

179. F. Mylius und C. Hüttner: Über die Anwendung von Äther in der Metallanalyse.

[Mitteilung aus der Physikal.-techn. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 20. April 1911; vorgetr. in der Sitzung am 10. April von Hrn. F. Mylius.)

Der Äthyläther hat bekanntlich die Fähigkeit, manche Halogenverbindungen der Metalle aufzulösen, während die entsprechenden Oxydverbindungen darin meist unlöslich sind.

Rothe¹⁾ gründete 1892 auf die Löslichkeit des salzsauren Eisenchlorids in Äther eine ausgezeichnete Methode der Stahlanalyse. Über die von ihm beabsichtigte Ausdehnung der Versuche auf andere Metalle ist nichts bekannt geworden; meist nur qualitativ wurde das Verhalten einzelner Gruppen von Metallchloriden kurz und scharf charakterisiert²⁾. Die Frage bleibt aber wichtig, ob das von Rothe benutzte Prinzip der Trennung von Metallchloriden durch Ausschütteln ihrer Lösungen mit Äther analytisch auch für andere Fälle nutzbar gemacht werden kann.

Zur Beantwortung dieser Frage haben wir eine Anzahl der wichtigsten Metallchloride vergleichenden Versuchen unterworfen, wobei der Vergleich wesentlich nur die Massenverhältnisse betreffen sollte.

Entsprechend den nachstehenden Versuchsreihen verfahren wir folgendermaßen:

Die je einem Gramm des Metalls entsprechende Chloridmasse wurde in parallelen Versuchen einerseits mit Wasser, andererseits mit Salzsäure von verschiedener Konzentration (1—5—10—15—20 % HCl) bis auf 100 ccm vermischt. Die dabei entstehenden Lösungen oder Suspensionen wurden darauf ohne Rücksicht auf den entstandenen Niederschlag mit je 100 ccm Äthyläther bei ca. 18° geschüttelt. Die ätherischen Schichten wurden isoliert und auf ihren Metallgehalt untersucht. Dieser wurde prozentisch auf das angewandte Gesamtmetall bezogen. Das gleiche prozentische Verhältnis gilt zugleich für die Chloride, da die Metalle nur in dieser Form, nicht aber als Oxyde in den Äther übergegangen sind.

Die in der nachstehenden Tabelle angeführten Zahlen drücken also prozentisch den Metallanteil aus, welcher aus einprozentigen Lösungen durch Schütteln mit dem gleichen Volumen Äther extrahiert wird. Die Verschiebung dieser Werte durch die wechselnde Konzentration an Chlorwasserstoff wird deutlich gekennzeichnet.

¹⁾ J. W. Rothe, Mitteil. d. Kgl. Techn. Versuchsanst. 1892, 132.

²⁾ H. Wedding, Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbl. 1893, 84.

Tabelle 1.
Prozent-Metallanteil in der ätherischen Schicht.

Metall	als Chlorid	Wasser	Salzsäure, Prozent an HCl					
			1	5	10	15	20	
Eisen . . .	Fe Cl ₃	mit 0.18% HCl 40.3	Spur	0.1	8	92	99	
Gold . . .	Au Cl ₃		84	98	98		95	
Antimon . .	Sb Cl ₃		—	Spur	2.5	6	22	81
Arsen . . .	As Cl ₃		—	0.2	0.7	7	37	68
Tellur . . .	Te Cl ₄		—	Spur	0.2	3	12	34
Zinn . . .	Sn Cl ₄	—	0.8	10	23	28	17	
Antimon . .	Sb Cl ₃	—	0.3	8	22	13	6	
Quecksilber .	Hg Cl ₂	69.4	13		0.4		0.2	
Kupfer . . .	Cu Cl ₂	—	Spur		0.05		0.05	
Zink . . .	Zn Cl ₂	—	Spur		0.03		0.2	
Nickel . . .	Ni Cl ₂	—	Spur		Spur		Spur	
Platin . . .	Pt Cl ₄	Spur	Spur		Spur		Spur	
Iridium . . .	Ir Cl ₄	Spur	Spur		0.02		5	
Palladium . .	Pd Cl ₂	0.02	Spur		Spur		—	
Blei . . .	Pb Cl ₂	—	—		—		—	
Silber . . .	Ag Cl	—	—		—		—	

Für Sb Cl₃ ergab sich ausserdem für die Konzentration von 2.5—7.5—12.5% HCl ein Antimon-Betrag von 0.7—23 und 16 %.

Aus der Tabelle ist Folgendes zu entnehmen:

1. Silberchlorid und Bleichlorid, welche an sich in Äther fast unlöslich sind, werden weder aus wässriger, noch aus salzsaurer Lösung merklich aufgenommen.

2. Die Chloride von Kupfer, Zink, Nickel, Platin, Palladium werden aus Lösungen nur spurenweise aufgenommen; Iridiumchlorid aus stark salzsaurer Lösung in beträchtlicher Menge.

3. Die Chloride von Eisen, Arsen, Antimon, Zinn, Tellur werden aus wässrigen Lösungen kaum merklich, aus salzsauren Lösungen reichlich aufgenommen, wobei das Maximum der Aufnahme bei verschiedenen Konzentrationen an Chlorwasserstoff liegt.

4. Das Goldchlorid wird den Lösungen als H Au Cl₄ durch Äther zu über 90 % entzogen, wenn dieselben wenigstens 2 % freien Chlorwasserstoff enthalten; weniger leicht wird es aus rein wässriger Lösung aufgenommen.

5. Das Quecksilberchlorid, Hg Cl₂, verhält sich umgekehrt wie das Goldchlorid; aus wässriger Lösung geht es zu 69 % in den Äther über¹⁾, während salzsaure Lösungen fast nichts abgeben.

¹⁾ Vergl. auch Stroemholm, Ph. Ch. 44, 63 [1903].

Deutlicher sind diese Tatsachen aus der Kurvenzeichnung Fig. 1 zu entnehmen, welche nur einige in Äther leichter lösliche Chloride umfaßt; es sind zugleich diejenigen, welche im wasserfreien Zustande leicht flüchtig sind¹⁾. Außer dem Äther sind für diese Klasse von Metallchloriden auch Salzsäure, Alkohol, Benzol, Petroleumäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure usw. mehr oder weniger gute Lösungsmittel; den erwähnten Chloriden kommt also allgemein die Fähigkeit zu, sich in verschiedenen Medien leicht zu verteilen.

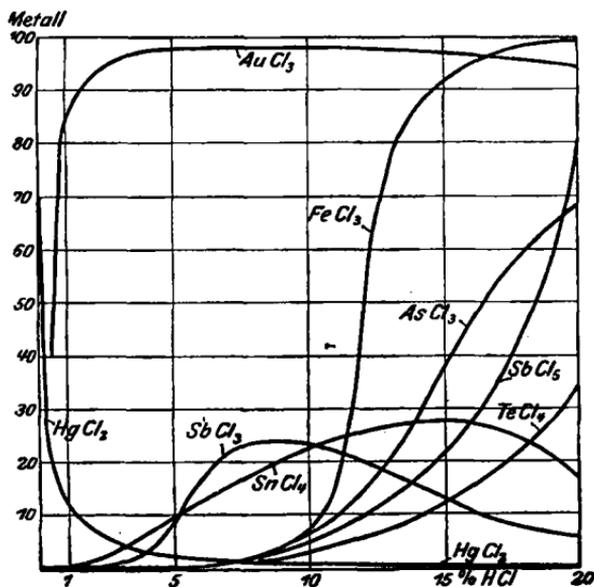


Fig. 1.

Bei Quecksilber-, Gold- und Eisenchlorid gilt dies auch für das Wasser; bei Arsen-, Antimon-, Tellur- und auch Zinnchlorid wird die Verteilung durch das Auftreten einer neuen Phase sauerstoffhaltiger Reaktionsprodukte unterbrochen²⁾.

Neutrale Metallchloride und Äther.

Die Löslichkeit der wasserfreien Metallchloride in Äther ist in einigen Fällen nachweislich auf die chemische Vereinigung beider Stoffe zurückzuführen. So kennt man z. B. die Verbindungen $\text{TeCl}_4, \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, $\text{SnCl}_4, 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ und $\text{SbCl}_5, \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ im kristallisierten Zustande; bei höherer Temperatur führt die Einwirkung des Äthers oft tiefgreifende Zersetzungen herbei, wie sie z. B. am wasserfreien Eisen-

¹⁾ Goldchlorid wird dabei bekanntlich zersetzt.

²⁾ Wismutchlorid verhält sich ebenso.

chlorid, am Antimonpentachlorid usw. leicht zu beobachten sind. Durch Hydratbildung und Hydrolyse wird die Löslichkeit der Chloride in Äther gänzlich geändert. Kupferchlorid z. B. löst sich im wasserfreien Zustand leicht mit brauner Farbe darin auf; bei Zusatz von Wasser tritt aber sogleich die Fällung des Kupfers als gelöstes blaues Hydrat ein. Die geringe Ätherlöslichkeit solcher Hydrate im Krystallzustand läßt sich meist nicht, wie die Löslichkeit in Wasser, eindeutig bestimmen, da sich der Bodenkörper mannigfach ändert und die Löslichkeit also von den Massenverhältnissen abhängig ist. Über ähnliche Erfahrungen bei dem Eisenchlorid vergl. Rothe¹⁾.

In welcher Weise sich die Ätherlöslichkeit des Goldchlorids durch Wasser ändert, ist bei der Schwierigkeit seiner Herstellung im Zustand der Reinheit nicht näher bekannt²⁾. Platinchlorid (PtCl_4 sowie H_2PtCl_6) und Iridiumchlorid sind als krystallisierte Verbindungen leicht in Äther löslich, lassen sich aber aus wäßriger Lösung nicht ausschütteln.

Unter den neutralen Metallchloriden geht also das Quecksilberchlorid aus rein wäßriger Lösung am reichlichsten in den Äther über. In den übrigen Fällen ist die Aufnahme meist verschwindend klein wegen des starken hydrolytischen Einflusses, welcher bei Arsen-, Antimon- und Tellurchlorid zu sichtbarer Abscheidung sauerstoffhaltiger Reaktionsprodukte geführt hatte.

Einfluß der Salzsäure.

Die zunehmende Konzentration des Chlorwasserstoffs läßt in den Kurven einen zweifachen Einfluß erkennen. Der eine geht dahin, die Hydrolyse zurückzudrängen und so die Aufnahme der Chloride in den Äther zu begünstigen: Die Kurven steigen. Hierbei kann eine Anlagerung an das Chlorid stattfinden, wie dies in dem Fall des Eisens besonders anschaulich ist. Rothe hat näher ausgeführt, daß das starke Ansteigen der Aufnahme des Eisenchlorids, FeCl_3 , durch Äther bei Konzentrationen zwischen 10% und 22% Chlorwasserstoff auf der Entstehung der in Äther leicht löslichen Verbindung $\text{HFeCl}_4 + \text{aq}$ beruht. Von der gleichen Art, nur noch viel auffälliger, ist der

¹⁾ Rothe l. c.

²⁾ Sehr verdünnte Goldchloridlösung schäumt bei dem Schütteln mit Äther, was durch die reduzierende Abscheidung sehr kleiner Mengen kolloidalen Goldchlorürs verursacht wird; bei Zutritt von Luft verschwindet der Schaum leicht unter Oxydation zu löslichem Chlorid. Bei Abwesenheit von Luft führt die Reduktion am Licht langsam zur Abscheidung von metallischem Gold.

Einfluß der Salzsäure bei dem Goldchlorid. Hier führt schon ein sehr geringer Gehalt an Salzsäure zur Bildung der analogen, aber hydrolytisch viel beständigeren, komplexen Säure HAuCl_4 , welche sich besonders leicht mit Äther vereinigt.

Vermutlich sind bei unseren Versuchsbedingungen auch in den Fällen des Arsens, Zinns, Tellurs die Chloride als Säureverbindungen in der ätherischen Schicht enthalten. Auf diese Möglichkeit weist wenigstens die Existenz der krystallisierten Verbindungen SnCl_4 , $2\text{HCl} + \text{aq}$, TeCl_4 , $\text{HCl} + \text{aq}$ usw. hin.

Der andere Einfluß des zunehmenden Gehalts an Chlorwasserstoff ergibt eine Abnahme des Chlorids im Äther, also eine Zunahme in der wäßrigen Schicht und demnach einen Abfall der Kurven, welcher am auffälligsten bei dem Quecksilberchlorid ist. Auch diese Erscheinung ist von der Entstehung saurer Verbindungen begleitet, welche aber in diesem Fall in Äther nicht löslich sind. In krystallisierter Form sind saure Quecksilberchloride verschiedener Art bis zu der extremen, unter -5° beständigen Verbindung HgCl_2 , $2\text{HCl} + 7\text{aq}$, längst bekannt (Ditte).

Charakteristisch verhält sich das Antimontrichlorid; es ergibt sich ein ausgesprochenes Maximum der Aufnahme in den Äther, wenn die Lösung ca. 8 % freien Chlorwasserstoff enthält. Bei verringelter Konzentration erfolgt ein sehr steiler Abfall durch die hydrolytische Ausscheidung von Antimonoxyd, und bei höherer Konzentration gleichfalls ein Abfall, welcher hier durch die Entstehung saurer Verbindungen bedingt ist; so kennt man z. B. das Salz 2SbCl_3 , $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ im krystallisierten Zustande.

Ebenso führt der Chlorwasserstoff in höherer Konzentration auch bei dem Zinnchlorid zur Verminderung der Aufnahme in den Äther, entsprechend der Existenz einer krystallisierbaren Verbindung SnCl_4 , $2\text{HCl} + \text{aq}$. Die Eigenschaft, mit Salzsäure komplexe Molekeln zu bilden, ist also für die vorliegende Klasse von Chloriden charakteristisch, auch das Tellurchlorid gibt zur Bildung eines krystallisierbaren sauren Salzes $\text{HTeCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ Veranlassung.

Manche der aufsteigenden Kurven erreichen ihr Maximum erst jenseits des Bereiches unserer Tabelle. So liegt z. B. für das Eisenchlorid das Maximum bei ca. 22 % Chlorwasserstoff. Auch bei dem Antimonpentachlorid steigt, ganz unähnlich dem Antimontrichlorid, die Aufnahme in den Äther mit der Zunahme der Salzsäurekonzentration dauernd an bis zu einem Maximum bei ca. 21 % Salzsäure, um von da wieder abzunehmen.

Im Vergleich des Antimons mit dem Arsen ergibt das Arsenchlorid, unähnlich dem Antimontrichlorid, eine regelmäßig und stark ansteigende Kurve.

Das Arsenpentachlorid ist dagegen nicht bekannt; seine Existenz wird bei den vorliegenden Versuchen auch kaum angedeutet. Arsensäure, welche mit Salzsäure »neutralisiert« ist, ergibt in unseren Verdünnungen mit zunehmendem Chlorwasserstoff-Gehalt bei den Schüttelversuchen eine Ätheraufnahme, welche bei 20 % Salzsäure nicht über 0.5 % des Arsens hinausgeht, bei geringer Konzentration aber verschwindend klein ist.

Hierbei wird bemerkt, daß auch rein wäßrige Lösungen von Arsensäure, H_3AsO_4 , nur Spuren Arsen an Äther abgeben, obwohl die trockne Substanz gleich der Phosphorsäure sich reichlich im Äther löst.

Doppelchloride.

Obwohl eine krystallisierbare Verbindung des Äthers mit der Chlorgoldwasserstoffsäure bisher nicht hergestellt worden ist, läßt sich die Vereinigung beider Stoffe zu einer konzentrierten Lösung zwanglos aus den schwach basischen Eigenschaften des Äthers¹⁾ deuten, welche zur chemischen Bindung führen. Bei stärkeren organischen Basen kommt es bekanntlich allgemein zur Bildung beständiger Doppelchloride vom Typus $(R^1H)AuCl_4$, welche den Metallchloriden $M^I AuCl_4$ analog sind.

Wenn sich andererseits bei unseren Versuchen ergeben hat, daß sich das salzsaure Quecksilberchlorid nicht mit dem Äther vereinigt, so könnte dies mit einer geringeren Neigung zur Bildung komplexer Chloride bei Gegenwart von Wasser im Zusammenhang stehen.

Ein unmittelbarer Vergleich beider Metalle nach dieser Richtung würde schon aus dem angeführten Grunde Interesse bieten; für die folgenden Versuche war aber besonders der analytische Gesichtspunkt maßgebend. Wenn die Ätherextraktion wäßriger Lösungen von Goldchlorid einerseits und von Quecksilberchlorid andererseits durch die Gegenwart fremder Metallchloride behindert wird, so ist dies ein Zeichen der Bildung von »Doppelsalzen« in der Lösung.

Außer dem Verhalten von Kalium- und Natriumchlorid, von welchen in beiden Reihen Doppelsalze bekannt sind, wurde auch das Kupferchlorid geprüft, welches mit dem Quecksilberchlorid das

¹⁾ Mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure vereinigt sich Äther unter Wärmeentwicklung zu einer homogenen Lösung.

krystallisierte, in Wasser leicht lösliche Doppelsalz $\text{HgCl}_2 + \text{CuCl}_2$ ergibt.

Die bisher unbekannte Doppelverbindung mit dem Goldchlorid¹⁾ besitzt die Zusammensetzung $\text{Cu Au}_2 \text{Cl}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$ und bildet in Wasser leicht lösliche, olivengrüne, rhombische Tafeln, welche bei 142° ohne wesentliche Zersetzung schmelzen; man erhält das Doppelsalz durch Eindampfen einer Lösung der Chlorid-Komponenten wie die analogen Metallderivate der Säure HAuCl_4 . Auch der Einfluß des Bleichlorids wurde untersucht. Man erhält ein sehr beständiges, leicht lösliches Doppelsalz der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{AuCl}_4)_2 + \text{aq}$ durch Auflösen der nötigen Menge Bleioxyd in der sauren Goldchloridlösung und Krystallisation nach dem Eindampfen.

Den hier zu besprechenden Schüttelversuchen wurde ebenso wie früher die einem Gramm Metall entsprechende Masse von Gold- resp. Quecksilberchlorid zugrunde gelegt. Nach dem Hinzufügen einer wechselnden Menge des fremden Chlorides wurde mit Wasser eine Lösung von 100 ccm hergestellt, welche bei ca. 18° mit 100 ccm Äther geschüttelt wurde. Als prozentischer Anteil des Edelmetalls in der ätherischen Schicht ergab sich im Vergleich mit den früheren Versuchen:

Prozentischer Anteil an Metall in der ätherischen Schicht.

Auf AuCl_3 resp. HgCl_2	Doppel- chlorid	Gold	Doppel- chlorid	Queck- silber
nur Wasser	—	?	—	69.4
1 Mol. KCl	K AuCl_4	4	—	—
1 » NaCl	Na AuCl_4	4	—	—
$\frac{1}{2}$ » CuCl_2	$\frac{\text{Cu}}{2} \text{AuCl}_4$	4	—	—
2 Mol. KCl	—	1.4	$\text{K}_2 \text{HgCl}_4$	43.1
2 » NaCl	—	1.1	$\text{Na}_2 \text{HgCl}_4$	45.9
2 » CuCl_2	—	1.1	Cu HgCl_4	46.5
2 Mol. CuCl_2	—	—	—	30.8
4 » CuCl_2	—	—	—	14.3
8 » CuCl_2	—	—	—	4.8

Wurden die Verhältnisse 2 R'Cl zu AuCl_3 resp. HgCl_2 gewählt, entsprechend den vergleichbaren Doppelverbindungen $\text{R}'_2 \text{AuCl}_6$ (hypot.) und $\text{R}'_2 \text{HgCl}_4$, so wurde die folgende prozentische Verteilung des Metalles in beiden Schichten erhalten.

¹⁾ Mylius, Z. a. Ch. 70, 209 [1911].

In wäßriger Lösung als AuCl_3 resp. HgCl_2 mit	Gold		Quecksilber	
	äther. Schicht	wäßr. Schicht	äther. Schicht	wäßr. Schicht
nur Wasser	?	?	69	31
PbCl_2	1.1	98.9	52	48
CuCl_2	1.1	89.9	46	54
2 NaCl	1.1	97.9	46	54
2 KCl	1.4	98.6	43	57
2 HCl	61	39	44	56
20 HCl	98	2	2.4	97.6
50 HCl	98	2	0.4	99.6

Die Versuche ergeben also in beiden Fällen eine Behinderung der Ätheraufnahme durch komplexe Metallchloridverbindungen; diese Behinderung ist für das Goldchlorid (als HAuCl_4) wesentlich stärker als für das Quecksilberchlorid. Hier haben 8 Mol. Kupferchlorid noch nicht den gleichen Effekt ergeben wie $\frac{1}{2}$ Mol. CuCl_2 bei dem Goldchlorid.

Im Falle des Quecksilbers schließt sich der Einfluß des Chlorwasserstoffes den übrigen wasserhaltigen Chloriden an; es werden in der Lösung wasserreiche Verbindungen gebildet, welche nicht in den Äther übergehen.

Das hier mitgeteilte Verhalten des Quecksilberchlorids steht im Einklang mit der neueren physikalischen Durchforschung des Gebietes, welche wir namentlich Abegg und seinen Mitarbeitern¹⁾ verdanken. Während das Quecksilberchlorid selbst in der Lösung hydrolytisch nur wenig beeinflusst wird, werden »seine Doppelsalze großenteils in ihre Komponenten gespalten, z. B. $\text{KHgCl}_3 \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{HgCl}_2$ «. Bei dem Natriumquecksilberchlorid, Na_2HgCl_4 , führt die Zersetzung mit Wasser leicht zum Auskrystallisieren von Kochsalz.

Im Falle des Goldes wird man versucht sein, die viel stärkere Behinderung der Ätherextraktion auf eine besonders große Beständigkeit der Doppelsalze in der wäßrigen Lösung zurückzuführen.

Indessen ist dieser Schluß nicht bindend, und er steht anscheinend im Widerspruch mit den bekannten Überführungsversuchen von Hittorf, welcher bei wäßrigen Verdünnungen von Kalium-Goldchlorid die hydrolytische Spaltung in Goldchlorid und Kaliumchlorid festgestellt hat. Wenn auch tatsächlich die Behinderung der Ätherextraktion durch die Substitution des Wasserstoffes in der Säure HAuCl_4 seitens der fremden Metalle veranlaßt worden ist, so besteht doch die Möglichkeit einer beträchtlichen hydrolytischen Spaltung, und die Indifferenz gegen Äther, welche man den Doppelchloriden zu-

¹⁾ Vergl. Ley, Abeggs Handbuch, II, 2, 637.

schreibt, könnte großenteils auch dem abgespaltenen neutralen Goldchlorid zukommen. Man weiß, daß dasselbe sich mit Wasser zu sauerstoffhaltigen Komplexen verbindet, und Kohlrausch hat ausgiebige hydrolytische Spaltung in verdünnter Lösung beobachtet. Das neutrale Goldchlorid, AuCl_3 , könnte sich daher wohl, im Gegensatz zu HAuCl_4 , wie das Eisenchlorid oder Kupferchlorid verhalten, welches, im wasserfreien Zustande in Äther leicht löslich, aus wäßrigen Lösungen kaum zu extrahieren ist.

Bemerkenswert ist es auch, daß das feste Gold-Natriumchlorid, $\text{NaAuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, in Äther löslich ist, während sich aus seinen wäßrigen Lösungen das Gold nicht ausschütteln läßt. Inwieweit zu diesem Verhalten die molekulare Addition des Wassers einerseits und die hydrolytische Spaltung andererseits beitragen, wird man nicht so leicht feststellen können.

In dieser Mitteilung verfolgen wir lediglich analytische Zwecke; daher kam für uns nur die Verteilung des Metalls auf beide Schichten in Betracht; eine Untersuchung des komplizierten Gleichgewichts zwischen den Komponenten der einzelnen Schichten: Wasser, Äther, Chlorwasserstoff, die Metallchloride usw., lag dagegen nicht im Bereich unserer Aufgabe. Auch die Änderung der Volumenverhältnisse bei dem Schütteln scheint uns hier nebensächlich. Bemerkenswert soll aber werden, daß das Volumen der ätherischen Schicht von ca. 90 bis ca. 70 ccm wechselte, und daß darin die Aufnahme von freiem Chlorwasserstoff im Maximum ca. 1.5 g betrug.

Analytische Trennungen.

Die vorstehend beschriebenen Tatsachen lassen den beschränkten Umfang erkennen, in welchem die Äther-Schüttelmethode, soweit sie die Chloride betrifft, für die analytische Trennung der Metalle Anwendung finden kann.

Es ist ersichtlich, daß man durch Schütteln der Metallösungen mit Äther die darin leicht löslichen Chloride von den schwer löslichen trennen können, vorausgesetzt, daß nicht eine gegenseitige Beeinflussung der Salze stattfindet in dem Sinne, daß durch das leicht lösliche Salz ein Übergang größerer Mengen des schwer löslichen Salzes in die ätherische Schicht vermittelt wird. Solche Einflüsse sind von vornherein nicht ausgeschlossen, sie scheinen nach unseren Beobachtungen aber sehr gering zu sein. Viel eher wirkt die gegenseitige Beeinflussung der Salze dahin, daß die leicht löslichen Chloride an dem Übergang in den Äther verhindert werden.

A. Quecksilber.

Einer rein wäßrigen Lösung wird von allen Metallchloriden das Quecksilberchlorid durch Äther am leichtesten entzogen. Andere vorhandene Chloride, z. B. Silber-, Blei-, Zink-, Kupfer-, Zinn-Chlorid

usw. bleiben in der wäßrigen Lösung zurück. Zu einer analytischen Trennung würde die Methode aber nur zweckmäßig sein, wenn die fremden Metalle als geringe Verunreinigungen des Quecksilbers vorhanden sind, wie es bei der Prüfung unreinen Quecksilbers zutrifft.

Handelt es sich um einen größeren Gehalt an fremden Metallen, so wird, wie schon oben näher ausgeführt wurde, in der wäßrigen Schicht ein erheblicher Teil des Quecksilberchlorids durch die Bildung von »Doppelchloriden« zurückgehalten. Für die Analyse von Amalgamen kann demnach die Äthermethode kaum verwertet werden, wenn die Lösungen neutral sind; ebensowenig aber auch (mit Ausnahme des Goldamalgams), wenn die Lösungen sauer sind. Die Doppelchloride werden in diesem Falle zwar zerstört, aber an ihrer Stelle wirkt jetzt die Salzsäure lähmend auf den Übergang des Quecksilberchlorids in den Äther ein.

B. Arsen, Antimon, Zinn, Tellur.

Diese Metalle lassen sich als Chloride bekanntlich leicht durch Destillationsprozesse von den schwer flüchtigen Chloriden anderer Metalle trennen; die Äthermethode ist darum kaum anwendbar, weil die Extraktion der Chloride auch bei vielfacher Wiederholung des Ausschüttelns nicht vollständig wird.

Zur Extraktion mit Äther würden nur Lösungen anzuwenden sein, welche das Antimon als Pentachlorid (und das Arsen als Arsensäure) enthalten. Dasselbe läßt sich aus Lösungen mit ca. 20 % Chlorwasserstoff durch drei- bis viermalige Wiederholung der Ausschüttelung extrahieren und dadurch vom Blei, Kupfer, Nickel, Zink usw. leidlich trennen. Ein Teil des Zinns, etwas Arsen und eine Spur Kupfer geht mit in die ätherische Schicht über.

C) Gold.

Besonders wichtig ist das Ätherverfahren für die Goldlegierungen. Hier handelt es sich meist um Lösungen in verdünntem Königswasser, welche direkt mit Äther extrahiert werden können, ohne daß die Säure-Konzentration so hoch zu sein braucht wie bei der Eisenanalyse nach Rothe. Lösungen mit einem Gehalt von ca. 5 % freiem Chlorwasserstoff sind für die Trennung von anderen Metallen am bequemsten.

Bei der Analyse der Goldlegierungen wird man im allgemeinen die einfachere Abscheidung des Goldes durch direkte Fällung mit Reduktionsmitteln vorziehen; ein Bedürfnis für die Äthermethode liegt dagegen bei Legierungen mit einem Gehalt an Platinmetallen vor, zu deren scharfer Trennung vom Golde die Fällungsmethoden meist nicht ausreichen; im besonderen aber für die Goldmünzen,

in welchen neben Kupfer stets auch Silber, sowie Spuren von Platinmetallen, Blei usw. vorhanden sind. Hier fehlt es noch immer an einer genauen Methode der Analyse auf nassem Wege, welche den Feingoldbestimmungen nach dem Probiervverfahren der Münzstätten als vergleichende Unterlage dienen könnte.

Der hier einzuschlagende Weg unterscheidet sich von dem Verfahren bei der Eisenanalyse wesentlich dadurch, daß man bei dieser auf das durch Äther extrahierte Eisen verzichtet, während im ersteren Fall der ätherische Auszug zur genauen Bestimmung des Goldes dienen soll. Zu diesem Zweck wird der Äther abdestilliert, und das Gold in der wäßrigen Lösung des Rückstandes mit schwefliger Säure gefällt.

Wie bei dem Fall des Quecksilbers dürfen auch die Lösungen der Goldlegierungen bei den Schüttelversuchen nicht neutral sein, weil sonst der Übergang des Goldchlorids in den Äther durch die Bildung komplexer Metallsalze beschränkt wird. Es würde daher zwecklos und schädlich sein, die Königswasser-Lösungen von dem Säure-Überschuß durch Abdampfen zu befreien und die Schüttelversuche mit einer Lösung des trocknen Rückstandes vorzunehmen.

Die Metalldoppelchloride werden durch einen geringen Überschuß von Salzsäure leicht zerstört. So ergaben z. B. 100 ccm einer wäßrigen Lösung, welche 1 g Gold in Form des Doppelsalzes $\text{CuAu}_2\text{Cl}_6 + aq$ enthielt, bei dem Ausschütteln mit 100 ccm Äther nur 0.04 g Gold, dagegen gingen bei Parallelversuchen mit 0.185 g resp. 2 g Chlorwasserstoff 0.48 resp. 0.9 g Gold in die ätherische Schicht über.

Auch bei Anwesenheit freier Salzsäure bedarf es einer mehrfachen Wiederholung des Ausschüttelns, wenn man der Lösung das Gold ganz entziehen will.

Über die Geschwindigkeit, mit welcher Lösungen von einem Gramm Gold als HAuCl_4 in 100 ccm durch wiederholtes Ausschütteln mit je 100 ccm Äther erschöpft werden, haben wir die folgenden Beobachtungen gemacht, wobei als Lösungsmittel einerseits Wasser, andererseits 10-prozentige Salzsäure benutzt wurde; es ergibt sich daraus, daß für die fast vollständige Extraktion einer stark sauren Lösung eine drei- bis viermalige Ausschüttelung genügt, nicht aber für die wäßrigen Lösungen, welche durch Äther überhaupt nicht erschöpft werden.

Daß das Teilungsverhältnis $\frac{A}{W}$ sich in beiden Fällen mit der Goldkonzentration so stark ändert, liegt in der molekularen Verschiedenheit der komplexen Goldverbindungen einerseits in der wäßrig-sauren, andererseits in der ätherischen Lösung.

Prozent des Goldes.

H Au Cl ₄ in Wasser. Ausschüttelung	A äther. Schicht	W wäßrige Schicht	$\frac{A}{W}$
I	40.3	59.7	0.67
II	19.7	40.0	0.49
III	10.8	29.2	0.36
IV	6.7	22.5	0.30
V	4.6	17.9	0.26
<hr/>			
H Au Cl ₄ in Salzsäure. Ausschüttelung			
I	98.2	1.8	54.5
II	1.7	0.07	24.3
III	0.05	0.02	2.5

Zusammenfassung.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit des Äthers für analytische Trennungen wurden die wichtigsten Metallchloride in wäßriger und salzsaurer Lösung untersucht.

1. Die Unterschiede der leicht und schwer extrahierbaren Chloride wurden zahlenmäßig festgestellt.
2. Freier Chlorwasserstoff wirkt für die Extraktion entweder günstig oder ungünstig ein.
3. Bei Gold- und Quecksilberchlorid besteht für die Äther-Extraktion ein deutlicher Gegensatz, dessen Ursachen verfolgt wurden.
4. Das Äther-Verfahren, welches von Rothe mit Erfolg für die Eisenanalyse verwendet wurde, läßt sich noch leichter für die Goldanalyse nutzbar machen.

Nachdem Mylius und Dietz¹⁾ schon 1898 das Ausschütteln mit Äther zur qualitativen Erkennung des Goldes neben Platin und anderen Metallen empfohlen hatten, ist jetzt über die »Quantitative Goldanalyse mit Äther« in der Zeitschrift für anorganische Chemie eine ausführliche Mitteilung²⁾ erschienen. Von den dort aufgeführten analytischen Ergebnissen sei erwähnt, daß in dem reinsten aus den Scheideanstalten abgegebenen Golde 0.012 % Silber, 0.0015 % Kupfer, 0.0033 % Eisen gefunden wurden, und daß die Äther-Methode erlaubt, die schwierige und zeitraubende Herstellung von reinem Golde³⁾ sehr zu vereinfachen.

Der Maximalfehler bei der analytischen Goldbestimmung ist bei Einhaltung des näher beschriebenen Verfahrens auf 0.01 % des Wertes zu beschränken.

¹⁾ Mylius und Dietz, B. **81**, 3187 [1898].

²⁾ F. Mylius, Z. a. Ch. **70**, 203—231 [1911].

³⁾ G. Krüss, A. **238**, 43 ff. [1887].

Die in den Kulturländern gebräuchlichen Goldmünzen enthalten im wesentlichen die gleichen Verunreinigungen in wechselndem Betrage. Deutsche Doppelkronen (1900—1907) ergaben z. B. die Zusammensetzung:

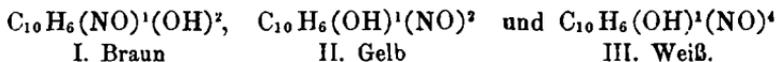
Gold	90.0	%
Kupfer	9.57	»
Silber	0.37	»
Blei	0.01	»
Eisen	0.013	»
Nickel }	Spur	
Kobalt }		
Arsen		»
Platin	0.023	%
Palladium	0.01	»
Iridium		Spur

Charlottenburg, den 20. März 1911.

180. C. H. Sluiter: Nitroso-naphthole oder Chinon-oxime.

(Eingegangen am 2. Mai 1911.)

Im Anschluß an meine Untersuchung über die Konstitution des *p*-Nitrosophenols¹⁾ habe ich eine analoge Arbeit über die drei bekannten Nitroso-naphthole unternommen.



H. Goldschmidt hat II und III als Chinonoxime auf Grund ihrer Synthese aus Hydroxylamin und den Naphtholchinonen²⁾ in wäßrig-alkoholischer Lösung aufgefaßt. Weil aber hier Pseudosäuren vorliegen können, beweist eine derartige Synthese in ionisierenden Lösungsmitteln nichts für die Stellung des sauren Wasserstoffatoms im Molekül. Später³⁾ hat H. Goldschmidt durch die Reduktion der betreffenden Methyläther die Chinonoxim-Formel dieser Körper weiter gestützt. Aber auch dieses beweist nichts für die Konstitution der freien Säuren, wenn man es mit Pseudosäuren zu tun hat. Wie bei dem *p*-Nitrosophenol hoffte ich, durch das Studium der Farben der Säuren und ihrer Salze in Bezug auf ihre Leitfähigkeit und ihr Molekulargewicht in dissoziierenden Lösungsmitteln einen Beweis für ihre Konstitution liefern zu können.

¹⁾ R. 25, 8 [1906].

²⁾ B. 17, 213, 2066 [1884].

³⁾ B. 18, 571 [1885].