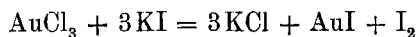


Die Fehlergrenze bei der volumetrischen Bestimmung kleiner Goldmengen.

Von

RALPH N. MAXSON.¹

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium haben GOOCH und MORLEY² gezeigt, daß die auf die Reaktion



basierte Methode zur Bestimmung geringer Goldmengen gute Resultate gibt. Neuerdings hat RUPP³ nachzuweisen versucht, daß das erwähnte Verfahren ungenau ist und daß man das Gold zweckmäßiger durch Reduktion mit Arsentrionydlösung und Titration des nicht verbrauchten Arsentrionyds mit Jodlösung bestimmt. Bei einer Nachprüfung beider Methoden⁴ konnte ich die Resultate von GOOCH und MORLEY bestätigen; es gelang mir aber nicht, Goldmengen von gleicher Größenordnung nach dem RUPPschen Verfahren auch nur mit annähernd derselben Genauigkeit zu bestimmen.

RUPP⁵ hat nun jüngst zugegeben, daß seine Methode bei der Bestimmung nur weniger Milligramme Gold keine genauen Resultate gibt; weiterhin diskutierte er die Absurdität des Versuches, volumetrisch Zehntel und Hundertstel von Milligrammen eines Stoffes zu bestimmen, — und dies angesichts der bis auf Tausendstel Milligramme angegebenen Resultate in seiner eigenen früheren Mitteilung.

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Am. Journ. Sc. (Sill.)* [4] 8, (1899), 261.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 2011.

⁴ *Am. Journ. Sc. (Sill.)* [4] 16 (1903), 155.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 3961.

Mit RUPP bin ich vollständig einig darüber, daß es absurd ist, die Bestimmung von Stoffmengen nach Zehntel und Hundertstel Milligrammen mit n./2-Lösungen von Arsentrioxyd zu versuchen, wie er es getan hat bei drei von den sechs Versuchen, auf die er sein Verfahren basierte; andererseits aber bin ich der Meinung, daß es mit Standlösungen von geeigneter Verdünnung für einen geschickten Analytiker durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegt, Stoffmengen bis auf Zehntel und Hundertstel Milligramme zu bestimmen.

Bei Anwendung von $\frac{1}{100}$ n. Jod- und Thiosulfatlösungen erhielten GOOCH und MORLEY bei 12 Bestimmungen Resultate mit einem mittleren Fehler von $\frac{5}{100}$ mg zwischen den Grenzen $+\frac{3}{100}$ mg und $-\frac{10}{100}$ mg; ein einziger kleiner geteilter Tropfen der Jod- und der Thiosulfatlösung reichten hin, die Stärke sofort zu bläuen oder zu entfärben.

Bei Anwendung einer $\frac{1}{1000}$ n. Jodlösung war es erforderlich, der benutzten Flüssigkeit zuerst 0.1 ccm Jodlösung zuzusetzen, damit der erste kleine Goldtropfen die Stärkereaktion hervorrief. Dies war eine vollkommen definierte Korrektion, die $\frac{1}{100}$ mg Gold entsprach. Bei Anwendung von $\frac{1}{1000}$ n. Lösungen wurde mit dieser Korrektion bei 10 Versuchen ein mittlerer Fehler von weniger als $\frac{4}{1000}$ mg erhalten zwischen den Grenzen $+\frac{2}{100}$ mg und $-\frac{29}{1000}$ mg; bei einer anderen Versuchsreihe mit reiner Goldfolie, die in Chlorwasser gelöst und dann in der beschriebenen Weise weiter behandelt wurde, betrug der mittlere Fehler von 14 Bestimmungen $+\frac{2}{1000}$ mg zwischen den Grenzen $+\frac{1}{100}$ mg und $-\frac{8}{1000}$ mg. Dies ist keine Theorie; es ist das Ergebnis von Versuchen. Volumetrische Lösungen können hier $\frac{1}{100}$ mg Gold oder noch weniger anzeigen. Ist es absurder, Gold in dieser Weise zu bestimmen, als es auf einer analytischen Wage zu wägen, die $\frac{1}{100}$ mg anzeigt? Um konsequent zu sein, müßte RUPP in seine absprechende Beurteilung alle Verfahren, gravimetrische und volumetrische, einschließen.

Die Tatsache, daß bei einigen von GOOCH und MORLEY ausgeführten Versuchen mit kleinen Goldmengen große prozentische Fehler vorhanden sind, wird von RUPP gleichfalls zum Gegenstand der Kritik gemacht.

Wie ich bereits früher bemerkt habe, besitzt jeder analytische Prozeß einen bestimmten unvermeidlichen Fehler und deswegen wird der prozentische Fehler stark zunehmen, wenn wir uns der Grenze der Zuverlässigkeit des Verfahrens nähern. Dieses Anwachsen des prozentischen Fehlers kann jedoch unter keinen Um-

ständen als Grund betrachtet werden, kleine Substanzmengen bei der gravimetrischen oder volumetrischen Analyse zu vernachlässigen. Daß die gewöhnliche analytische Wage nur auf $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{20}$ mg empfindlich ist, gibt doch keinen Grund, auf die Wägung von Zehntel oder Hundertstel Milligramm zu verzichten, obwohl bei solchen Wägungen der prozentische Fehler sehr groß ist.

Außer diesen völlig unberechtigten Aussetzungen macht RUPP einige Bemerkungen, auf die ich zunächst eingehen möchte.

Auf RUPPs Feststellung, daß bei verdünnten Lösungen der Stärkeindikator nicht mehr zuverlässig ist, genügt es zu erwidern, daß erfahrungsgemäß ein kleiner Tropfen einer 100 n. Jodlösung die Stärkereaktion in Lösungen von der angegebenen Konzentration hervorruft; bei n./1000-Lösungen muß allerdings 0.1 ccm Jodlösung äquivalent $\frac{1}{100}$ mg Gold, zur Blaufärbung der Stärke verwendet werden.

RUPP sagt ferner, daß die Zersetzung des Aurojodids bei dem Verfahren von GOOCH und MORLEY den größten Fehler bedinge; er bezieht sich dabei auf die Handbücher der Chemie, um seine Ansicht zu stützen. Ich kenne keine Handbücher, die das Verhalten von Aurojodid unter den Versuchsbedingungen dieses analytischen Verfahrens besprechen; eine Untersuchung der Reaktion jedoch, die ich früher¹ erwähnt habe, zeigte, daß das Aurojodid für die analytischen Zwecke hinreichend stabil ist.

Ich hielt es indessen für wichtig genug, weitere Untersuchungen über das Verhalten dieses Salzes unter verschiedenen Versuchsbedingungen auszuführen.

Folgendes Verfahren wurde benutzt, um die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit der sich das Aurojodid zersetzt. Eine gemessene Menge Goldlösungen von bekanntem Gehalt wurde in ein Becherglas gebracht und auf das gewünschte Volumen verdünnt. Sodann fügte ich die notwendige Menge einer Lösung von reinem und besonders bereitetem Kaliumjodid hinzu, versetzte mit Stärke und titrierte das freigemachte Jod sofort mit n./100-Thiosulfat, jedoch nur bis zur Rosafärbung, so daß, ebenso wie bei der wirklichen Analyse, keine Zersetzung des Aurojodids durch überschüssiges Thiosulfat stattfinden konnte.

Die Zeit wurde notiert und dann blieb die Lösung so lange stehen, bis das durch Zersetzung des Aurojodids freigemachte Jod

¹ l. c.

in der Flüssigkeit wieder die Färbung der blauen Jodstärke hervorgerufen hatte. Die in dieser Weise erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die benutzte Goldlösung enthielt 0.00048 g Gold im Kubikzentimeter.

| Nr. | Gold in g | KJ in g | Vol. vor Zusatz von Thiosulfat in cem | Zeit, die zur Erzeugung der Blaufärbung erforder- lich ist, in Minuten |
|-----|--------------|------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 0.0144 | 0.20 | 50 | 19 |
| 2 | 0.0144 | 0.20 | 50 | 47 |
| 3 | 0.0144 | 0.20 | 50 | 95 |
| 4 | 0.0144 | 0.20 | 50 | 150 |
| 5 | 0.0144 | 0.20 | 50 | 115 |
| 6 | 0.0144 | 0.20 | 50 | 82 |
| 7 | 0.0144 | 0.20 | 50 | 50 |
| 8 | 0.0096 | 0.08 | 50 | 17 |
| 9 | 0.0096 | 0.08 | 50 | 95 |
| 10 | 0.0096 | 0.08 | 50 | 28 |
| 11 | 0.0096 | 0.08 | 50 | 78 |
| 12 | 0.0096 | 0.08 | 50 | 18 |
| 13 | 0.0096 | 0.08 | 50 | 30 |
| 14 | 0.0096 | 0.08 | 50 | 36 |
| 15 | 0.0096 | 0.08 | 50 | 32 |
| 16 | 0.0048 | 0.05 | 50 | 45 |
| 17 | 0.0048 | 0.05 | 50 | 168 |
| 18 | 0.0048 | 0.05 | 50 | 25 |
| 19 | 0.0048 | 0.05 | 50 | 48 |
| 20 | 0.0048 | 0.05 | 50 | 43 |
| 21 | 0.0024 | 0.05 | 50 | 95 |
| 22 | 0.0024 | 0.05 | 50 | 105 |
| 23 | 0.0024 | 0.05 | 50 | 135 |
| 24 | 0.0024 | 0.05 | 50 | keine Färbung in 3 Stdn. |
| 25 | 0.0024 | 0.05 | 50 | " " " 3 " |
| 26 | 0.0014 | 0.01 | 35 | 130 |
| | | 0.01 | 35 | 75 |

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Zersetzung des Aurojodids unter den angegebenen Bedingungen nur verhältnismäßig langsam verlief, obgleich Kaliumjodid stets in großem Überschuss vorhanden war. Bei diesen Versuchen durchlief die Färbung verschiedene Stadien von rötlich nach blau, da die benutzte Stärke, wie die meisten Sorten, Hydrolyse erlitten hatte. Die rötliche Farbe

zeigt natürlich¹ das erste Auftreten von überschüssigem Jod an und nicht „unvollendete Titration“, wie RUPP angab.

Wie ich früher gezeigt habe, kann eine vollständige Bestimmung nach GOOCH und MORLEY leicht in 10 Minuten ausgeführt werden; die nach der Bildung von Goldjodid erforderliche Zeit zur Vervollendung der Titration beträgt nicht mehr als vier Minuten. Wie sich aus den oben zusammengestellten Versuchen ergibt, beträgt die bis zum Beginn der Zersetzung des Aurojodids verlaufende Zeit mindestens 17 Minuten; in keinem Falle begann die Zersetzung sofort, obgleich ein Überschuss von Kaliumjodid vorhanden war. Besonders zu bemerken ist hierbei noch, daß diese Versuche da beginnen, wo die Titration endet, so daß die Wahrscheinlichkeit einer Entstehung von Jod durch zu schnelle Zersetzung noch weiter hinausgerückt wird. Die Tatsachen geben demnach durchaus keinen Grund für die Vermutung, daß die Zersetzung von Aurojodid eine konstante Fehlerquelle bei dem Verfahren von GOOCH und MORLEY sei.

Die Genauigkeit der von RUPP vorgeschlagenen Methode braucht nicht weiter erörtert zu werden, weil RUPP bestreitet, daß es wünschenswert sei, weniger als die Milligramme zu bestimmen. Nichtsdestoweniger muß ich auf die Reduktion von Goldchlorid durch Arsentrioxyd zurückkommen. RUPP gibt an, daß die Reaktion in saurer Lösung vor sich geht. Wie ich bereits früher mitteilte, war ich nicht imstande, das Gold in Gegenwart freier Säure auszufällen; nach Zusatz von Kaliumkarbonat fand jedoch die Reduktion statt. RUPP setzte zu seiner salzsauren Goldchloridlösung 10 ccm zirka $n./2$ -ArsentrioxydLösung hinzu. Diese Lösung ist wahrscheinlich, wie üblich, durch Lösen von Arsentrioxyd in Kaliumbikarbonat hergestellt worden. Es ergibt sich demnach die Frage, ob RUPP nicht in seiner ArsentrioxydLösung genug saures Karbonat hatte, um die freie Säure zu neutralisieren. Die Tatsache, daß das Gold in 10—15 Minuten ausgefällt wurde, zeigt nach meinen Erfahrungen deutlich, daß die schließlich vorhandene Flüssigkeit alkalisch war. Wenn so durch das Erhitzen einer Lösung von Bikarbonat auf dem Wasserbade Karbonat gebildet wird, das Jod bindet, und dies in der Tat einen Fehler verursacht, so scheint es, daß RUPP den Fehler gemacht hat. — War es aber ein Fehler? Diese Frage schien der Prüfung wert.

Eine $n./10$ -ArsentrioxydLösung mit 20 g saurem Kaliumkarbonat

¹ HALE, *Am. Journ. Sc. (Sill)* [4] 13 (1902), 390.

im Liter wurde in der üblichen Weise dargestellt. 22 ccm dieser Lösung wurden abgemessen und mit einer zirka n./10-Jodlösung titriert. Sodann wurden vier Proben von je 22 ccm sorgfältig gemessen, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit Jod titriert. Das Volumen der Flüssigkeiten betrug in allen Fällen 75 ccm; die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| Angew. Standlösung von As_2O_3 in ccm | Zur Titratron ver- brauchte Jodlösg. in ccm | Zur Titration verbrauchte Jod- lösung nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade in ccm |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 22.0 | 22.08 | 22.10 |
| 22.0 | 22.07 | 22.08 |
| 22.0 | 22.08 | 22.09 |
| 22.0 | 22.07 | 22.08 |

Diese Zahlen zeigen deutlich, daß saures Kaliumkarbonat in der hier bei der Analyse benutzten Konzentration (0.64 g auf 75 ccm) sich beim halbstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade nicht derartig zersetzt, daß bei der folgenden Titration merkliche Jodmengen absorbiert werden. Welcher Effekt sich bei den RUPPSchen Versuchen gezeigt hat, kann ich natürlich hier nicht entscheiden, da ich weder die Azidität der Goldlösung noch die Alkalinität der Arsenlösung kenne.

Es ist klar, daß die RUPPSche Kritik durch die Tatsachen nicht gestützt wird. Während die RUPPSche Methode, wie ihr Verfasser jetzt selbst zugibt, für die Bestimmungen kleiner Goldmengen keine Vorteile bietet, hat sich gezeigt, daß das Verfahren von GOOCH und MORLEY genau ist, und in den Händen eines geschickten Analytikers wohl zur Ermittlung sehr kleiner Quantitäten von Gold dienen kann.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1904.