Die Lösung neutralisirt man durch Zusatz einer geringen Menge Calciumcarbonats¹⁾, filtrirt dann das Platin ab, wäscht mit heissem Wasser nach und bestimmt im Filtrate in bekannter Weise mit titrirter Silberlösung das Chlor.

Die Brauchbarkeit der Methode hat der Verfasser durch Versuche mit reinem Kaliumplatinchlorid erwiesen.

Das Verfahren eignet sich ohne jede Modification auch zur Bestimmung des Ammoniaks und des Stickstoffs, wenn sich derselbe quantitativ in Ammoniak überführen lässt. Ebenso lässt sich das Platin auf diesem Wege bestimmen, nachdem es als Ammoniumdoppelsalz oder in Verbindung mit organischen Basen abgeschieden worden ist. In den organischen Platindoppelsalzen lässt sich nach dieser Methode in einer Probe das Gesamtchlor und das Platin bestimmen.

Die Reduction der Platinsalze durch Formiate kann auch zur Entfernung des Platins bei der Trennung von Kalium und Natrium dienen. In diesem Falle wird man natürlich Ammoniumformiat verwenden, welches man direct in der betreffenden Lösung erzeugt, indem man zuerst etwas Ameisensäure hinzufügt und dann erst Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zusetzt.

Ueber den Einfluss einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei den Gold-Inquartationsproben erzielbaren Resultate hat E. Priwoznik²⁾ Mittheilungen gemacht.

Das zur Prüfung der Goldlegirungen auf ihren Feingehalt übliche Verfahren besteht kurz darin, dass die Probe der aus Gold und Kupfer, beziehungsweise Silber, bestehenden Legirung mit der nöthigen Menge Silber und Blei auf einem Schälchen aus Knochenasche (Kapelle) in der Muffel zusammengeschmolzen und das Blei sodann unter Zutritt von Luft abgetrieben wird. Das zurückbleibende goldhaltige Silberkorn wird ausgestreckt, die erhaltene Lamelle zusammengerollt und das Röllchen mit Salpetersäure gekocht. Das in der Form eines Röllchens zurückbleibende Gold wird nach dem Auswaschen mit heissem destillirtem Wasser und darauffolgendem Ausglühen gewogen.

¹⁾ Man bereitet das Calciumcarbonat in der Weise, dass man eine Lösung von chlorfreiem Calciumnitrat mit Natriumcarbonat versetzt, wobei das erstere im Ueberschuss anzuwenden ist.

²⁾ Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen **43**, 272; vom Verfasser eingesandt.

Die einzelnen Operationen sind hierbei so zu leiten, dass der Silbergehalt der Goldröllchen, welcher nach H. Rössler bei der üblichen Quartirung und sorgfältigem Auskochen mit Salpetersäure $\frac{3}{4}$ bis 1 Tausendstel, nach L. Schneider 0,85 Tausendstel beträgt, dem durch Kapellenraub, vielleicht auch durch Verflüchtigung herbeigeführten Goldverluste möglichst genau das Gleichgewicht hält.¹⁾

Eine ausführliche Beschreibung des Goldprobirverfahrens sammt wissenschaftlicher Begründung und genauer Angabe aller bei dessen Anwendung zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln ist aus den gemeinsamen Berathungen der Münzdirectoren, welche bei der allgemeinen Münzconferenz in Wien im Jahre 1857 anwesend waren, hervorgegangen.²⁾

An einigen Münzen wurde früher zur Trennung des Silbers vom Gold statt Salpetersäure concentrirte Schwefelsäure verwendet, wobei der Vortheil erzielt wurde, dass insbesondere bei ärmeren Legirungen das Gold in dichterem Zustande zurückblieb als bei Anwendung von Salpetersäure.

Während verschiedene Autoren dieses Verfahren als wenig empfehlenswerth bezeichnen, haben die im General-Probiramt zu Wien vorgenommenen Versuche ergeben, dass bei hinreichend sorgfältiger Durchführung der Proben unter Anwendung von Schwefelsäure eben so genaue Resultate erhalten werden wie bei der Scheidung mit Salpetersäure. Dies gilt jedoch nur für Legirungen, welche aus Gold und Kupfer oder aus Gold, Kupfer und Silber bestehen. Enthält dagegen das zu untersuchende Goldmaterial Platin, so werden bei Anwendung von Schwefelsäure höhere Resultate erzielt als bei dem Benutzen von Salpetersäure, da das Platin von der Schwefelsäure nicht gelöst wird.

So ergaben Legirungen, welche auf 900 Theile Gold und 100 Theile Kupfer 2, beziehungsweise 5 Theile Platin enthielten, nach dem Quartiren mit Silber durch Kochen mit Schwefelsäure ein Goldgewicht von 901,2, beziehungsweise 904,6 Theilen, während durch Kochen mit Salpetersäure 900,0 und 900,2 Theile erhalten wurden.

Es geht daraus hervor, dass es wegen eines möglichen Gehaltes des zu prüfenden Goldes an Platin nicht rationell wäre, bei den Gold-

¹⁾ Untersuchungen über die auf den Münzen gebräuchliche Goldprobe von Dr. H. Rössler, Frankfurt a. M. Druck von Mahlau und Waldschmidt, 1872.

²⁾ Separat-Artikel zum Wiener Münzvertrage vom 24. Januar 1857; auch Dingler's polytechn. Journ. 144, 41.

Inquartationsproben Schwefelsäure zum Auskochen der Goldsilberröllchen zu verwenden.

Wie aus weiteren Versuchen des Verfassers zu entnehmen ist, wird bei dem Auskochen mit Salpetersäure auch bei einem höheren Gehalte der Legirungen an Platin, bis zu 2 % und vielleicht etwas darüber, der Feingehalt an Gold noch vollkommen richtig gefunden. Erst bei einem 2 % übersteigenden Gehalte an Platin ergeben sich zu hohe Resultate.

Die Legirungen, welche bis zu 2 % Platin enthalten, lassen bei Ausführung der Proben das Vorhandensein von Platin nicht erkennen. Die quartirten Körner haben nach vollendetem Abtreiben keine Neigung, unter der Erstarrungstemperatur flüssig zu bleiben (Ueberschmelzung); sie zeigen keine rauhe, matte, krystallinische Oberfläche oder unscheinbar grauweiße oder graue, an Platin und dessen Legirungen erinnernde Färbungen. Es treten im Gegentheil bei Ausführung der Proben von platinhaltigem Golde genannter Zusammensetzung genau dieselben Erscheinungen ein wie bei dem Probiren platinfreien Goldes. Erst bei einem Gehalte von 9,1 % Platin beobachtet man eine matte Oberfläche der abgeblickten und erstarrten Körner und eine auffallend blassgelbe Farbe der ausgeglühten Goldröllchen.

Die Gegenwart von Platin in dem zu prüfenden Goldmaterial ist an der äusseren Beschaffenheit der abgetriebenen Körner leicht zu erkennen, wenn eine Quartirung mit Silber nicht stattfand; sie erscheinen in diesem Falle rauh oder an der Oberfläche deutlich krystallinisch.

Um den Feingehalt solcher Goldsorten zu bestimmen, welche mehr als 2 % Platin enthalten, empfiehlt Chaudet¹⁾ die bei der Feuerprobe erhaltenen platinhaltigen Goldröllchen abermals mit Silber zu inquartiren, die erhaltenen Goldsilberkörner zu strecken, mit Salpetersäure zu kochen und zu glühen. Wenn die Goldröllchen hierbei eine ungewöhnliche Gewichtsabnahme zeigen, so sind sie demselben Probirverfahren so oft zu unterwerfen, bis das Röllchengewicht constant wird. Allerdings ist hierbei darauf zu achten, dass der Verlust durch Kapellenraub den Silberrückhalt überwiegen wird, weshalb die Resultate für den Goldfeingehalt etwas zu niedrig ausfallen werden.

Wie bereits bekannt und von Priwoznik bestätigt wird, sind die Auflösungen der Platinsilberlegirungen in Salpetersäure wasserhell.

¹⁾ L'art de l'essayeur, deutsch bearbeitet von C. Hartmann.

Eine gelbliche oder bräunliche Färbung der zum Auskochen der Röllchen verwendeten Salpetersäure ist daher nicht dem Platin, sondern, wie aus einem Versuche des Verfassers hervorgeht, dem unter obwaltenden Umständen in Salpetersäure gleichfalls löslichen Palladium zuzuschreiben. Eine Legirung von Silber und Palladium löste sich, mit Salpetersäure von 24° Baumé erwärmt, leicht ohne Rückstand und gab eine Lösung von rothbrauner Farbe. Selbst Spuren von Palladium genügen, um der Salpetersäure eine tief weingelbe Farbe zu ertheilen. Die Gegenwart von Palladium kann daher bei den Goldinquantationsproben keine Veranlassung zu groben Fehlern geben.

In nachtheiliger Weise werden die durch die Goldinquantationsprobe erhaltenen Resultate durch das Vorhandensein von Iridium, Rhodium und Ruthenium beeinflusst. Durch Abtreiben von je $\frac{1}{2}$ Probirpfund Münzgold, dessen Feingehalt 900 Tausendstel betrug, mit der erforderlichen Blei- und Quartsilbermenge unter Zusatz von je 50 mg Osmium-Iridium, wurden rauhe, schwarz gefleckte Körner erhalten. Die aus diesen Körnern in der üblichen Weise dargestellten ausgeglühten Röllchen waren rau, blasig, dunkelgrau bis schwarz gefleckt und wogen 1066 statt 900 Tausendstel eines Probirpfunds. Dieselben enthielten daher 166 Tausendstel metallisches Iridium, welches in den aufgeplatzten Blasen der Röllchen mit freiem Auge zu erkennen war.

Nach B. F. Martin findet sich Iridium in den amerikanischen Münzmetallen ziemlich oft. Zur Abscheidung desselben schmilzt man an der Münze der vereinigten Staaten die iridiumhaltigen Goldbarren mit 2 bis 3 Theilen Silber und lässt die geschmolzene Masse nach dem Umrühren im Schmelzofen $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden stehen, wobei sich das Iridium vollständig zu Boden setzt.¹⁾ Die iridiumfreie Goldsilberlegirung wird hierauf der Affinage mit Schwefelsäure unterworfen.

In Betreff des Rhodiums hat der Verfasser keine eigenen Erfahrungen gemacht. Alle Angaben der Litteratur stimmen indess darin überein, dass Rhodium schwer oxydirt wird und in compacter Form in keiner Säure löslich ist, weshalb dessen Gegenwart im Golde zu hohe Resultate veranlassen dürfte.

Merkwürdige Erscheinungen ergeben sich bei der Prüfung von Goldlegirungen, welche Ruthenium enthalten. Beim Abtreiben von $\frac{1}{2}$ Probirpfund Münzgold mit der erforderlichen Blei- und Quartsilber-

¹⁾ Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie 33, 449.

menge unter Zusatz von 0,05 g Ruthenium erstarrt das Korn nicht mit blanker Oberfläche; es ist matt und bläht sich nach dem Herausnehmen aus der heissen Muffel blumenkohlformig auf. Die lichtgraue Farbe und das erdige Aussehen der aufgeblähten Masse erinnern an moleculares Silber. Geringe Mengen von Ruthenium verleihen dem abgetriebenen Korn eine grosse Neigung zum Ueberschmelzen und Spratzen. Auch zeigt sich das Korn nach dem Erkalten an den nicht gespratzten Stellen grauschwarz angelaufen, sowie blau und grün schillernd. Diese Erscheinung beruht auf der grossen Affinität des Rutheniums zum Sauerstoff.

Was endlich das Osmium betrifft, so ist kaum zu befürchten, dass es die Goldinquantationsproben nachtheilig beeinflusst, da dasselbe beim Erhitzen an der Luft in die leicht flüchtige Ueberosmiumsäure übergeht. So konnte auch der Verfasser bei entsprechend ausgeführten Versuchen in den resultirenden Goldröllchen kein Osmium nachweisen.

Zur quantitativen Bestimmung des Molybdäns. C. Friedheim und H. Euler¹⁾ theilen Vereinfachungen für die gewichts- und maassanalytischen Methoden mit.

I. Gewichtsanalytische Methode.

Man pflegt in neuerer Zeit die Bestimmung des Molybdäns und dessen Scheidung von den Alkalimetallen in der Weise vorzunehmen, dass man das betreffende Salz in einem Strome trockner Chlorwasserstoffsäure bei 440° C. erhitzt, wobei die Alkalichloride zurückbleiben, während sich das Metall in Form des von H. Debray²⁾ entdeckten Acichlorids

verflüchtigt. Wird dieses in Wasser aufgefangen, so lässt es sich durch einfaches Eindampfen in Molybdäntrioxyd überführen und als solches zur Wägung bringen.³⁾

Die Anwendbarkeit dieser Methode ist ausgeschlossen bei der Untersuchung von Ammoniummolybdaten und von Molybdaten der Metalle, sofern das betreffende Metallchlorid bei niedrigerer Temperatur

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 2061.

2) Comptes rendus **46**, 1101.

3) Diese Methode hat Péchard mitgetheilt (Comptes rendus **114**, 173), doch ist das Princip derselben bereits in Rose-Finkener's Handbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl., **2**, 362, angegeben.