarbonatalkalischer Lösung zurücktitriert wird. Es entspricht dann jeder ccm an verbrauchter  $\frac{1}{10}$ - $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung 0.006573 g Gold.

Arbeitet man mit sehr verdünnten Goldlösungen, so ist als Titerflüssigkeit naturgemäss  $\frac{1}{100}$ -Jodlösung zu verwenden, die auf  $\frac{1}{10}$ - $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung eingestellt wird. Es ergab sich, dass auf diesem Wege Mengen von wenigen Milligrammen noch mit einer innerhalb 1 pCt. liegenden Genauigkeit bestimmbar sind.

Angewandt	Verbrauch an		auf Gold entfallend
	$\frac{1}{10}$ - $\text{As}_2\text{O}_3$	$\frac{1}{100}$ -Jod	
0.0122 g Gold	5 ccm	31.45 ccm	18.55 ccm = 0.01219 g Gold
0.0061 » »	3 »	20.77 »	9.23 » = 0.006069 » »

Bei den letzteren Proben waren die reducirten und bicarbonatalkalisch gemachten Lösungen vor der Titration mit einigen Körnchen Jodkalium versetzt worden, da die Empfindlichkeit der Stärkelösung bekanntlich in hohem Grade von der Jodidconcentration abhängig ist.

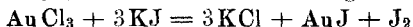
Alkalien, Ammoniak und Alkalicarbonat dürfen in der zu titrierenden Goldlösung nicht vorhanden sein, da in diesen Fällen inconstante und etwas zu niedrige Resultate erhalten werden. Die Untersuchungsflüssigkeiten werden also zweckmässiger Weise stets mit Salzsäure leicht angesäuert.

In ganz entsprechender Weise war versucht worden, Goldlösungen maassanalytisch zu bestimmen, indem als iodometrisch leicht zurückmessbare Reductionsmittel Wasserstoffsuperoxyd<sup>1)</sup> und Hydroxylaminchlorhydrat<sup>2)</sup> in bekannten Mengen verwendet wurden. Die gewonnenen Resultate sind äusserst schwankende und zu hohe, indem wohl infolge katalytischer Processe unverhältnismässig hohe  $\text{H}_2\text{O}_2$ - bzw.  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Mengen der Zerstörung anheimfallen.

<sup>1)</sup> Rupp, Archiv d. Pharm. 238, 156; Thoms, Archiv d. Pharm. 225, 341.

<sup>2)</sup> Meyeringh, Wiener Anzeiger 1877, 86.

Vorstehende Versuche schlossen sich an an eine Untersuchung über die directe Jodometrie des Goldes nach Peterson<sup>1)</sup>, bezw. Gooch und Morley<sup>2)</sup> im Sinne der Gleichung:



mit nachfolgender Titration des entbundenen Jods mit Thiosulfat.

Letztere beiden Autoren widerlegten die von Peterson gemachte Annahme, dass genau  $1\frac{1}{2}$ -mal soviel Thiosulfat verbraucht wird als der abgeschiedenen Jodmenge entspricht, modificirten die Methode und finden, dieselbe biete »offenbar ein vollkommen einwandfreies Mittel zur Bestimmung geringer Mengen Goldes.«

Die beigegebenen Beleganalysen scheinen mir diesen Passus nicht zu rechtfertigen. Wohl sind die absoluten Fehlerzahlen äusserst geringe, da nur mit Quantitäten von einigen Milligrammen gearbeitet wurde; auf Proportionalwerthe umgerechnet, ergeben sich jedoch Differenzen bis zu mehreren Procenten in dem Sinne, dass die Goldmengen fast durchgängig zu hoch gefunden werden, obschon unter Anwendung von Stärkelösung nicht auf farblos, sondern nur bis auf »rosa« titrirt werden soll.

Gooch und Morley glauben die gleichfalls gemachte Beobachtung, dass leicht zu hohe Resultate erhalten werden, vielleicht auf zu hoch bemessene Jodkaliummengen zurückführen zu sollen, »weil sich der wohlbekannte Einfluss concentrirter Jodidlösungen auf die Empfindlichkeit der Stärkereaction geltend macht.«

Wir haben nun eine Reihe von Titrationsen mit den von Gooch und Morley genau bestimmten Verdünnungsgraden und Jodidzusätzen angestellt — die Resultate entsprachen durchaus den aus l. c. ersichtlichen Daten.

Eine weitere Versuchsreihe war sodann ohne Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln in der Weise angestellt worden, dass die Goldlösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, dann mit ca. 1 g Jodkalium versetzt und nach einigen Minuten mit Thiosulfat auf farblos titrirt wurde. Auf den Zusatz von Stärkelösung war zumeist verzichtet worden, da diese in keiner Phase der Titration die charakteristische, rein blaue Farbe zeigte.

Die Resultate waren folgende:

$\frac{1}{20}$ -Thiosulfat	Gold angewandt	Gold gefunden	Fehler
12.95 ccm	0.06331 g	0.06384 g	0.84 pCt.
4.04 »	0.01905 »	0.01991 »	4.53 »
7.25 »	0.03425 »	0.03574 »	4.36 »
7.2 »	0.03425 »	0.03549 »	3.63 »
11.4 »	0.05480 »	0.05620 »	2.55 »
6.5 »	0.03165 »	0.03210 »	1.1 »

1 Au = 2 J; 0.00493 g Au = 1 ccm  $\frac{1}{20}$ -Thiosulfat.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 63.

<sup>2)</sup> Ibid. 22, 200.

Es waren also unter diesen wesentlich einfacheren Verhältnissen den obigen ganz analoge, also ebenfalls um einige Procente zu hohe Werthe gefunden worden, indem zu hohe Thiosulfatmengen verbraucht wurden, die sich auch durch anderweitige Modificationsversuche nicht auf den theoretischen Bedarf herabdrücken liessen.

Um den Grund dieser Erscheinung kennen zu lernen, haben wir eine Versuchsreihe angestellt, bei der die jodidhaltigen Titrationsflüssigkeiten verschiedenen lange Zeiten stehen gelassen wurden, ehe die Messung des ausgeschiedenen Jods erfolgte.

Hierbei verbrauchten 0.01905 g Gold in schwach salzsaurer Lösung mit ca. 1 g Jodkalium versetzt:

titrirt nach	$\frac{n}{20}$ -Thiosulfat	Gold gefunden	Fehler
5 Minuten	3.96 ccm	0.019522 g	2.43 pCt.
10 »	4.00 »	0.01972 »	3.5 »
1 Stunde	4.04 »	0.019917 »	4.48 »
3 Stunden	4.04 »	0.019917 »	4.48 »
15 »	4.2 »	0.021506 »	12.8 »

Die austitrierten Flüssigkeiten bräunten sich nach einiger Zeit wieder, bezw. wurden bei Anwendung von Stärkelösung intensiv blau, während an der Flüssigkeitsoberfläche glänzende Goldfitter sich abschieden. Zur Bindung dieser neuerdings im Verlaufe von 8—10 Stunden ausgeschiedenen Jodmengen waren wiederum Thiosulfatmengen erforderlich, die einem Goldwerthe von 7—8 pCt. der angewandten Goldmenge entsprachen.

Der Thiosulfatmehrverbrauch bei dieser Titrationsmethode ist hiernach wohl richtiger Weise auf die Unbeständigkeit des Goldjodürs in Lösungen zurückzuführen, indem schon während der Titration in merkbarer Weise eine Weiterzersetzung



beginnt. Darum kann auch die Endreaction garnicht anders als unscharf sein; entweder es muss untertitrirt werden, um ungefähr richtige Resultate zu erhalten, oder man hat die Endreaction für einige Zeit unzweideutig hervorgebracht, dadurch aber stark übertitrirt.

Die Zersetzung des Goldjodürs kann auch in Uebereinstimmung mit Graham-Otto<sup>1)</sup> in folgender Weise formulirt werden:



Es würde sich dann der Umstand, dass in angesäuerter, stark jodkaliumhaltiger Lösung ohne Untertitration gleich gute Werthe wie nach Gooch und Morley erzielt wurden, durch die von Johnston<sup>2)</sup> ermittelte Thatsache erklären, dass die Zersetzlichkeit von

<sup>1)</sup> Handbuch 1889, IV, 2, 1111.

<sup>2)</sup> Philosoph. Mag. 9, 266.

Goldjodid in wässrigen Lösungen durch Jodwasserstoffsäure stark verzögert wird. Ganz aufgehalten kann sie jedoch nicht werden, so dass auf diesem Wege eine absolut scharfe Bestimmungsweise für Gold kaum zu erreichen sein wird.

Freiburg i/B., Chem. Universitätslaboratorium (Phil. Abthlg.).

### 331. Erwin Rupp und Ludwig Krauss: Ueber die maassanalytische Bestimmung von Quecksilber, sowie Quecksilber und Silber.

(Eingeg. am 20. Mai 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

J. Volhard hat in seiner klassischen Abhandlung<sup>1)</sup> über die Anwendung von Schwefelcyanammonium in der Maassanalyse ermittelt, dass bei Gegenwart von Quecksilber das Silber nicht mit Rhodanammonium titrirbar ist; er konnte für die Bestimmung des Quecksilbers selbst zwar sehr angenäherte, aber nicht absolut constante Resultate erhalten. R. Cohn<sup>2)</sup> erzielt betreffs der Bestimmung von Quecksilber mit Rhodanammonium vollkommen scharfe Farbenschlüsse und entsprechende Resultate, indem er die Mercurisalzlösung mit einem gemessenen Ueberschuss von  $\frac{n}{10}$ -Rhodanammonium, dann wieder nach Zusatz von Salpetersäure und Eisenalaun mit soviel  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat versetzt, als zur Entfärbung nöthig ist. Diesen Ueberschuss an  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat tritirt er nun mit  $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung zurück.

Wie der Eine von uns schon vor dem Erscheinen der Publikation des Hrn. Cohn festgestellt hat, ist es auch nach der ursprünglichen directen Methode von Volhard möglich, scharfe und constante Resultate zu erhalten, wenn nicht, wie l. c. anempfohlen, die freie Salpetersäure möglichst entfernt, sondern in starkem Ueberschuss beigegeben wird.

Mit dieser Modification war es uns nun auch möglich, in ganz einfacher Weise eine gleichzeitige quantitative Ermittlung von Quecksilber und Silber auszuführen, obschon Quecksilber gerade dasjenige Metall ist, welches die Bestimmung von Silber nach Volhard an und für sich unmöglich macht. Die Ausführung der Titration erhellet aus Folgendem:

Quecksilber-Bestimmung: Als Versuchsflüssigkeit dient eine Lösung von 25.3529 g reinsten Quecksilberoxyds in einer hinreichenden Menge von Salpetersäure, die mit Wasser auf 1000 ccm ergänzt worden war.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 1.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3502 [1901].