

fizierten Form, im technischen Laboratorium verschiedene Übelstände. Erstens müssen die nötigen Normallösungen besonders hergestellt werden, zweitens sind kleinere Ablesungsfehler von großem Einflusse auf das Endresultat (bei Blank und Finkenbeiner entspricht  $1/10$  ccm ca. 0,6% bei Wolff sogar ca. 3%) und drittens ist der Farbenumschlag bei Anwendung von Lakmus oder Methylorange nicht besonders scharf. Um diesen Übelständen, die in einem Laboratorium, wo nur hier und da Formaldehydanalysen ausgeführt werden, sich besonders bemerkbar machen, zu begegnen, wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das größere Substanzmengen,  $1/1$  Normallösungen und Phenolphthalein anwenden lässt. Die Vorschrift lautet:

In einen ca. 250 ccm fassenden Erlenmeyer mit aufgesetztem Trichter wird aus einem Wägegläschen ca. 1,9—2,0 g des fein pulverisierten Trioxymethylens gebracht. Hierauf wird aus einer Bürette (von mindestens 75 ccm Inhalt) ca. 70 ccm Normallauge zugegeben, wobei gleichzeitig das an dem Trichter haftende Trioxymethylen in den Kolben gespült wird. Nach kurzem Umschütteln löst sich der Kolbeninhalt. Jetzt wird im Verlaufe einer Stunde ca. 9—10 g reines 30%iges, säurefreies Wasserstoffsuperoxyd („Perhydrol Merck“) zugefügt, erst in kleinen Portionen und längeren Zwischenräumen, damit keine zu starke Erwärmung und heftiges Schäumen auftritt, später in etwas größerer Menge und schneller. Nach zweistündigem Stehen setzt man den Erlenmeyer (immer mit aufgesetztem Trichter) auf ein Drahtnetz und erwärmt erst vorsichtig und schließlich bis zum Sieden, damit alles überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zerstellt wird, da dasselbe bei der nachfolgenden Titration das Phenolphthalein zerstören würde. Jetzt nimmt man den mit Wasser gut abgespülten Trichter weg, gibt 1—2 Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung zu, versetzt mit Normalschwefelsäure in geringem Überschuß und titriert mit Normallauge zurück. (Die Lauge wird aus der am Anfang benutzten Bürette zugegeben, die man dann nur am Anfang und Schluß des Versuches abzulesen hat; damit vermeidet man einen doppelten Ablesungsfehler.) 1 ccm Normallauge entspricht 0,03 g  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Auf einen allfälligen Alkali- oder Säuregehalt der Pastillen prüft man erst qualitativ, indem man eine Pastille in siedendem Wasser löst und dann etwas Phenolphthalein zusetzt. Falls sich dieses nicht rötert, gibt man einen Tropfen  $1/10$  n. Alkali, um durch die eintretende Rotfärbung auch die Abwesenheit von Säure festzustellen. Sollte man Alkali oder Säure finden, so müssen sie titrimetrisch bestimmt und bei der Berechnung des Formaldehydgehaltes in Berücksichtigung gezogen werden.

Nebenbei sei bemerkt, daß sich die verschiedenen Sorten Formaldehydpastillen nicht nur durch den Formaldehydgehalt, sondern auch durch die Menge von kohligen Substanzen, die sich beim Verdampfen bilden, unterscheiden. Ob und inwieviel das der Fall ist, erfährt man, wenn man eine Pastille bei gelinder Wärme in einer Platschale anzündet und dann von selbst weiter abbrennen läßt.

Chemisches Laboratorium des Kantons St. Gallen.

## Essigsaurer Gold-Doppelsalze. Kristallisiertes Aurylhydroxyd-Baryum.

Aus dem Laboratorium der Versuchsstation der  
deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler  
in Frankfurt a. M.

Von Dr. F. WEIGAND - Frankfurt a. M.  
(Eingeg. d. 28./I2. 1905.)

Eisessig löst bei anhaltendem Kochen wesentliche Mengen von Goldhydroxyd. Versuche, aus einer solchen Lösung essigsaurer Gold abzuscheiden, führten zu keinem positiven Ergebnis, was ja auch bei dem ausgesprochenen Säurecharakter des Goldoxyhydrates kaum zu erwarten war. Behandelt man dagegen die durch Fällen von Goldchloridlösungen mit Baryum, Calcium und Strontiumhydroxyd zuerst von Figuer dargestellten Erdalkali-Goldoxydverbindungen in noch feuchtem Zustande mit kochendem Eisessig, so erhält man eine schwachhellgrüne Lösung, aus welcher sich beim Erkalten in guter Ausbeute schön ausgebildete, glänzende Kristalle ausscheiden. Abgesaugt, mit wenig kaltem Eisessig nachgewaschen und zwischen Fließpapier abgepreßt, liefern die lufttrockenen Substanzen bei der Analyse Zahlen, welche diese Salze aus einem Atom Erdalkalimetall, 2 Atomen Gold und 8 Molekülen Essigsäure, teils mit, teils ohne Kristallwasser, bestehend charakterisieren. Analog den Figuerischen Erdalkali-Goldoxydverbindungen lassen sich solche von Magnesium, Blei und Zink herstellen, aus denen durch die gleiche Behandlung die entsprechenden essigsauren Golddoppelsalze gewonnen werden können. Die unten angeführten Analysenwerte, welche an der quantitativen Zusammensetzung keinen Zweifel lassen, führen zu der Annahme, daß hier normale Doppelsalze von essigsaurer Gold mit den Acetaten von Ba, Sr, Ca, Mg und Pb vorliegen, was mit organischen Säuren keine, wohl aber in den Bondsorfschen Chlor- und Bromdoppelsalzen eine Analogie besitzt. Die Aurate von Kalium und Natrium sind einer gleichen Umsetzung mit Essigsäure nicht fähig, sondern erleiden dabei eine vollständige Zersetzung unter Ausscheidung von Goldhydroxyd. Die essigsauren Golddoppelsalze sind sämtlich mit neutraler Reaktion in Wasser löslich, doch tritt nach mehrstündigem Stehen Zersetzung ein. In organischen Lösungsmitteln lösen sie sich nicht, resp. nur im Verhältnis eines ev. Wassergehaltes derselben. Bei gestörter Kristallisation erhält man die Salze als rein weißes Kristallpulver, während die sich bei ruhigem Erkalten bildenden Kristalle fast farblos sind und bis 5 mm Größe erreichen. Auf dem Platinspatel erhitzt, verflüchtigt sich das Gold teilweise in Form eines roten Rauches. Die sehr große Kristallisationsfähigkeit aus Eisessig sowohl, als auch die Luftbeständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur (die nach 2 Jahren wiederholte Analyse des Strontiumdoppelsalzes derselben Herstellung zeigte genau denselben Au-Gehalt) lassen diese Salze für die Atomgewichtsbestimmung des Goldes in erster Linie geeignet erscheinen.

Bei der Fällung des Goldoxydbaryts hatten sich nach dessen Absaugen in dem klaren Filtrat nach längerem Stehen kleine, gelbgrüne Kristalle

an den Glaswandungen fest angesetzt, die einer Untersuchung unterzogen wurden. Sie sind in Wasser schwer löslich. Die Reaktion der Lösung ist stark alkalisch. Außer Gold, Baryum und den Elementen des Wassers ließ sich darin nichts nachweisen, erstere beiden wurden quantitativ bestimmt und in Mengen gefunden, welche für ein Salz bestehend aus 2 Mol. an Baryum gebundenes Aurylhydroxyd mit 5 Mol. Wasser sprechen.

#### Analysen.

**Baryum-Goldacetat.**  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . Monokline Kristalle.

Gefunden:	Berechnet:
39,11% Au	39,08% Au
13,69% Ba	13,65% Ba
47,20% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	47,27% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$

Die Essigsäure wurde in allen Fällen durch Abdestillieren mit Phosphorsäure und Titration bestimmt.

**Strontrium-Goldacetat.**  $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Kristalle.

Gefunden:	Berechnet:
39,91% Au	39,78% Au
8,71% Sr	8,85% Sr
48,09% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	47,73% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$
3,64% $\text{H}_2\text{O}$ (berechnet)	3,64% $\text{H}_2\text{O}$ .

**Calcium-Goldacetat.**  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Kristalle.

Gefunden:	Berechnet:
42,08% Au	41,97% Au
4,42% Ca	4,27% Ca
50,46% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	50,35% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$
3,41% $\text{H}_2\text{O}$ (berechnet)	3,41% $\text{H}_2\text{O}$ .

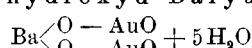
**Magnesium-Goldacetat.**  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:	Berechnet:
40,85% Au	40,90% Au
2,56% Mg	2,53% Mg
49,21% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	49,08% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$
7,49% $\text{H}_2\text{O}$ (berechnet)	7,49% $\text{H}_2\text{O}$ .

**Blei-Goldacetat.**  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Kristalle.

Gefunden:	Berechnet:
35,58% Au	35,63% Au
18,48% Pb	18,70% Pb
42,48% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	42,77% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$
2,90% $\text{H}_2\text{O}$ (berechnet)	2,90% $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Aurylhydroxyd-Baryum.



Rhombsche Kristalle.

Gefunden:	Berechnet:
56,90% Au	57,45% Au
20,49% Ba	20,02% Ba.

### Analyse eines Wolfram-Zinn-Minerales.

Von HENRI ANGENOT-Antwerpen.

(Eingeg. d. 19./10. 1905.)

Die quantitative Trennung von  $\text{SnO}_2$  und  $\text{WO}_3$  muß als eine der schwierigeren Operationen

der analytischen Chemie bezeichnet werden. Ich hatte Gelegenheit, vor einiger Zeit ein Mineral zu analysieren, das diese beiden Substanzen in ziemlich großen Mengen enthielt. Zwei geschickte Chemiker hatten hierin folgenden Gehalt gefunden:

	A	B
$\text{WO}_3$	20,77 und 23,67	
$\text{SnO}_2$	52,35 und 50,54	

Derartige Differenzen durfte man nur auf Fehler in der Methode zurück schreiben, da weder die Geschicklichkeit der Analysierenden, noch die Gleichheit der Proben irgendwie in Zweifel gezogen werden konnten. Ich kam zu der Ansicht, daß die Frage hinreichende Wichtigkeit hätte, um eine einfache und genaue Methode für die Analyse jenes Minerals auszuarbeiten. Zu diesem Zwecke stellte ich mir Gemische von Wolframsäure und Zinnoxyd in verschiedenen Verhältnissen her und beschäftigte mich zuerst damit, die Wolframsäure darin nach der Methode von Bornträger, die an sich gute Resultate gibt, zu bestimmen. Im Verfolg dieser Arbeiten habe ich jene Methode insofern abgeändert, daß ich das Material eine Viertelstunde mit Natriumsperoxyd im Eisentiegel schmolz, statt eine Stunde mit Natriumcarbonat. Im übrigen habe ich die Vorschriften von Bornträger genau befolgt. Die von mir erhaltenen Resultate stimmen hinreichend untereinander überein:

Gefunden nach:		
Mischung I:	Bornträger.	Borntr. abg.
$\text{WoO}_3$	20,00	19,92 und 19,84
$\text{SnO}_2$	60,00	— —
$\text{SiO}_2$	20,00	— —
Mischung II:		
$\text{WoO}_3$	50,00	49,50 und 49,62
$\text{SnO}_2$	30,00	— —
$\text{SiO}_2$	20,00	— —
Mischung III:		
$\text{WoO}_3$	24,68	24,50 und 24,61
$\text{SnO}_2$	49,02	— —
$\text{SiO}_2$	26,30	— —

In dem oben erwähnten Wolfram-Zinnerz fand ich nach der Methode von Bornträger 23,55 und beim Schmelzen mit Natriumsperoxyd 23,66%  $\text{WO}_3$ . Durch die kleine Abänderung des Bornträgerschen Verfahrens spart man erheblich an Zeit. Ich habe sie daher auch für die Trennung des Zinns zu verwenden versucht und bin dabei folgendermaßen verfahren:

Ein Gramm Substanz wird fein pulverisiert und in einem Eisentiegel mit 8 g Natriumsperoxyd innig gemischt. Man erhitzt dann vorsichtig mit einem Bunsenbrenner, bis die Masse richtig fließt, und schwenkt ab und zu den Tiegel. Wenn die Umsetzung vollendet ist, gewöhnlich nach einer Viertelstunde, läßt man abkühlen und nimmt die Schmelze mit Wasser auf. Man gießt die Lösung in einen 250 ccm Kolben (in Gegenwart von Blei muß man erst einige Minuten lang Kohlendioxyd durchleiten!), läßt erkalten, füllt bis zur Marke auf und filtriert zwölmal 100 ccm ab. In der einen Flüssigkeitsmenge bestimmt man  $\text{WO}_3$ , in der andern  $\text{SnO}_2$ . Die Wolframbestimmung nimmt man nach Bornträger in folgender Weise vor: