108. Zwei Verbindungen des Harnstoffs mit Goldchlorid;

von *W. Heintz*.

(Eingelaufen den 1. April 1880.)

Seit es mir *) gelungen war, eine gut krystallisirende Verbindung des Harnstoffs mit Platinchlorid darzustellen, zweifelte ich nicht mehr, dafs auch eine Goldchloridverbindung desselben existiren werde. Den Anstofs dazu, die vermuthete Verbindung darzustellen, gab die Arbeit von F. Lossen **), dem es gelungen ist nachzuweisen, dafs bei der Oxydation des Eiweifs durch übermangansaures Kali nicht Harnstoff, sondern das ihm so nahe stehende Guanidin entsteht, dessen Goldchloridverbindung so äufserst leicht darstellbar und für das Guanidin so charakteristisch ist.

Es hat sich bei den Versuchen ergeben, dafs der Harnstoff sogar zwei Verbindungen mit Goldchlorid bildet, die alle beide in Wasser so leicht löslich sind, dafs sie mit der Guanidinalgoldverbindung nicht verwechselt werden können, die sich aber von dem Goldchlorid selbst dadurch unterscheiden, dafs sie in mit Feuchtigkeit nicht gesättigter Luft nicht zerfliessen.

Zu der Auffindung der zwei Verbindungen hat mich der Zufall geführt. Ich hatte nämlich Goldchlorid und Harnstoff in den Verhältnissen abgewogen, wie sie den Formeln $\text{AuCl}_4\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ entsprechen. Es stellte sich später aber heraus, dafs das angewendete Goldchlorid nicht ganz aus dieser

*) Diese Annalen **196**, 91.**) Daselbst **201**, 369.

Verbindung bestand, dafs es vielmehr theils weniger Wasser, theils aber auch weniger Salzsäure enthielt. In Folge dessen waren aus der Lösung der in jenem Verhältnifs abgewogenen Substanzen gelbe nadelförmige Krystalle abgeschieden worden, die kräftig abgesogen und noch einmal in gleicher Weise umkrystallisirt bei 95° bis 98° nur sehr wenig an Gewicht verloren und beim Glühen 42,97 pC. Gold hinterliessen.

Bei einer zweiten Darstellung, die unter Anwendung gröfserer Mengen von Materialien sonst in ganz gleicher Weise geschah, wurde eine Substanz von ganz gleicher Beschaffenheit erhalten, in der 42,98 pC. Gold gefunden wurden.

Die Uebereinstimmung dieser Resultate lud zu weiterer analytischer Untersuchung ein.

Bei zwei Stickstoffbestimmungen (nach Will und Varrentrapp) ergab sich ein Gehalt von 11,51 und 11,31 pC. Stickstoff.

Während die gefundene Goldmenge äufserst annähernd der entspricht, welche ein Körper von der Zusammensetzung $\text{AuCl}_4\text{H} + 2(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})$ liefern mufs, ist die gefundene Stickstoffmenge merklich zu gering. Jene Formel verlangt 42,79 pC. Gold und 12,18 pC. Stickstoff.

Die Erklärung hierfür ergab sich durch die Untersuchung der Krystalle, welche beim weiteren Verdunsten der Mutterlaugen erhalten wurden, die von den analysirten Krystallen abgesogen waren. Die bei der dritten Krystallbildung erhaltenen, zweimal umkrystallisirten Krystalle bildeten nicht so feine gelbe Krystallnadeln, wie jene, sondern etwas dickere, immerhin noch nadelförmige, dunkler orange erscheinende, nicht so leicht vollständig trocken werdende Krystalle, in welchen ein bedeutend höherer Gehalt an Gold nachgewiesen wurde und die auch bei 95 bis 98° C. sehr merklich an Gewicht verloren.

266 *Heintz, zwei Verbindungen des Harnstoffs*

0,2875 g der lufttrocknen Substanz hinterliessen nämlich beim Glühen 0,1341 Gold.

0,2871 g verloren bei 95 bis 98° C. 0,0133 Wasser und hinterliessen 0,133 Gold.

Die Wassermenge stimmt ziemlich genau mit der überein, welche eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{AuCl}_4\text{H} + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ enthalten mufs. Die Goldmenge ist dazu etwas zu klein.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	4,31	4,63
Gold in der wasserhaltigen Substanz	47,09	46,60
Gold in der wasserfreien Substanz	49,21	48,58.

Nach diesen Resultaten dürfte es kaum zweifelhaft sein, dafs sich bei dem Versuch, die Goldharnstoffverbindung darzustellen, ein Gemisch zweier Verbindungen gebildet hatte, welche wegen ihrer grofsen Löslichkeit in Wasser nicht ganz von einander getrennt werden konnten. Die gefundenen Resultate lassen sich leicht durch die Annahme erklären, dafs die zuerst krystallisirte Verbindung im wesentlichen aus der aus einem Molecul Goldchlorid-Chlorwasserstoff und zwei Moleculen Harnstoff zusammengesetzten Verbindung bestand, der eine geringe Menge des Körpers $\text{AuCl}_4\text{H} + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ beigemengt war, während in der später auskrystallisirten Substanz das Verhältnifs der Mischung das umgekehrte war.

Um nun zunächst letztere Substanz im reinen Zustande darzustellen, löste ich die sämtlichen dunkler gefärbten Krystalle in sehr wenig Salzsäure bei gelinder Wärme auf und überliefs die Lösung der Verdunstung über Schwefelsäure im Vacuum. Die nun scharf abgesogenen und abgepressten Krystalle stellten die reine Verbindung von der Formel $\text{AuCl}_4\text{H}_5\text{CN}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ dar.

Offenbar hatte die Salzsäure sich des noch in geringem Ueberschufs vorhandenen Harnstoffs bemächtigt; $\text{AuCl}_4\text{H} + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ war herauskrystallisirt.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgendes :

1) *Bestimmung des Wassergehaltes.*

- I. 0,2754 g der nicht zerriebenen Krystalle verloren bei 95 bis 98° C. 0,0154 Wasser.
 II. 0,2479 g der so lange an der Luft zerriebenen Krystalle, bis die anfangs noch sehr feucht erscheinende Masse möglichst staubtrocken geworden war, verloren bei 95 bis 98° C. 0,0114 Wasser.
 III. 0,2327 g ebenso behandelt verloren bei 95 bis 98° C. 0,0101 an Gewicht.
 IV. 0,2564 g verloren bei 95 bis 98° C. 0,0118 Wasser.

2) *Analyse der wasserfreien Substanz.*

- I. 0,2334 g gaben nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,2576 Platinsalmiak und 0,1139 Platin.
 II. 0,338 g gaben 0,0408 Kohlensäure und 0,0472 Wasser.
 III. 0,2600 g hinterliessen geglüht 0,1275 Gold.
 IV. 0,2365 g hinterliessen geglüht 0,1164 Gold.
 V. 0,2226 g hinterliessen geglüht 0,1098 Gold.

Die wasserfreie Substanz enthält demnach :

	Berechnet für $\text{CH}_5\text{N}_2\text{O}\text{AuCl}_4$	Gefunden					Mittel
		I.	II.	III.	IV.	V.	
Kohlenstoff	3,0	—	3,29	—	—	—	3,29
Wasserstoff	1,3	—	1,55	—	—	—	1,55
Stickstoff	7,0	6,96	—	—	—	—	6,96
Sauerstoff	4,0	—	—	—	—	—	—
Gold	49,2	—	—	49,04	49,22	49,32	49,19
Chlor	35,5	—	—	—	—	—	—
	100,0.						

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung sind um einige zehntel Procent zu hoch ausgefallen. Es dürfte dies darin seinen Grund haben, daß beim Einschieben des Schiffchens das Verbrennungsrohr eines zufälligen Umstandes willen etwas länger als zweckmässig geöffnet bleiben mußte.

Die gefundene Wassermenge beträgt im Mittel der Versuche II., III., IV. 4,48 pC. Die Rechnung nach der Formel $\text{AuCl}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 4,31 pC.

Das Harnstoffgoldchlorid krystallisirt in orangerothern prismatischen oder nadelförmigen Krystallen, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Dennoch sind die Krystalle luftbeständig, d. h. sie verwittern weder, noch auch zerfließen sie in der Luft. Werden sie erhitzt, so schmelzen sie zunächst unter Wasserabgabe zu einer orangerothern Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen geräth diese Flüssigkeit ins Kochen, weißer Nebel bilden sich und es setzt sich ein weißes, zumeist aus Salmiak bestehendes Sublimat ab.

Die Verbindung von der Zusammensetzung $\text{AuCl}_4\text{H} + 2(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})$ habe ich aus der eben beschriebenen dadurch erhalten, daß ich auf 7 Th. der letzteren in möglichst trockenem Zustande einen Theil Harnstoff abwog und diese Mengen in

sehr wenig Wasser warm löste. Beim Erkalten der klar filtrirten Lösung bildeten sich die hellgelben feinen Nadeln, welche möglichst scharf abgesogen, zuletzt schnell zwischen Papier abgepresst wurden.

Bei der Analyse ergab diese Substanz, welche bei 95 bis 98° gar nicht an Gewicht abnahm, folgende Zahlen :

- I. 0,2580 g hinterliessen geglüht 0,1081 Gold.
 II. 0,3441 g gaben 0,0678 Kohlensäure und 0,0658 Wasser.
 III. 0,3010 g gaben 0,2481 Platin.

	Berechnet für $C_3H_6N_4O_2AuCl_4$	Gefunden
Kohlenstoff	5,22	5,37
Wasserstoff	1,96	2,12
Stickstoff	12,18	11,69
Sauerstoff	6,96	—
Gold	42,79	42,73
Chlor	30,89	—
	100,00.	

Die Substanz, welche zu vorstehenden Analysen gedient hatte, ist luftbeständig, gelb, in feinen Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt etwas über 100° zu einer orangerothten Flüssigkeit, ohne Blasen zu werfen. Beim Erkalten erstarrt sie dann zu einer nadelig krystallinischen, gelben, etwas ins bräunliche ziehenden Masse. Wird sie stärker erhitzt so geräth sie ins Kochen, färbt sich dunkler und es sublimirt ein weißer Körper, welcher im wesentlichen aus Salmiak besteht.

In warmem Wasser ist sie äußerst leicht löslich. Die concentrirte Lösung erstarrt aber beim Erkalten zu einer halb festen, aus durch einander gewirrten Nadeln bestehenden Masse.

In einer großen Menge absoluten Aethers ist dieser Körper mit gelber Farbe ganz löslich. Wird er mit einer zu seiner Lösung zu geringen Menge Aether gekocht, so sammelt sich der ungelöste Theil als schwere orangerothe Flüssigkeit am Boden des Gefäßes an. Beim freiwilligen Verdunsten der Aetherlösung bilden sich die langen gelben Nadeln der Verbindung wieder.

Alkohol löst die Verbindung sehr leicht zu einer orange-farbigten Flüssigkeit auf und beim freiwilligen Verdunsten scheidet sie sich in feinen nadelförmigen Krystallen wieder aus.

Wie die Constitution dieses Körpers aufzufassen sei, darüber dürfte wohl kaum ein Zweifel obwalten. So wie die erst beschriebene Verbindung in wasserfreiem Zustande, wenn sie in Wasser gelöst wird, ein Molecul Krystallwasser aufzunehmen im Stande ist, so auch ein Molecul Harnstoff. Der Harnstoff ist sogar im Stande, das Krystallwasser aus der wasserhaltigen Verbindung auszuscheiden.

Halle, den 25. März 1880.