

Über eine neue Methode zur Bestimmung von Metallen (besonders Gold und Palladium) durch Leitfähigkeitsmessungen

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1905.)

Gelegentlich der Versuche, Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Beständigkeit einer kolloidalen Goldlösung zu ermitteln, entstand die Frage, ob die Größe der Leitfähigkeitserhöhung, die nach erfolgter Reduktion einer Goldchloridchlorwasserstofflösung durch Kohlenoxyd eintritt, dazu dienen könnte, die gewichtsanalytische Bestimmung des Goldes zu ersetzen. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche zeigten, daß zwischen Leitfähigkeitszunahme und Goldgehalt zwar nicht Proportionalität, aber doch ein verwertbarer Zusammenhang besteht; hingegen war beim Palladium, welches bekanntlich mit Kohlenoxyd in gleicher Weise reagiert wie Gold, die Leitfähigkeitserhöhung dem Metallgehalt der Lösung innerhalb ziemlich weiter Grenzen nahezu proportional.

Inwiefern die übrigen Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe zu derartigen Bestimmungen geeignet sind, wurde nicht näher untersucht, doch könnte man auf ähnliche Weise wahrscheinlich ebenfalls zu brauchbaren Resultaten gelangen.

Ein Vorteil dieser Art von Bestimmungen ist, abgesehen von der Ersparnis an Zeit und Arbeit, vor allem darin zu erblicken, daß man damit sehr geringe

Stoffmengen ermitteln kann. Wie aus späteren Angaben hervorgeht, betrug die geringste festgestellte absolute Menge ungefähr 50μ ($= 0.05 \text{ mg}$) bei einem Metallgehalt von zirka 0.0005% . Bei diesen Mengen- und Konzentrationsverhältnissen können gewichtsanalytische Methoden kaum mit Erfolg angewendet werden, da derartig verdünnte Lösungen mit den üblichen Reduktionsmitteln nur ganz feine Suspensionen geben, wobei ein Filtrieren unvollständig oder gar nicht gelingt.

Zur Bestimmung des Goldes.

Bereitung der Lösung. Reines, durch Fällen mit Oxalsäure erhaltenes Gold wurde in viel Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst. Die Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff wurde auf dem Wasserbade eingedampft, in Leitfähigkeitswasser aufgenommen, eventuell mit Salzsäure versetzt und nach Bedarf verdünnt. Um längere Berührung mit Glasgefäßen zu vermeiden, geschah dies in der Weise, daß von einer UrLösung von genau ermitteltem Gehalt, die sich in einer Berliner Porzellanflasche befand, eine bestimmte Menge gewogen und in einem ebensolchen Gefäße auf ein bestimmtes Gewicht verdünnt wurde.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer Walzenmeßbrücke von der Firma Hartmann & Braun vorgenommen. Die Elektroden bestanden aus kreisrunden, zur Vermeidung der Absorption blanken, vergoldeten Platinblechen von je 5 cm^2 , die sich in Gefäßen aus Schott'schem Gerätéglass befanden; die Anordnung entsprach den von Arrhenius für schlecht leitende Elektrolyten angegebenen Vorschriften, nur führte durch den Deckel noch ein Porzellanröhrchen in das Innere des Gefäßes. Zur Untersuchung konzentrierterer Lösungen (über 0.03%) erwiesen sich unten verjüngte, mit einem Einleitungsröhrchen versehene U-Röhren von umstehender Form als vorteilhaft. Die zur Untersuchung nötige Flüssigkeitsmenge wurde mittels Pipette in das Leitfähigkeitsgefäß gebracht, das sich in einem Thermostaten befand. Nach der Ermittlung der Leitfähigkeit wurde, ohne das Gefäß aus dem Thermostaten herauszunehmen, Kohlenoxyd bis zur Leitfähigkeitskonstanz eingeleitet. Das Gas, aus Blutlaugensalz und konzentrierter Schwefelsäure

gewonnen, passierte beim Austreten aus dem Gasometer einen Natronkalkturm und zur Verhinderung einer Konzentrationsänderung der Lösung eine Waschflasche mit reinem Wasser, welche im Thermostaten stand. Ab und zu wurde das Einleiten des Kohlenoxydes unterbrochen und die Leitfähigkeit bestimmt; ergaben endlich zwei aufeinanderfolgende Messungen dasselbe Resultat, was bei sehr verdünnten Lösungen ($< 0.005\%$) nach einer Viertelstunde, bei konzentrierteren nach einer Stunde eintrat, dann war die Reaktion und hiemit auch der Versuch beendet.

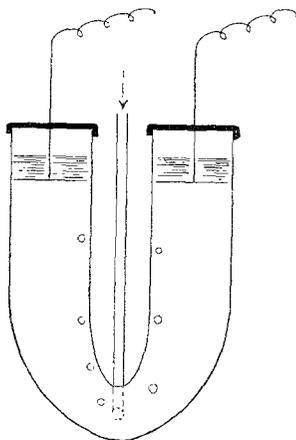


Fig. 1.

Zuerst wurden Goldlösungen untersucht, welche durch Eindampfen einer Königswasserlösung am Wasserbade und im evakuierten Exsikkator erhalten worden waren und daher als salzsäurefrei angesehen werden konnten. Es zeigte sich aber, daß derartige Lösungen in sehr verdünntem Zustande ($< 0.005\%$) keine konstante Leitfähigkeit besaßen, weshalb sich die Notwendigkeit ergab, mit schwach angesäuerten Lösungen zu arbeiten, bei welchen eine spontane Leitfähigkeitszunahme nicht beobachtet werden konnte. Hierbei stellte sich heraus, daß auch die Menge der anwesenden freien Säure von Einfluß auf die Zunahme der Leitfähigkeit war. Dies läßt sich wohl dadurch erklären, daß die Dissoziation der Goldchloridchlorwasserstoffsäure durch die Anwesenheit freier Salzsäure zurückgedrängt wurde. Infolgedessen war eine größere Reihe von Versuchen notwendig, über welche im folgenden berichtet wird.

Abhängigkeit der Leitfähigkeitszunahme von der Menge der gleichzeitig anwesenden Salzsäure.

I. Versuchsreihe. Der Gehalt der Urlösung betrug 0.363 g Gold in 100 g der Lösung. Davon wurden 25.0171 g

auf 700 g verdünnt. Die Verdünnung geschah mit sehr reinem Wasser, welches durch Destillation des gewöhnlichen destillierten aus einem Berliner Porzellengefäß mit Porzellankühler hergestellt worden war. Die Menge der freien Salzsäure wurde in den aufeinanderfolgenden Versuchen sukzessive erhöht, indem vor jedem Versuch der noch vorhandenen Lösung eine geringe Menge (ungefähr 0.1 g) konzentrierte Salzsäure zugesetzt wurde. Der Prozentgehalt der Lösung an Gold wurde dadurch ganz unerheblich verringert. Die Temperatur des Thermostaten war 29.4° (auch in den übrigen Versuchsreihen) die Widerstandskapazität der Elektrodengefäße betrug 0.1988.

Goldgehalt 0.013%	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Leitungswiderstand					
vor	251.6	198	166.9	152.5	139.7
nach	126.6	109	98.2	92.8	87.5
der Reduktion					
Leitfähigkeit					
vor	0.000790	0.00100	0.001192	0.001303	0.001423
nach	0.001571	0.00181	0.002025	0.002142	0.002270
der Reduktion					
Leitfähigkeitszunahme	0.000781	0.00081	0.000833	0.000839	0.000847

Aus den vorstehenden Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß bei gleichem Goldgehalt die Zunahme der Leitfähigkeit auch vom Gehalte der Lösung an freier Salzsäure abhängig ist. Durch eine Potenzreihe läßt sich diese Abhängigkeit für den oben angegebenen Goldgehalt annähernd ausdrücken. Es ist

$$d = 0.000476 + 0.2771 + 10^2 \dots,$$

wobei d die Leitfähigkeitszunahme, l das anfänglich beobachtete Leitvermögen bedeuten.

Weitere Versuchsreihen:

Goldgehalt 0·001970/o	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Leitungswiderstand					
vor.....	327·0	251·6	225·5	189·4	154·2
nach.....	273·8	217	196·9	168·6	134·7
der Reduktion					
Leitfähigkeit					
vor.....	0·000607	0·000789	0·000880	0·001048	0·001341
nach.....	0·000725	0·000915	0·001008	0·001178	0·001474
der Reduktion					
Leitfähigkeitszunahme	0·000118	0·000126	0·000128	0·000130	0·000133
Goldgehalt 0·007030/o	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	—
Leitungswiderstand					
vor.....	286·0	231·5	162·0	90·1	—
nach.....	178·4	152·8	117·7	74·2	—
der Reduktion					
Leitfähigkeit					
vor.....	0·000695	0·000859	0·001227	0·002207	—
nach.....	0·001115	0·001302	0·001690	0·002677	—
der Reduktion					
Leitfähigkeitszunahme	0·000420	0·000443	0·000463	0·000470	—

Goldgehalt 0·0200%	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Leitungswiderstand					
vor.....	221·6	195·0	159·4	127·0	85·7
nach.....	93·6	86·4	77·9	68·6	53·9
der Reduktion					
Leitfähigkeit					
vor.....	0·000897	0·00102	0·001248	0·001566	0·00232
nach.....	0·002123	0·00230	0·002551	0·002896	0·00372
der Reduktion					
Leitfähigkeitszunahme	0·001226	0·00128	0·001303	0·001330	0·00140
Goldgehalt 0·0250%	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	—
Leitungswiderstand					
vor.....	248·0	180·0	141·0	104·6	—
nach.....	87·2	74·7	65·4	55·1	—
der Reduktion					
Leitfähigkeit					
vor.....	0·00080	0·00110	0·00140	0·00190	—
nach.....	0·00228	0·00267	0·00304	0·00361	—
der Reduktion					
Leitfähigkeitszunahme	0·00148	0·00157	0·00164	0·00171	—

Berechnung des Goldgehaltes.

Aus den angegebenen Versuchsergebnissen erhellt, daß jedem Goldgehalt (z) mit bestimmtem Anfangsleitvermögen (y), das natürlich je nach der vorhandenen freien Salzsäuremenge auch bei gleichem Goldgehalt verschieden ist, eine bestimmte Leitfähigkeitszunahme (x) entspricht. Da der zwischen den Größen x, y, z bestehende (vermutlich kontinuierliche) funktionelle Zusammenhang nicht bekannt ist, wurde der Versuch unternommen, denselben mit möglichster Annäherung durch eine empirische Funktion von der Form

$$z = Mx + Nx^2 \dots$$

zu ersetzen; hiebei sind M und N veränderliche Parameter, die nur von dem ursprünglichen Leitvermögen abhängen und demnach durch die in Potenzreihen entwickelten Relationen

$$M = A + By + Ey^2 \text{ und} \\ N = C + Dy + Fy^2$$

ersetzt werden können; durch Substitution in obiger Gleichung ergibt sich, wenn man nur fünf Glieder berücksichtigt,

$$z = Ax + Bxy + Cx^2 + Dx^2y + Exy^2 + \dots$$

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate wurden die fünf zur Bestimmung der Konstanten (A, B, \dots) erforderlichen Normalgleichungen hergeleitet, durch deren Auflösung

$$z = 1.76x - 0.0237xy + 0.0138x^2 - 0.00111x^2y + 0.000738xy^2$$

gefunden wurde; hiebei gibt z die Anzahl Milligramme Gold in 100 cm^3 an, x und y sind die mit 10^4 multiplizierten üblichen Leitfähigkeitseinheiten (nach F. Kohlrausch). Wie aus der am Schlusse mitgeteilten Tabelle hervorgeht, bleiben innerhalb des experimentell in Betracht gezogenen Bereiches die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung durchwegs innerhalb der Fehlergrenzen.

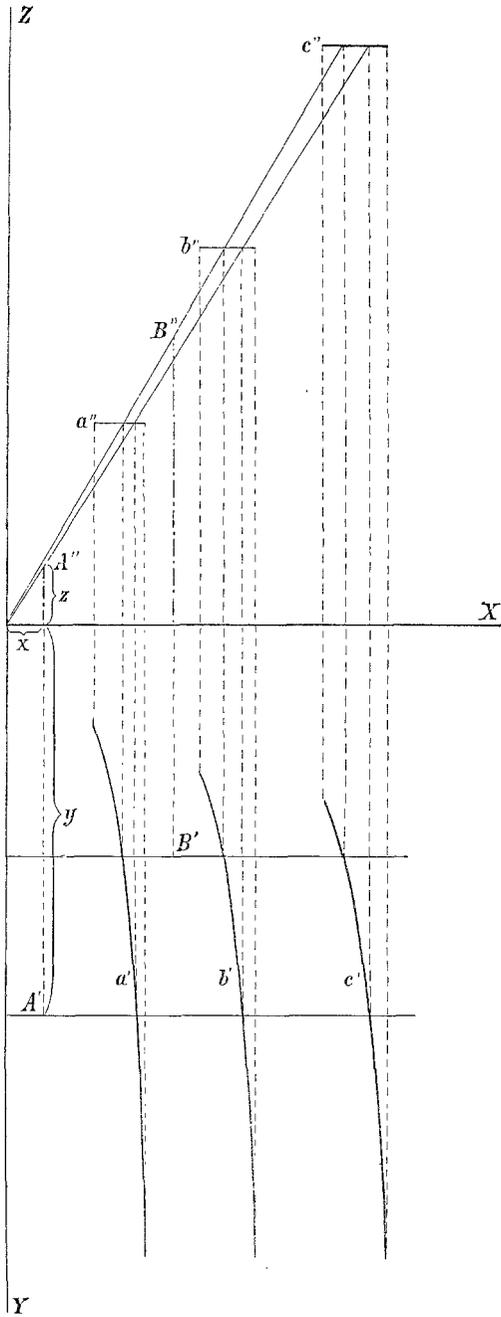


Fig. 2.

Die eben genannten Beziehungen lassen sich auch graphisch gut zum Ausdruck bringen. Zu diesem Behufe trägt man x (in der zuletzt angegebenen Bedeutung) als Abszisse, y und z als Ordinaten zur Y -, beziehungsweise Z -Achse auf. a' ist die horizontale, a'' die vertikale Projektion der Raumkurve a . Das gilt für einen bestimmten Goldgehalt (in der Zeichnung für $0\cdot007\%$); einem zweiten Goldgehalt (z. B. $0\cdot013\%$) entspricht die Kurve b , einem dritten ($0\cdot020\%$) die Kurve c u. s. f.

Hat man nun für irgend ein gegebenes x und y das zugehörige z , das ist den Goldgehalt, zu bestimmen, z. B. für A ($x = 1\cdot33$, $y = 13\cdot4$), so ist der Abstand dieses Punktes, welcher in der durch die Kurven bestimmten Fläche liegt, von der Horizontalebene gleich dem gesuchten Goldgehalt, der für den vorliegenden Fall $2\cdot00$ beträgt. In Wirklichkeit ist derselbe $1\cdot97$ mg in 100 cm^3 Lösung.

Einfluß fremder Substanzen. Solange die Verunreinigungen der Goldlösungen unter dem Goldgehalt derselben bleiben, scheinen sie ohne Einfluß auf das Resultat zu sein. (Besonders festgestellt wurde dies für Bleichlorid, Salze der Alkalimetalle, Kieselsäure.) Ausgenommen sind natürlich Stoffe, die durch Kohlenoxyd selbst verändert werden, wie z. B. Eisenchlorid und andere leicht reduzierbare Metallösungen. Die Verwendung des gewöhnlichen destillierten Wassers ist daher durchaus zulässig, nur zur genauen Bestimmung sehr geringer Goldmengen (z. B. $0\cdot0005\%$) wäre Leitfähigkeitswasser zu empfehlen.

Ein schwaches Ansäuern der zu untersuchenden Lösung mit Salzsäure darf jedoch unter keinen Umständen unterlassen werden; es genügt z. B., einer Lösung, die noch ganz schwach gefärbt ist, auf 100 cm^3 einen Tropfen verdünnter Salzsäure (1:3) zuzusetzen.

	Zuwachs an Leitfähigkeit	Milligramm Gold in 100 cm^3		Fehler in Prozenten
		beobachtet	berechnet	
1	0·000042	0·64	0·66	3·1
2	0·000118	1·97	1·95	—1·0
3	0·000128	>	2·08	5·6
4	0·000130	>	2·06	4·6
5	0·000133	>	2·09	6·1
6	0·000126	>	2·03	3·0
7	0·000175	3·28	3·2	—2·5
8	0·000203	>	3·29	0·3
9	0·000420	7·03	6·98	—0·7
10	0·000443	>	7·15	1·7
11	0·000463	>	7·02	—0·1
12	0·000470	>	7·14	1·5
13	0·000780	13·00	13·04	0·3
14	0·000810	>	13·15	1·1
15	0·000833	>	13·15	1·1
16	0·000839	>	13·10	0·7
17	0·000841	>	13·02	0·1
18	0·001226	20·3	20·4	0·5
19	0·001303	>	20·5	1·0
20	0·001280	>	20·2	—0·5
21	0·001330	>	20·4	0·5
22	0·001400	>	20·2	—0·5
23	0·001480	25·0	25·0	0·0
24	0·001570	>	25·1	0·2
25	0·001640	>	25·2	0·8
26	0·001710	>	24·9	—0·2
27	0·002700	35·2	35·0	—0·6

Aus 1 ist zu ersehen, daß man bei Anwendung einer Flüssigkeitsmenge von zirka 10 cm^3 eine absolute Menge von beiläufig 50 μ mit hinlänglicher Genauigkeit feststellen kann. Der mittlere Fehler ergibt sich zu $\pm 1\%$.

Bestimmung des Palladiums.

Während die beim Golde aufgefundenen Beziehungen sich verhältnismäßig umständlich in Zusammenhang bringen ließen, sind sie beim Palladium sehr einfach. Es zeigte sich nämlich, wie schon erwähnt, daß die Leitfähigkeitszunahme vom Gehalt an freier Salzsäure ganz unbedeutend abhängig (nur bei geringem Palladiumgehalt wahrzunehmen), andererseits aber dem Palladiumgehalt innerhalb ziemlich weiter Grenzen nahezu proportional ist.

Bereitung der Lösung. Das zu den Versuchen verwendete Palladium wurde durch Reinigung des käuflichen Metalles dargestellt, indem letzteres in Königswasser gelöst, mit Salzsäure wiederholt eingedampft und hierauf in Wasser aufgenommen wurde. Nach dem Neutralisieren mit Soda wurde mit Cyanquecksilber gefällt und das Palladiumcyanür durch Glühen in reines Metall übergeführt. Dieses wurde nun abermals in Königswasser gelöst, mit Salzsäure abgedampft und hierauf in Wasser, dem zur Vermeidung der Bildung basischer Salze einige Tropfen Salzsäure zugesetzt worden waren, aufgenommen. Die weiteren Operationen stimmten mit den oben für Gold angegebenen überein.

Der aus zahlreichen Versuchen hervorgegangene mittlere Proportionalitätsfaktor ist $121 \cdot 10^3$. Durch Multiplikation dieser Zahl mit dem Leitfähigkeitszuwachs (in den üblichen Einheiten nach Kohlrausch) erhält man die Anzahl Milligramme Palladium in 100 cm^3 . Aus nachstehender Tabelle ist die ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ersichtlich. Der mittlere Fehler beträgt $+0 \cdot 3\%$.

	Elektrische Leitfähigkeit		Leit- fähigkeits- zunahme	Milligramm Palladium in 100 cm^3		Fehler in Pro- zenten
	vor	nach		beobachtet	berechnet	
	der Reduktion					
1	0·000174	0·000229	0·000053	0·63	0·64	1·5
2	0·000083	0·000135	0·000052	>	0·629	—0·1
3	0·000166	0·000310	0·000144	1·78	1·75	—1·7
4	0·000203	0·000348	0·000145	>	1·76	—1·1
5	0·000310	0·000455	0·000145	>	1·76	—1·1
6	0·000393	0·000540	0·000147	>	1·78	0
7	0·000151	0·000320	0·000169	2·06	2·05	—0·5
8	0·000399	0·000569	0·000170	>	2·06	0
9	0·000617	0·000789	0·000172	>	2·08	1
10	0·001096	0·001267	0·000171	>	2·07	0·5
11	0·002495	0·001667	0·000172	>	2·08	1
12	0·000383	0·000743	0·000360	4·3	4·35	1·1
13	0·000547	0·000907	0·000360	>	4·35	1·1
14	0·000803	0·001164	0·000361	>	4·36	1·4
15	0·000911	0·001272	0·000361	>	4·36	1·4
16	0·001240	0·001602	0·000361	>	4·38	2
17	0·00107	0·00213	0·000106	12·7	12·8	0·8
18	0·00129	0·00234	0·000105	>	12·7	0
19	0·00155	0·00263	0·000108	>	13·0	2·3
20	0·00182	0·00288	0·00106	>	12·8	0·8
21	0·00209	0·00317	0·00108	>	13·0	2·3
22	0·000976	0·002128	0·00115	13·9	13·9	0
23	0·00122	0·00237	0·00115	>	13·9	0
24	0·00163	0·00280	0·00115	>	13·9	0
25	0·00125	0·00273	0·00148	18·0	17·9	—0·6
26	0·00243	0·00391	0·00148	>	17·9	—0·6
27	0·00216	0·00486	0·00270	32·7	32·7	0
28	0·00392	0·00661	0·00269	>	32·6	—0·3
29	0·00407	0·00935	0·00528	64·6	63·9	—1
30	0·00601	0·01131	0·00530	>	64·2	—0·6