



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Gold

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

mörser, fügt Wasser hinzu und zerdrückt mit dem Pistill, so erhält man leicht kleine Blättchen von Zinn, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Salpetersäure von Silber und Blei, und durch ihre Löslichkeit in konzentrierter HCl von Silber unterscheiden.

Diese Reaktion läßt sich weit eleganter und sicherer am Kohlen-sodastäbchen ausführen. Spuren von Zinn färben die durch Kupfer schwach blaufärbte Boraxperle in der Reduktionsflamme rubinrot (durchsichtig). Sehr empfindliche Reaktion.

Die Trennung der Sulfosäuren von den Sulfo-basen und voneinander siehe Tabelle VI, Seite 264.

Gold Au. At.-Gew. = 197.2.

Ordnungszahl 49; Dichte 19.22; Atomvolumen 10.24; Schmelzpunkt 1063°; Siedepunkt 2610°; Wertigkeit 1 und 3; Normalpotential $\text{Au}/\text{Au}^+ = 1.5$; $\text{Au}/\text{Au}^{3+} = 1.3$.

Vorkommen: Das Gold findet sich gediegen in feiner Verteilung auf Quarzgängen, manchmal deutlich regulär kristallisiert, gewöhnlich in Mengen von wenigen Gramm pro Tonne Gestein; dann auch im Sand von Flüssen als Seifen- oder Waschgold. Auch im Fluß- und Meerwasser sind Spuren von Gold vorhanden, die jedoch in älteren Angaben wohl meist zu hoch angegeben sind. Im Rheinwasser sind kürzlich von Haber und Jaenicke $3 \cdot 10^{-3} \text{ mg}$ Gold im Kubikmeter festgestellt worden.¹⁾

Häufig enthalten Pyrite und andere Metallsulfide kleine Mengen von Gold. Als Tellurid kommt das Gold vor im Schrifterz $(\text{Au}, \text{Ag})_2\text{Te}$ und im Blättererz $(\text{Pb}, \text{Au})_2(\text{TeSSb})_3$.

Das kompakte, metallische Gold ist gelb und schmilzt als typisches Edelmetall beim Erhitzen ohne jede Oxydation. Es sind daher etwa in einer Salzschnmelze selbst die kleinsten Goldtröpfchen schon in der Glühhitze an ihrem Glanz erkennbar. Gold ist eines der duktilsten Metalle und läßt sich zu Blättchen von 10^{-4} mm ausschlagen, die das Licht mit blaugrüner Farbe durchschimmern lassen, im auffallenden Licht aber noch die unveränderte Farbe des Goldes zeigen.

Für die technische Verwendung wird das Gold durch Legierung mit Silber oder Kupfer oder beiden gehärtet, wobei die Zuschläge so bemessen werden, daß die Legierung im Gebrauch noch keine dunklen Anlauffarben bekommt. Bei den technischen Au-Ag-Cu-Legierungen zeigt sich eine ziemlich deutliche Resistenzgrenze bei ca. 10 Karat²⁾, oberhalb welcher die Legierungen im Gebrauch blank bleiben. Um indessen der Legierung alles unedle Metall mit kochender

¹⁾ Z. anorg. Ch. 147, 156 (1925).

²⁾ 10 Karat = $10.100/24 = 41.7\%$.

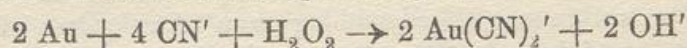
Salpetersäure rasch entziehen zu können, muß der Goldgehalt unter 25% bleiben. Durch Legierung des Goldes mit Silber ändert sich die Farbe von gelb über grüngelb nach weiß, durch die Legierung mit Kupfer über rötlichgelb nach rot. Durch Legierung mit Nickel wird die Farbe schon bei Zugabe von 10% platinfarbig. Diese Legierung wird selbst von Königswasser nur langsam gelöst, läuft auch an der Luft nicht an und wird daher in der Bijouterie als Platinersatz verwendet.

Sehr leicht legiert sich das Gold mit Quecksilber. Beim sorgfältigen Erhitzen des gebildeten Amalgams verdampft das Quecksilber und hinterläßt das Gold in schwammiger Form.

Lösungsmittel für das Gold ist das Königswasser, welches auch das kompakte Metall langsam löst unter Bildung von Gold(3)chlorwasserstoffsäure HAuCl_4 , die beim Eindampfen in roten Kristallen erhalten wird. Sowohl das AuCl_3 wie auch die HAuCl_4 lösen sich in Äther¹⁾.

Auch in Brom- und Chlorwasser löst sich das Gold leicht unter Bildung der entsprechenden Gold(3)halogenwasserstoffsäuren HAuX_4 . Der Angriff erfolgt besonders lebhaft, wenn die Halogene am Gold anodisch entwickelt werden.²⁾

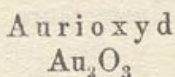
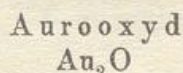
Sehr leicht löst sich das Gold in einem Gemisch von Kaliumcyanid und Wasserstoffperoxyd:



Auf diese Weise kann ein Goldniederschlag sehr bequem von einer Platinelektrode quantitativ heruntergelöst werden.

Das Gold löst sich auch schon in Cyankalium bei Zutritt von Luftsauerstoff (Prozeß der technischen Cyanlaugerei zur Goldgewinnung).

Das Gold bildet zwei Oxyde³⁾:



Beide Oxyde sind sehr zersetzlich und dissoziieren schon bei schwachem Erhitzen vollständig in Metall und Sauerstoff. Andererseits kann ein blanker Golddraht in einem Strom von Ozon zu einer Sauerstoffelektrode formiert werden.

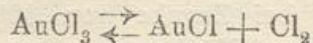
¹⁾ Vgl. F. Mylius, Z. anorg. Ch. 70, 211 (1911). Siehe daselbst auch die Löslichkeit anderer Metallchloride in Äther.

²⁾ Auch in starker Salzsäure löst sich das Gold besonders in der Hitze, wenn reduzierbare Salze wie FeCl_3 und CuSO_4 zugegen sind. Vgl. McCann-ghy, Am. Soc. 31, 1261 (1909). Auch beim Kochen in konzentrierter Salpetersäure löst sich das Gold beträchtlich. Vgl. F. D. Dewy, Am. Soc. 32, 318 (1910).

³⁾ Das unbeständige AuO , dessen Ionen Au'' sich sehr rasch umsetzen nach $2 \text{Au}'' \rightarrow \text{Au}''' + \text{Au}'$, spielt für den Analytiker keine Rolle und ist daher hier nicht weiter berücksichtigt.

Nicht viel beständiger als die Oxyde des Goldes sind die Chloride und Bromide.

Das gelbe Trichlorid geht schon beim gelinden Erhitzen (auf 185°) in das gelblichweiße Aurochlorid über



das bei weiterem Erhitzen sehr bald in Chlor und freies Metall dissociert. In Wasser ist das Aurochlorid, dem Silberchlorid entsprechend, unlöslich. Beim Kochen (allmählich auch in der Kälte) zerfällt Auroion in Auriion und Metall, ein Vorgang, der in salzsaurer Lösung durch die Bildung der Aurichlorwasserstoffsäure sehr begünstigt wird:

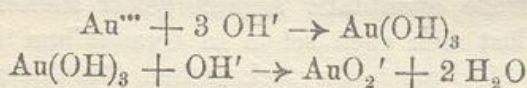


Da beim Auflösen des Goldes in oxydierenden Lösungsmitteln stets Gold(3)salze erhalten werden, haben nur diese analytische Bedeutung.

Reaktionen der Gold(3)verbindungen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Gold(3)chlorwasserstoffsäure $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ¹⁾.

1. Alkalihydroxyd. Setzt man zu einer konzentrierten Goldchloridlösung tropfenweise Kaliumhydroxyd hinzu, so entsteht ein voluminöser rotbrauner Niederschlag von Aurihydroxyd $\text{Au}(\text{OH})_3$, der genau aussieht wie Eisenhydroxyd. In einem Überschuß der Lauge löst sich das Goldhydroxyd unter Bildung von Kaliumaurat.



Säuert man die hellgelbe Lösung des Aurats mit Salpetersäure sorgfältig an, so fällt rotbraune Goldsäure AuO_2H , die in der überschüssigen Salpetersäure löslich ist, beim Verdünnen der Lösung und Kochen aber wieder teilweise ausfällt.

2. Ammoniumhydroxyd fällt aus Goldchloridlösungen je nach den Fällungsbedingungen, Gemische von gelb bis braunen Goldamid- und -imid-Chloriden aus. Mit einem Überschuß von Ammoniak erhält man das sog. Knallgold, das ein Gemisch aus folgenden beiden Körpern ist: Sesquiamminaurioxyd $= \text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ und Diamido-imidodiaurichlorid $= \text{Cl}(\text{NH}_2)\text{Au} \cdot \text{NH} \cdot \text{Au}(\text{NH}_2)\text{Cl}$, welches nach dem Trocknen

¹⁾ Die folgenden Reaktionen sind der Einfachheit halber mit dem Auriion formuliert, obwohl das Ion in wässriger Chloridlösung nur in sehr kleiner Menge vorhanden sein kann. Mit den überschüssigen Chloridionen in der Lösung bildet es fast vollständig den Chloridkomplex AuCl_4^- . Dies erklärt auch die auffallende Tatsache, daß viele Fällungen, die mit dreiwertigen Schwermetallionen auftreten, mit Aurichlorid ausbleiben. Vgl. das analoge Verhalten des Chloroplatinats; vgl. S. 275.

durch Schlag oder leichtes Erwärmen explodiert. Aus stark ammonchloridhaltigen Lösungen fällt das einheitliche, nicht explosive Diamidogoldchlorid $(\text{NH}_2)_2\text{AuCl}$ aus¹⁾. Durch Behandlung der obigen Körper mit wässerigem Ammoniak entsteht unter bestimmten Bedingungen das einheitliche Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$, das durch Trocknen in das entsprechende Oxyd übergeht: $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. (Durch Erhitzen mit Wasser wird aus dem Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ das explosivere Monoamminaurioxyd $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ gewonnen, durch trockenes Erhitzen hingegen das ebenfalls explosive Diammin-triauro-oxyd $3/2\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$).

Näheres über die Stickstoffverbindungen des Goldes siehe: E. Weitz, Ann. l. c.

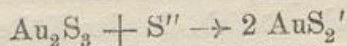
3. Schwefelwasserstoff fällt aus salzsauern Gold(3)chloridlösungen zunächst schwarzes Aurisulfid:



Allmählich zersetzt sich der Niederschlag. Es scheidet sich metallisches Gold aus, während eine entsprechende Menge Schwefelion zu Sulfation oxydiert wird.

Überschüssige Goldlösung begünstigt diese korrelative Oxydation und Reduktion. Durch Zusatz von Salzsäure wird sie gehemmt, weil dadurch das Goldpotential nach unedleren Werten verschoben wird.

Verdünntes Natriumsulfid löst das Aurisulfid, solange die Lösung eine Acidität von nicht mehr als $\text{H}^+ = 10^{-11}$ besitzt, unter Bildung einer braunen, bei starker Verdünnung farblosen Lösung nach der Gleichung:



4. Kaliumjodid erzeugt eine graugrüne Fällung, die sich im überschüssigen Kaliumjodid löst unter Jodausscheidung und Bildung von AuJ_2' und AuJ_4' .

5. Kaliumcyanid bildet das farblose Komplexion $\text{Au}(\text{CN})_4'$. In diesem Komplex ist das Cyanion durch Halogenionen ersetzbar.

Mit Aurosäuren entsteht der entsprechende Komplex des einwertigen Goldes $\text{Au}(\text{C.N.})_2'$.

6. Reduktionen. Die Salze des Goldes zeichnen sich gegenüber den Salzen der Platinmetalle durch ihre besonders leichte Reduzierbarkeit aus.

a) Ferrosalze fallen in saurer oder alkalischer Lösung alles Gold als braunes Pulver (Unterschied von Platin).



¹⁾ Vgl. E. Weitz, Ann. 410, 117 (1915).

²⁾ Vgl. A. Gutbier und E. Dürrwächter, Z. anorg. Ch. 121, 262 (1922).

b) Schweflige Säure reduziert saure Goldchloridlösungen zu Metall. In neutraler Lösung werden Sulfitkomplexe des einwertigen Goldes gebildet, die aber beim Ansäuern zerfallen unter Bildung von Metall und Sulfat.

c) Natriumhypophosphit fällt beim Kochen in schwach saurer Lösung metallisches Gold. Die Reaktion ist noch deutlich sichtbar in einer n/5000 Goldlösung.

d) Titanochlorid fällt in sauren Lösungen beim Kochen grauschwarzes Metall.

e) Zinnchlorür reduziert Goldlösungen leicht zu Metall.



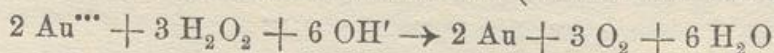
Der hierbei entstehende Niederschlag hat, je nach den Versuchsbedingungen, ein ganz verschiedenes Aussehen. Spielt sich die Reaktion in konzentrierter, stark salzsaurer Lösung ab, so besteht der Niederschlag aus reinem Gold und besitzt die charakteristische braune bis schwarzbraune Farbe des feinzerteilten Goldes. Verläuft dagegen die Reaktion in stark verdünnter, schwach saurer Lösung, so erhält man rosa- bis purpurfarbene Niederschläge (Cassius-scher Goldpurpur), die eine Adsorptionsverbindung von kolloidalem Gold und Zinnhydrat darstellen.¹⁾ In der stark verdünnten Lösung wird das nach obiger Gleichung gebildete Stannichlorid hydrolytisch in Chlorwasserstoff und kolloidales Zinnhydrat gespalten, welches letzteres mit kolloidalem Gold in Form einer Adsorptionsverbindung ausfällt.

Der ausgeflockte Goldpurpur ist in Ammoniak und ganz verdünnter Kalilauge mit roter Farbe löslich. In der Kälte sind diese Lösungen lange vollkommen klar haltbar und können sogar ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden; bei weitgehender Konzentration scheidet sich ein Teil des Purpurs flockig aus, ist aber in Ammoniak wieder löslich durch Peptisation, siehe S. 260.

Die Zinnchlorürreaktion ist sehr empfindlich; sind 3 mg Gold in 100 ccm Flüssigkeit gelöst, so tritt die Braunfärbung deutlich auf; ist weniger Gold vorhanden, so tritt nur Gelbfärbung auf.

Noch empfindlicher sind die beiden folgenden Goldproben, nach welchen $\frac{3}{10}$ mg Gold in 100 ccm Flüssigkeit gelöst noch deutlich nachgewiesen werden, wenn man 10 ccm dieser Lösung ($= \frac{3}{100}$ mg Au) zur Reaktion verwendet.

f) Wasserstoffperoxyd²⁾ in alkalischer Lösung fällt das Gold augenblicklich als feinzerteiltes Metall aus (Unterschied von Platin):



¹⁾ Zsigmondy, Ann. d. Ch. u. Ph. 301 (1898), S. 365 und A. Huber, Phys. Zeitschr., S. 47 (1924).

²⁾ Vanino und Seemann, B. B. 1899, S. 1968.

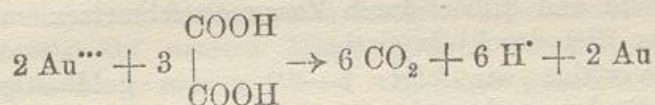
Bei auffallendem Lichte erscheint das gefällte Metall braun, bei durchgehendem Lichte aber blaugrün gefärbt.

$\frac{3}{100}$ mg Gold in 10 ccm Flüssigkeit geben noch eine rötliche Färbung mit bläulichem Schimmer.

Auch aus saurer Lösung fällt Wasserstoffperoxyd alles Gold quantitativ, nur dauert die Fällung sehr lange.¹⁾

g) Ameisensäure reduziert Goldchloridlösungen in saurer und alkalischer Lösung zu Metall.

h) Oxalsäure fällt aus Goldchloridlösungen alles Gold als braunes Pulver (Unterschied von Platin); durch ultraviolette Strahlen wird diese Reaktion beschleunigt.



i) Formaldehyd reduziert das Gold auch zu Metall, das aber nicht ausfällt, sondern als Kolloid gelöst bleibt. Je nach der Teilchengröße zeigt das Kolloid in der Durchsicht verschiedene Farben. Bei zunehmender Teilchengröße findet ein stetiger Übergang der Farbe der Lösung vom Gelb der molekular dispersen Lösung über Rot nach Violett statt. Es ist eine allgemeine Erscheinung, daß die Färbung einer Kolloidlösung bei Vergrößerung der Teilchen nach der kurzwelligen Seite des Spektrums verschoben wird. (Farbe-Dispersionsregel von Wo. Ostwald.)

k) Metallisches Zink reduziert alle Goldsalze rasch zu Metall.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Goldverbindungen geben mit Soda am Kohlensodastäbchen geschmolzen ein duktils gelbes Korn, das sich in Königswasser löst. Durch diese Reduktion zu Metall und Beobachtung des Kornes unter dem Mikroskop lassen sich die kleinsten Spuren Gold nachweisen. V. Goldschmidt²⁾ hat darauf hingewiesen, daß man von kleinen Goldkügeln die Menge mit bemerkenswerter Genauigkeit berechnen kann aus dem Durchmesser der Kügelchen, den man mit einem Okularmikrometer mißt.

Nachweis von geringen Mengen Gold in Platinlegierungen.

Man löst 0.5 g des fein ausgewalzten oder ausgehämmerten Metalls in Königswasser, verdampft im Wasserbade fast zur Trockene, versetzt mit wenig Wasser, filtriert wenn nötig, fügt Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu, hierauf einige Kubikzentimeter

¹⁾ L. Rössler, Z. f. analyt. Ch. (1910), S. 733.

²⁾ Z. anal. Ch. 16, 439, 449 (1877); ibid. 17, 142 (1878).

3%iges H_2O_2 und kocht. Da die Platinlegierungen oft kleine Mengen Kupfer enthalten, so fällt dasselbe als Hydroxyd, das beim Kochen dunkelbraun wird, neben Gold aus. In allen Fällen filtriert man den Niederschlag ab, wäscht zuerst mit Wasser, hierauf mit heißer verdünnter Salzsäure, wobei das Kupferoxyd¹⁾ in Lösung geht, während das Gold als dunkelbraunes Pulver zurückbleibt. Nun wäscht man mit Wasser aus, trocknet, verascht das Filter in der Platinspirale und schmilzt die Asche mit Soda am Kohlensodastäbchen, wobei das Gold als gelbes duktiles Korn erhalten wird.

Handelt es sich um den Nachweis von sehr kleinen Mengen Goldes, wie sie in vielen Kupfermünzen vorkommen, so extrahiert man das Gold und Silber durch Zusammenschmelzen mit Blei und entfernt das Blei durch Oxydation.

Man verfährt wie folgt: 5—10 g des goldhaltigen Kupfers (unter Umständen noch mehr) werden mit ca. 120 g reinen Bleies auf einer flachen Schale von feuerfestem Stein (Ansiedescherven) in einer Muffel bei Luftzutritt geschmolzen. Hierbei oxydiert sich das Kupfer und ein Teil des Bleies zu Oxyd, das sich mit der Kieselsäure der Schale verbindet, unter Bildung einer leicht schmelzbaren Schlacke, welche schließlich das nicht oxydierte Blei, worin das Gold und Silber gelöst sind, bedeckt. Man nennt diese Operation das „Ansieden“ der Probe. Ist dieser Punkt erreicht, so gießt man die geschmolzene Masse in die, in einem Eisenblech befindliche, halbkugelförmige Vertiefung, die man vorher mit Kreide bestrichen hat.²⁾ Sobald die Masse erkaltet ist, entschlackt man den Bleiregulus durch Hämmern auf einem Amboß und wägt ihn. Nun bringt man denselben auf eine „Kupelle“ (ein flaches Tiegelchen von Knochenasche) von demselben Gewichte wie der Regulus oder noch etwas schwerer und erhitzt wiederum bei Luftzutritt in der Muffel. Das Blei schmilzt, oxydiert sich, und das gebildete Bleioxyd schmilzt und sickert in die poröse Kupelle ein, während ein Korn von Silber und Gold auf der Kupelle zurückbleibt, das nach dem Aushämmern zu Blech mit Salpetersäure behandelt wird, wobei das Silber sich löst und das Gold, meistens als braunes Pulver, zurückbleibt. Man filtriert, trocknet und schmilzt, wie oben angegeben, am Kohlensodastäbchen. Enthält die durch Kupellation erhaltene Goldsilberlegierung auf einen Teil Gold drei Teile Silber, so bleibt bei der Scheidung mit Salpetersäure das

¹⁾ Außer Kupfer enthalten Platinlegierungen oft Eisen und Nickel. Die durch $NaOH$ entstehenden Hydroxyde dieser Metalle werden bei der Behandlung mit HCl entfernt.

²⁾ Das Bestreichen des Eisens mit Kreide verhindert, daß das ausgegossene Blei am Eisen kleben bleibt. Noch besser ist es, das Eisen mit einer äußerst dünnen Wachsschicht zu versehen.

Gold als papierdünne, zusammenhängende braune Masse zurück, die nach dem Glühen hart wird und die charakteristische gelbe Farbe annimmt. War das Verhältnis des Silbers zum Gold größer als 3:1, so ist die Trennung mittels Salpetersäure vollständig und das Gold bleibt als Pulver zurück. War aber in der Legierung weniger als 3 Silber zu 1 Gold, so ist die Trennung mit Salpetersäure unvollkommen, das behandelte Blättchen sieht alsdann meist gelb aus und enthält noch Silber. In diesem Falle setzt man noch Silber zu und kupelliert mit 1 g Blei, worauf die Scheidung vollständig wird.

Um kleine Mengen Goldes in Erzen nachzuweisen, verfährt man ähnlich.

Ist man nicht im Besitze eines Muffelofens, so muß der mühsamere Nachweis auf nassem Wege gewählt werden. Um z. B. Gold in Pyriten nachzuweisen, röstet man eine größere Menge des Erzes an der Luft, bis aller Schwefel abgebrannt ist, übergießt mit Bromwasser und läßt im Dunkeln 12 Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit filtriert man die Lösung, welche nunmehr alles Gold als Auribromid enthält, kocht, um das überschüssige Brom zu verjagen, versetzt mit Eisenvitriol und etwas Schwefelsäure, kocht nochmals und filtriert durch ein kleines Filter, das nach dem Waschen und Trocknen verascht und am Kohlensodastäbchen geschmolzen wird. Nach der soeben geschilderten Methode können weniger als 0.1 mg Au mit Sicherheit nachgewiesen werden, bei mikroanalytischer Arbeitsweise noch weniger als 0.001 mg Au. Durch mikroskopische Messung der Körner lassen sich diese winzigen Goldmengen auch noch quantitativ bestimmen.¹⁾

Fußend auf dieser Methode, ist von F. Haber und Jaenicke²⁾ eine Mikrobestimmung von Gold in Wasser beschrieben worden. Das Gold wird zunächst durch eine Bleisulfidfällung niedergerissen und so gesammelt. Hierauf wird der erhaltene Niederschlag auf einer Mikrokupelle in der Gebläseflamme kupelliert. Nach dem Rundschmelzen des erhaltenen Goldkornes in einer Boraxperle wird dasselbe unter dem Mikroskop ausgemessen. Für Einzelheiten der Arbeitsweise muß auf das Original verwiesen werden.

Über die wichtige Bestimmung von Spuren Gold in Quecksilber hat Haber³⁾ eingehende Untersuchungen ausgeführt.

Platin Pt. At.-Gew. = 195.2

Ordnungszahl 78; Dichte. 21,44; Atomvolumen 9,12; Schmelzpunkt 1764°; Wertigkeit: 2, (3), 4, (6); Normalpotential $\text{Pt}/\text{PtCl}_6'' = \text{ca. } 0,3 \text{ Volt.}$

¹⁾ Vgl. V. Goldschmidt l. c.

²⁾ Z. anorg. Ch. 147, 156 (1925). Vgl. hiezu auch H. Koch, Dissert. E. T. H. Zürich (1918).

³⁾ Verh. Naturwissenschaften 14, 410 (1926).