aber für den Gehalt an solcher einen Annäherungswert berechnen, indem man auf je 1 g Alkohol die Bildung von 0,17 ccm n-Bernsteinsäure annimmt. Der vorliegende Wein mit jetzt noch 7,44 Vol.-% oder 59 g Alkohol im Liter wird mindestens 10 ccm n-Bernsteinsäure im Liter enthalten. Die Summe der bestimmten oder berechneten Säuren ergibt nun:

Milchsäure	33,1 ccm n
Weinsäure	32,0 "
Essigsäure	19,0 "
Bernsteinsäure	10,0 "
$\frac{2}{3}$ Phosphatrest	5,8 "

Titrierbare Säure, ausser Äpfelsäure . 100 ccm n

Es bleiben also höchstens ungefähr 8 ccm n für nicht abgebaute Äpfelsäure übrig, was den tatsächlichen Verhältnissen recht wohl entsprechen kann.

Selbstverständlich könnten die hier angewandten Untersuchungsverfahren und Berechnungsweisen genauer nachgeprüft werden, wenn man einen Wein künstlich mit einem Überschuss an Schwefelsäure versetzen und vor und nach dem Zusatz untersuchen würde. Mehr Reiz hat es aber natürlich, die gleichen Verfahren, wie es hier geschehen ist, auf einen wirklichen, der Praxis entnommenen Fall anzuwenden. Das Beispiel zeigt wiederum, wie bei früheren Anlässen¹⁾, dass es durch Verbindung von physikochemischen Anschauungen und Arbeitsverfahren mit dem üblichen analytischen Untersuchungsgange gelingt, einen recht tiefgehenden Einblick in den inneren Aufbau eines auch abnormen Weines zu gewinnen.

Zur jodometrischen Bestimmung des Goldes.

Von

L. Vanino und F. Hartwagner.

Um Gold in seinen Lösungen zu bestimmen, sind bekanntlich diejenigen Methoden am genauesten, welche auf einer Abscheidung des Metalls beruhen. Als reduzierende Agenzien kommen dabei hauptsächlich Ferrosulfat, Oxalsäure, Wasserstoffsuperoxyd und Formaldehyd in Betracht.

¹⁾ Zum Beispiel C. von der Heide und W. I. Baragiola, diese Ztschrft. 53, 249—260 (1914).

Weniger bekannt und in bezug auf ihre Genauigkeit teilweise bestritten sind die maßanalytischen Methoden zur Bestimmung des Goldes.

Eine der ältesten von diesen ist die von Jüptner¹⁾. Nach dem Jüptner'schen Verfahren wird die Goldlösung von etwa vorhandenen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Chlor usw., befreit und hierauf mit einer Ferroammoniumsulfatlösung von bestimmtem Gehalt das Gold als Metall ausgefällt. Der Überschuss des Eisenoxyduls wird mit Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert. Aus dem zur Reduktion verbrauchten Eisenoxydul wird der Goldgehalt der Lösung berechnet.

Nach G. B. Franceschi²⁾ wird das Gold entweder aus seiner Lösung mittels Kaliumoxalats von bekanntem Titer gefällt, filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und der Überschuss des Kaliumoxalats mit Kaliumpermanganat zurücktitriert, wobei die Reaktion folgendermaßen verläuft:

oder statt Oxalsäure als Reduktionsflüssigkeit Zinnchlorür genommen, dem Seignettesalz und Natriumkarbonat zugesetzt sind. Der Endpunkt der Titration wird durch Tüpfeln mit Phosphormolybdänsäure bestimmt; diese gibt den geringsten Überschuss der Zinnchlorürlösung durch Blaufärbung an. Das Gold wird hierbei nach folgender Gleichung reduziert:

E. Rupp³⁾ erzielte gute Resultate, indem er die Goldlösung mit arseniger Säure von bekanntem Titer reduzierte und den Überschuss der arsenigen Säure mit Kaliumpermanganat zurücktitrierte.

Derselbe Autor benutzte Wasserstoffsuperoxyd⁴⁾ und Hydroxylaminchlorhydrat⁵⁾ anstelle von arseniger Säure, fand aber diese Agentien für ungeeignet, da das ausfallende Gold katalytisch auf sie wirkt, wodurch zu hohe Resultate erzielt werden.

Peterson⁶⁾ war es endlich, welcher darauf hinwies, dass — wie Kupfer — so auch Platin und Gold durch Jodkalium unter Abscheidung

¹⁾ Diese Ztschrft. **18**, 105 (1879).

²⁾ Diese Ztschrft. **41**, 306 (1902).

³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 2011 (1902).

⁴⁾ Arch. der Pharm. **238**, 156; Thoms, Arch. der Pharm. **225**, 341.

⁵⁾ Meyeringh, Wiener Anzeiger 1877, S. 86.

⁶⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **19**, 59 (1899); diese Ztschrft. **38**, 663 (1899).

von Jod reduziert und durch Ermittlung der abgeschiedenen Jodmenge quantitativ bestimmt werden können.

Er fand aber, dass zur Titration von Goldlösungen anderthalbmal mehr Natriumthiosulfat verbraucht wird, als der durch Gold abgeschiedenen Jodmenge entspricht; daher nahm er folgenden Reaktionsverlauf an:

Nach seiner Ansicht seien 2 Moleküle Natriumthiosulfat notwendig, um das ausgeschiedene Jodmolekül zu titrieren, ferner noch ein drittes Molekül, um das entstandene Goldchlorür in ein dem bekannten Doppelsalz Natriumsilberthiosulfat analoges Natriumgoldthiosulfat NaAuS_2O_3 umzuwandeln. Berechnet man danach die bei der Titration erhaltenen Resultate, so erhält man nach des Autors Ansicht brauchbare Werte für die Goldbestimmung.

F. A. Gooch und F. H. Morley¹⁾ treten der angeführten Theorie Peterson's, wonach also genau $1\frac{1}{2}$ mal so viel Natriumthiosulfat verbraucht würde, als der durch Gold abgeschiedenen Jodmenge entspräche, entgegen, indem sie feststellen, dass bei der jodometrischen Bestimmung des Goldes die Resultate sowohl von dem Verdünnungsgrad, als auch von der vorhandenen Jodidmenge und von der Zeitdauer der Reaktion wesentlich beeinflusst werden. Arbeitet man unter Beobachtung dieser Vorsichtsmafsregeln, so ergibt sich, dass die abgeschiedene Jodmenge genau einer äquivalenten Goldmenge entspricht, und dass ferner das abgeschiedene Goldchlorür kein Natriumthiosulfat aufbraucht. So bietet also die jodometrische Bestimmung nach Ansicht der genannten Autoren ein «offenbar vollkommen einwandfreies Mittel zur Bestimmung geringer Mengen Goldes». Um zu hohen Resultaten vorzubeugen, schreiben sie vor, die mit Stärkelösung versetzte Titrationsflüssigkeit nach beendeter Titration mit Natriumthiosulfat mittels einer gleichnormalen Jodlösung auf «rosa» wieder zurückzutitrieren.

Gooch und Morley arbeiten übrigens mit so geringen Mengen Gold, dass zwar die absoluten Fehlerzahlen äusserst gering sind, auf Proportionalwerte umgerechnet ergeben sich aber dabei Differenzen bis zu mehreren Prozentsen. Den Grund, weshalb sich meist zu hohe

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **22**, 200 (1899); diese Ztschrft. **41**, 307 (1902).

Resultate ergeben, sehen die Autoren in dem «wohlbekannten Einfluss konzentrierter Jodidlösungen auf die Empfindlichkeit der Stärkereaktion».

E. Rupp¹⁾ hielt letztere Ansicht nicht für ausschlaggebend. Er sah den Hauptgrund, weshalb zu viel Thiosulfat verbraucht wird, vielmehr darin, dass das entstehende Goldchlorür unbeständig ist. Um dies nachzuweisen, liess Rupp die jodidhaltigen Titrationsflüssigkeiten verschieden lange Zeiten stehen, ehe er die abgeschiedene Menge Jod titrierte.

Dabei fand er folgendes:

Es verbrauchten 0,01905 g Gold in schwach salzsaurer, mit etwa 1 g Kaliumjodid versetzter Lösung

titriert nach	$n_{20} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Au gef. g	Fehler %
5 Minuten	3,96	0,019522	2,43
1 Stunde	4,04	0,019917	4,48
15 Stunden	4,20	0,021506	12,80

Die austitrierten Flüssigkeiten scheiden, wie auch wir uns überzeugten, nach weiterem Stehen abermals Jod aus, was durch Bräunung der Flüssigkeit oder bei Anwendung von Stärke durch Auftreten eines intensiv blauen Farbtons ersichtlich ist.

Der Thiosulfatmeherverbrauch bei der jodometrischen Goldbestimmung ist hiernach auf die Unbeständigkeit des Goldjodürs zurückzuführen, indem schon während der Titration nach Rupp's Angabe eine weitere Zersetzung beginnt:

Nach Graham-Otto²⁾ hingegen spaltet sich das Goldjodür in Goldjodid und Gold:

Doch auch dieses Goldjodid ist in wässriger Lösung nicht beständig, wenn auch seine Zersetzung in angesäuerter, stark jodidhaltiger Lösung nach Johnston³⁾ etwas verzögert wird.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 2011 (1902).

²⁾ Handbuch 1889, IV, 2, S. 1111.

³⁾ Philosoph. Mag. **9**, 266.

Infolge dieser leichten Zersetzbarkeit des Goldjodürs — so führt Rupp in seiner Abhandlung (l. c.) zum Schlusse aus — kann der Endpunkt der Titration nicht scharf bestimmt werden; denn entweder muss (wie bei Gooch und Morley) untertitriert werden, um ungefähr richtige Resultate zu erhalten, oder man hat die Endreaktion für einige Zeit unzweideutig hervorgebracht, dadurch aber (wie es bei Peterson der Fall ist) stark übertitriert.

Dieser Widerspruch veranlasste uns zu einer eingehenden Untersuchung genannter jodometrischer Bestimmung, sowie zu dem Versuch, die Unbeständigkeit des Goldjodürs durch Änderung der Versuchsbedingungen aufzuheben, um dadurch die jodometrische Bestimmung zu einer brauchbaren Methode zu gestalten.

Experimenteller Teil.

Zunächst untersuchten wir die bisher bekannte Methode von Peterson¹⁾, nach welcher das Gold mittels Jodkaliums titrimetrisch bestimmt wird.

Peterson nahm den oben dargelegten Reaktionsverlauf an.

Nach diesem entspricht 1 Mol. AuCl_3 3 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Diese Annahme Peterson's erwies sich im Laufe unserer Arbeit als unrichtig. Bereits Gooch und Morley²⁾ haben Peterson widerlegt, indem sie feststellten, dass 1 Mol. AuCl_3 durch 2 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt wird, dass aber infolge der Unbeständigkeit des Goldjodürs die Resultate stets zu hoch ausfallen. Bei längerem Stehen wird die mit Stärke versetzte und auf farblos titrierte Flüssigkeit wieder tief blau, und es scheidet sich teils an der Glaswand, teils auf der Oberfläche metallisches Gold ab.

Um die Fehlergrößen zu vermindern, schlugen daher Gooch und Morley vor, auf schwach rosa zurückzutitrieren, doch dies unterliessen wir, da der Farbenumschlag von blau über rosa in farblos und umgekehrt ganz allmählich vor sich geht und daher kein charakteristischer Endpunkt festgestellt werden kann.

Folgende Analysenresultate zeigen, dass die jodometrische Goldbestimmung nach Peterson stets zu hohe Werte liefert.

1) A. a. O.

2) A. a. O.

Tabelle I.

Die Goldlösung enthält 0,2700 g Au im Liter und ist schwach salzsauer.

Die Thiosulfatlösung ist ca. $\frac{1}{100}$ normal, Faktor 0,9190, enthält also $2,4822 \times 0,919 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq}$ im Liter.

Angew. Au Cl ₃ HCl ccm	Angew. KJ g	Flüssigkeits- menge bei Beginn der Titration ccm	Ver- brauchtes Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq ccm	Angew. Au g	Ge- funden Au g	Fehler	Fehler o/o
1. 4,05	(ca) 1	100	1,25	0,00109	0,00113	+ 0,00004	3,67
2. 4,03	" "	"	1,25	0,00109	0,00113	+ 0,00004	3,67
3. 4,975	" "	20	1,57	0,00134	0,00142	+ 0,00008	5,97
4. 5,00	" "	"	1,64	0,00135	0,00148	+ 0,00013	9,63
5. 9,99	" 0,1	80	3,14	0,00270	0,00284	+ 0,00014	5,18
6. 10,00	" "	"	3,20	0,00270	0,00290	+ 0,00020	7,41
7. 10,02	" "	"	3,11	0,00271	0,00282	+ 0,00011	4,06
8. 10,01	" "	"	3,16	0,00270	0,00286	+ 0,00016	5,92

Tabelle II.

Die Goldlösung enthält 1,2520 g Au Cl₃ · HCl = 0,7240 g Au im Liter (1,2520 g Au Cl₃ · HCl wurden in 1 Liter doppelt destilliertem Wasser aufgelöst und das Gold gravimetrisch bestimmt).

Die Thiosulfatlösung ist $\frac{1}{100}$ normal (Faktor 0,9190).

Die Jodkaliumlösung enthält 10 g reines KJ im Liter.

Angew. Au Cl ₃ HCl ccm	Angew. KJ g	Flüssigkeits- menge bei Beginn der Titration ccm	Ver- brauchtes Na ₂ S ₂ O ₃ 5 aq ccm	Angew. Au g	Ge- funden Au g	Fehler	Fehler o/o
1. 3,00	0,1	100	2,53	0,00217	0,00229	+ 0,00012	5,53
2. 3,00	"	"	2,55	0,00217	0,00231	+ 0,00014	6,45
3. 3,00	"	"	2,54	0,00217	0,00230	+ 0,00013	5,99
4. 6,00	"	"	5,07	0,00434	0,00459	+ 0,00025	5,76
5. 6,00	"	"	5,08	0,00434	0,00460	+ 0,00026	5,99
6. 6,00	"	"	4,97	0,00434	0,00450	+ 0,00016	3,68
7. 6,00	"	"	4,90	0,00434	0,00444	+ 0,00010	2,30
8. 6,00	"	"	4,96	0,00434	0,00449	+ 0,00015	3,46
9. 6,00	"	"	4,94	0,00434	0,00447	+ 0,00013	2,99
10. 12,00	"	"	9,95	0,00869	0,00900	+ 0,00031	3,57
11. 12,02	"	"	10,20	0,00870	0,00923	+ 0,00053	6,09
12. 12,00	"	"	10,29	0,00869	0,00932	+ 0,00063	7,25
13. 12,00	"	"	10,08	0,00869	0,00913	+ 0,00044	5,06
14. 12,00	"	"	10,24	0,00869	0,00927	+ 0,00058	6,67
15. 12,04	"	"	10,26	0,00872	0,00929	+ 0,00057	6,54
16. 11,98	"	"	10,03	0,00867	0,00908	+ 0,00041	4,73

Wir suchten nun die jodometrische Bestimmung des Goldes dadurch brauchbarer zu machen, dass wir auch die Salzsäure, die sich im Molekül der Goldchloridchlorwasserstoffsäure ($\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$) befindet, in die Reaktion mit einbezogen, dieses erreichten wir dadurch, dass wir ein Gemenge von 5 Teilen Kaliumjodid und 1 Teil Kaliumjodat auf Goldchloridchlorwasserstoffsäure einwirken liessen.

Es ergab sich dabei folgendes:

1. Das Goldchlorid der Goldchloridchlorwasserstoffsäure wird durch Jodkalium unter Abscheidung von Jod zu Goldjodür reduziert; dieser Vorgang zeigt die gleichen Mängel wie oben bei der Methode von Peterson.

2. Die Salzsäure der Goldchloridchlorwasserstoffsäure macht aus der jodidjodathaltigen Flüssigkeit Jod frei. Diese Reaktion verläuft exakt quantitativ.

Der Reaktionsverlauf lässt sich nun folgenderweise formulieren:

Es entsprechen daher 6 Mol. $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ 18 Atomen Jod = 18 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, also:

$$1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{6}{18} \text{Au} = \frac{\text{Au}}{3}.$$

Dadurch, dass das durch die Salzsäure abgeschiedene Jod zirka den dritten Teil der Gesamtmenge des abgeschiedenen Jods ausmacht und letztere Reaktion, wie schon erwähnt, einwandfrei verläuft, wird der Fehler der Methode Peterson's auf den dritten Teil reduziert und dadurch die Brauchbarkeit der Methode bedeutend erhöht, wie aus nachstehenden Analysen unter Tabelle III ersichtlich ist.

Ausführung der Titration.

Es wurde aus der Bürette eine gemessene Menge Goldlösung in ein Becherglas gebracht, mit 10 *ccm* Kaliumjodat-Lösung (= 0,0258 *g* KJO_3) versetzt und zu dieser klar gebliebenen Lösung 10 *ccm* Kaliumjodidlösung (= 0,1 *g*) zugegeben; es schied sich nun ein gelblich-weisser Niederschlag aus, der sich aber in dem überschüssigen Jodkalium rasch löste. Nun wurde das Volumen mit Wasser auf 100 *ccm* gebracht und titriert. Die Operationen wurden stets rasch ausgeführt, da bei längerem Stehen eine Verflüchtigung des in Jodkalium gelösten Jodes nicht ausgeschlossen wäre. Die Versuche wurden auch in geschlossenen Gefässen

ausgeführt; doch zeigte sich kein Unterschied mit jenen Analysen, die — allerdings bei raschester Ausführung — im Becherglas gemacht wurden.

Tabelle III.

Goldlösung, Thiosulfatlösung, Jodkaliumlösung wie bei Tabelle II.

Die Kaliumjodatlösung enthält 2,58 g auf seine Reinheit geprüftes Kaliumjodat im Liter, so dass sich die Jodkalium-Lösung und die Kaliumjodat-Lösung bei gleichen Volumen im Verhältnis 5 KJ:1 KJO₃ befinden, gemäß der Gleichung $5 \text{ HJ} + \text{HJO}_3 = 6 \text{ J} + 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Die Flüssigkeitsmenge beträgt bei Beginn der Titration je 100 ccm.

Au Cl ₃ . HCl	KJO ₃	KJ	Ver- brauchtes Na ₂ S ₂ O ₃ . 5 aq ccm	Angew. Au g	Gefunden Au g	Fehler	Fehler %
g	g	g	ccm	g	g		
1. 3,02	0,0258	0,1	3,66	0,00219	0,00221	+ 0,00002	0,91
2. 3,00	"	"	3,56	0,00217	0,00215	— 0,00002	0,92
3. 3,01	"	"	3,57	0,00218	0,00216	— 0,00002	0,91
4. 6,00	"	"	7,26	0,00434	0,00439	+ 0,00005	1,15
5. 6,00	"	"	7,30	0,00434	0,00441	+ 0,00007	1,61
6. 6,00	"	"	7,26	0,00434	0,00439	+ 0,00005	1,15
7. 12,00	"	"	14,62	0,00869	0,00883	+ 0,00014	1,61
8. 12,00	"	"	14,63	0,00869	0,00884	+ 0,00015	1,73
9. 12,01	"	"	14,63	0,00869	0,00884	+ 0,00015	1,73
10. 12,00	"	"	14,67	0,00869	0,00886	+ 0,00017	1,96
11. 12,13	"	"	14,85	0,00878	0,00897	+ 0,00019	2,16
12. 12,00	"	"	14,75	0,00869	0,00891	+ 0,00022	2,53
13. 11,98	"	"	14,71	0,00867	0,00889	+ 0,00022	2,54
14. 12,02	"	"	14,75	0,00870	0,00891	+ 0,00021	2,41

Es wäre nun nicht ausgeschlossen, dass ähnlich wie bei Aluminium-Salzen durch eine fortschreitende Hydrolyse nicht nur 1, sondern sogar 4 H-Ionen pro Mol. in Reaktion treten könnten, wenngleich von vornherein bemerkt werden muss, dass eine derartige Hydrolyse beim Goldchlorid nicht existiert. Es käme dann folgende Gleichung in Betracht:

Es entsprächen demzufolge $3 \text{ Au} = 18 \text{ J}$, also $1 \text{ J} = (1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{\text{Au.}}{6}$

Dass die Reaktion aber nicht in der letztgenannten Form verläuft, beweisen

1. die in Tabelle III aufgeführten Resultate (wo $1 J = \frac{Au}{3}$ ist), sowie

2. folgende in der nachfolgenden Tabelle IV angeführten Versuche.

Es wurde dabei die Goldlösung, die wie bei Tabelle II und III reine Goldchloridchlorwasserstoffsäure enthält, mit Natriumbikarbonat versetzt, wodurch die Salzsäure des Goldchloridchlorwasserstoffmoleküls neutralisiert wurde. Auf Zusatz von Kaliumjodid + Kaliumjodat schied sich sodann Jod ab, zu dessen Titration die gleiche Menge Natriumthiosulfat nötig war wie bei Tabelle II, wo nur Kaliumjodid zugesetzt war. Es ist daraus ersichtlich, dass nur die Salzsäure des Goldchloridchlorwasserstoff-Moleküls auf Kaliumjodid + Kaliumjodat einwirkt, während sich Goldchlorid dem Jodidjodatgemenge gegenüber so verhält, wie wenn nur Kaliumjodid vorhanden wäre, wobei sich nämlich das Jod infolge Reduktion von Goldchlorid und dadurch bewirkte Oxydation von Kaliumjodid ausscheidet.

Tabelle IV.

Goldlösung, Thiosulfatlösung, Kaliumjodid und -jodatlösung wie bei Tabelle III.

Die Natriumbikarbonatlösung enthält 1,30 g im Liter. Bei nachstehenden Versuchen wurden angewandt je 0,0258 g KJO_3 ; 0,1 g KJ; Flüssigkeitsmenge bei Beginn der Titration je 100 ccm.

Au Cl_3 . HCl ccm	NaHCO ₃ g	Na ₂ S ₂ O ₃ . 5 aq ccm	theor. Au g	gef. Au g	Fehler	Fehler %
1. 3,02	0,0039	2,48	0,00219	0,00224	+ 0,00005	2,28
2. 3,04	0,0039	2,42	0,00220	0,00219	- 0,00001	0,45
3. 6,00	0,0078	4,90	0,00434	0,00444	+ 0,00010	2,30
4. 5,97	0,0078	4,87	0,00432	0,00441	+ 0,00009	2,08
5. 12,00	0,0156	10,03	0,00869	0,00908	+ 0,00039	4,48
6. 11,96	0,0156	9,92	0,00866	0,00898	+ 0,00032	3,69
7. 12,00	0,0156	9,42	0,00869	0,00853	- 0,00016	1,84

Zusammenfassung.

Die Beiziehung des Kaliumjodats verbessert die Methode wesentlich, es leidet aber dadurch die Vielseitigkeit ihrer Anwendung; denn das Jodidjodatgemisch bedingt, dass ausser der Goldchloridchlorwasserstoffsäure keine anderen freien Säuren vorhanden sein dürfen.

Versuche mit Aurum fuscum (Kahlbaum's Präparat), gelöst in Wasser.

Die Goldlösung enthält 1,034 g Au im Liter.

Die Thiosulfatlösung ist ca. $\frac{1}{100}$ normal (Faktor 0,9190), sie enthält im Liter (2,4822 · 0,9190) g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq.}$

Die Jodkaliumlösung enthält 10 g KJ im Liter.

Die Kaliumjodatlösung enthält 2,58 g KJO_3 im Liter.

Kaliumjodid und -jodat wurden auf ihre Reinheit geprüft: Die beiden Lösungen zusammengebracht färbten sich auf Zusatz von Stärkelösung nicht blau.

A. Die Goldlösung wurde nur mit Kaliumjodid behandelt.

Tabelle V.

Angew. AuCl_3 . HCl ccm.	Angew. KJ g	Flüssigkeits- menge bei Beginn der Titration ccm	Ver- brauchtes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq}$ ccm	Angew. Au g	Ge- funden Au g	Fehler	Fehler %
1. 3,03	0,1	100	3,68	0,00313	0,00333	+ 0,00020	6,39
2. 3,02	"	"	3,69	0,00312	0,00334	+ 0,00022	7,05
3. 5,99	"	"	7,24	0,00619	0,00556	+ 0,00037	5,97
4. 5,98	"	"	7,23	0,00618	0,00655	+ 0,00037	5,98
5. 6,00	"	"	7,24	0,00620	0,00656	+ 0,00036	5,81
6. 6,02	0,2	"	7,41	0,00623	0,00671	+ 0,00048	7,70
7. 6,00	"	"	7,40	0,00620	0,00670	+ 0,00050	8,06
8. 11,95	0,1	"	14,34	0,01236	0,01300	+ 0,00064	5,18
9. 12,03	"	"	14,92	0,01244	0,01352	+ 0,00108	8,68
10. 11,91	0,2	"	15,48	0,01232	0,01403	+ 0,00171	13,90
11. 11,89	"	"	15,26	0,01230	0,01383	+ 0,00153	12,44

B. Die Goldlösung wurde mit Kaliumjodid + Kaliumjodat behandelt.

Ausführung der Titration wie bei Aurum flavum (Tabelle III).

Tabelle VI.

Angew. Au Cl ₃ <i>ccm</i>	Angew. KJO ₃ <i>g</i>	Angew. KJ <i>g</i>	Flüssigkeits- menge bei Beginn der Titration <i>ccm</i>	Verbrauchtes Na ₂ S ₂ O ₃ . 5 aq <i>ccm</i>	Nach Abzug von 3,04 <i>ccm</i> Na ₂ S ₂ O ₃ . 5 aq
1. 5,99	0,0258	0,1	100	10,38	7,35
2. 6,01	"	"	"	10,50	7,45
3. 6,00	"	"	"	10,21	7,16
4. 6,00	"	"	"	10,51	7,47
5. 5,99	0,0516	"	"	10,50	7,47
6. 6,00	0,0258	0,2	"	10,80	7,76
7. 6,00	"	"	"	10,60	7,56
8. 6,00	"	"	"	10,63	7,59
9. 6,01	0,0516	"	"	10,76	7,71

Diese Zahlen ent-
sprechen den in
Tabelle V
angegebenen.

Von Versuch Nr. 6 ab wurde die doppelte Jodkalium-Konzentration genommen; die Resultate sind daher wesentlich höher wie bei den Versuchen 1—5.

Aus sämtlichen Analysen ist ersichtlich, dass zur Goldbestimmung bedeutend mehr Natriumthiosulfat notwendig war als bei den Versuchen, die in Tabelle V aufgeführt sind, wo nur mit Jodkalium, also ohne Zugabe von Kaliumjodat, gearbeitet worden ist.

Da es uns unwahrscheinlich dünkte, dass Goldchlorid dem Jodkalium gegenüber anders reagieren sollte als dem Jodidjodatgemisch gegenüber, so unterzogen wir das Kahlbaum'sche Aurum fuscum einer genauen Analyse. In der Tat fanden wir, dass sich in der Lösung mehr Chlor befindet als der Formel Au Cl₃ . 2 aq entspricht. Wiederholte Analysen ergaben, dass in 100 *ccm* unserer Goldlösung 0,01656 *g* Chlor mehr vorhanden ist, als der Formel Au Cl₃ entspricht. Dieses überschüssige Chlor ist aber nicht in elementarer Form vorhanden, sonst hätte es nämlich bereits auf Jodkalium allein jodausscheidend gewirkt, sondern in Form von Salzsäure.

Zieht man nun vom verbrauchten Natriumthiosulfat jene Menge ab, welche notwendig ist, um das durch die Salzsäure aus dem Jodid-

jodatgemisch frei gemachte Jod zu binden, so erhält man bei der Berechnung des Goldwertes die gleichen Resultate wie bei Tabelle V.

Berechnung:

$$\text{Au} : \text{Cl}_3 = 0,1034 \text{ (g Au in 100 ccm) : } x \cdot X = 0,05578.$$

Der Formel AuCl_3 entspricht (in 100 ccm Flüssigkeit) ein Chlorgehalt von 0,05578 g.

Die Analyse ergab für 100 ccm einen Chlorgehalt von 0,07372 g (entsprechend den gef. 0,2980 g AgCl).

In 100 ccm der Goldlösung sind also $(0,07372 - 0,05578) \text{ g} = 0,01794 \text{ g}$ Chlor zu viel vorhanden.

35,46 g Chlor entsprechen 1000 ccm $\text{n-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq}$

0,3546 g < < 1000 ccm $\text{n}/_{100}$ <

0,01794 g < < x ccm < <

$$x = \frac{1000 \cdot 0,01794}{0,3546} = 50,69.$$

Wendet man also 100 ccm Goldlösung zur Titration an, so braucht man wegen des Chlorüberschusses **50,69 ccm** $\text{n}/_{100} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq}$ mehr als der Formel AuCl_3 , bzw. dem Reaktionsverlauf:

entspricht.

Da bei oben aufgeführten Analysen je 6 ccm Goldlösung angewandt wurden, so ergibt sich also ein Mehrverbrauch von $\frac{50,69 \cdot 6}{100} = \mathbf{3,04 \text{ ccm}}$

$\text{n}/_{100} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq}$, was auch in der Tat zutrifft, denn bei Tabelle V waren für 6 ccm Goldlösung im Mittel 7,30 ccm

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ notwendig,

bei Tabelle VI waren für 6 ccm Goldlösung im Mittel **10,40 ccm**

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ notwendig,

Differenz 3,10 ccm (gef.),

3,04 ccm (berechnet).

Ergebnis: Das beschriebene Verfahren kann daher dazu dienen, das Aurum fuscum, das der Formel $\text{AuCl}_3 \cdot 2 \text{ aq}$ entspricht, auf seine Reinheit zu prüfen. Arbeitet man nämlich nur mit Kaliumjodid, so erhält man den Goldgehalt des Präparates; wendet man in einer zweiten Analyse das Kaliumjodidjodatgemisch an, so kann man aus dem dadurch entstehenden Mehrverbrauch von Natriumthiosulfat die dem Präparat noch anhaftende Salzsäure berechnen.

München.