Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die Bestimmung von Metallen (besonders Gold und Palladium) durch Leitfähigkeitsmessungen. Einen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeitserhöhung, die nach erfolgter Reduktion einer Goldchloridchlorwasserstofflösung durch Kohlenoxyd eintritt, und dem Goldgehalt der Lösung hat Julius Donau¹⁾ aufgefunden und auf Grund mehrerer Versuchsreihen rechnerisch und graphisch zum Ausdruck gebracht. Auf diese Beziehung stützt sich eine einfache, genaue Methode, die Donau zur Bestimmung von Metallen in Vorschlag bringt.

Die zu untersuchende Goldlösung — eine geringe Verunreinigung mit Stoffen, die durch Kohlenoxyd nicht verändert werden, bleibt auf das Resultat ohne Einfluss — wird mit der Pipette in das Leitfähigkeitsgefäß gebracht, das sich in einem Thermostaten befindet, (Versuchstemperatur 29,4° C.). Für nicht zu verdünnte Lösungen empfiehlt sich die Benutzung eines unten verjüngten U-Rohrs mit Einleitungsröhrchen. Nach der Bestimmung der Leitfähigkeit mittels einer Messbrücke wird, ohne das Gefäß aus dem Thermostaten herauszunehmen, Kohlenoxyd eingeleitet, bis die Leitfähigkeit sich nicht mehr ändert. Das Kohlenoxyd wird zweckmäßiger Weise aus Ferrocyankalium und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, durch einen Natronkalkturm von Kohlensäure befreit und mit Wasser gewaschen. Während der Leitfähigkeitsbestimmung selbst unterbleibt das Einleiten des Gases. Bei sehr verdünnten Lösungen ist die Reaktion nach einer Viertelstunde, bei konzentrierteren nach einer Stunde beendet, was sich an der Leitfähigkeitskonstanz zeigt. Die Berechnung des Goldgehaltes geschieht nach der von Donau aufgestellten Formel oder lässt sich aus der graphischen Darstellung entnehmen.

Da die Leitfähigkeitszunahme von der Menge der gleichzeitig anwesenden Salzsäure abhängt — säurefreie Lösungen lassen sich nicht

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 27, 59.

verwenden, da sie in sehr verdünntem Zustand keine Konstanz in der Leitfähigkeit zeigen — ist ein schwaches Ansäuern der zu untersuchenden Lösung erforderlich. Ein Tropfen Salzsäure (1:3) genügt bei einer schwach gefärbten Lösung für 100 cc.

Beim Palladium gestaltet sich dieselbe Beziehung wesentlich einfacher. »Die Leitfähigkeitszunahme ist von einem Gehalt an freier Salzsäure fast unabhängig und dem Palladiumgehalt innerhalb ziemlich weiter Grenzen nahezu proportional.« Durch Multiplikation des »Proportionalitätsfaktors 121,10² mit der Leitfähigkeitserhöhung (in den üblichen Einheiten) findet man die Anzahl Milligramme Palladium in 100 cc Lösung.

Die mitgeteilten Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung. Ein besonderer Vorzug der Methode ist es, dass mit ihr sehr geringe Mengen des betreffenden Metalls ermittelt werden können. (Die kleinste absolute Menge, die festgestellt worden ist, beträgt 0,05 mg bei einem Metallgehalt von etwa 0,0005 ‰.)

Auf die übrigen Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe ist das Verfahren noch nicht ausgedehnt worden.

Die Natur der schwarzen Palladiumlösung, die durch die Einwirkung von Kohlenoxyd erhalten wird, sucht Julius Donau¹⁾ durch einige Versuche aufzuklären. Die Eigenschaften und das Verhalten der Lösung sprechen sehr für die Annahme, dass man es hier mit der Bildung kolloidalen Palladiums zu tun hat.

Die Absorption von Gasen durch Holzkohle wird, wie James Dewar²⁾ entdeckt hat, durch starkes Abkühlen der Kohle bedeutend gefördert. Während zum Beispiel eine aus Kokosnussschalen³⁾ hergestellte Kohle bei 0° und 760 mm Druck 4 cc Wasserstoff oder 18 cc Sauerstoff absorbiert, vermag sie 135 cc Wasserstoff oder 230 cc Sauerstoff aufzunehmen, wenn man sie auf — 180° abkühlt.

Diese grosse Absorptionskraft stark gekühlter Holzkohle benutzt Dewar zur Erzeugung hoher Vakua. Die sehr bequeme Methode

1) Monatshefte f. Chemie 27, 71.

2) D. R. P. Kl. 12e. No. 169514; durch Chem. Zentralblatt 77, I, 1636.

3) Das wirksamste Kohlenpulver wird aus Kokosnussschalen dargestellt, indem man diese einige Stunden in einem eisernen Topf, auf dem ein gut schliessender Deckel mit kleinem Luftloch sitzt, erhitzt. Da das Kohlenpulver beim Stehen an der Luft einen Teil seiner Absorptionskraft einbüsst, muss es unter Luftabschluss aufbewahrt werden.