Über die Stickstoffverbindungen des Goldes;

von *Ernst Weitz*.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg.]

Einleitung.

Die Einwirkung von Ammoniak auf eine Lösung von Goldchloridchlorwasserstoffsäure, AuCl_4H , verläuft ähnlich wie die auf Quecksilbersalze: Wie man hier sofort stickstoffhaltige Produkte — Präzipitat oder Salze der Millonschen Base — erhält, so entstehen dort amorphe Niederschläge, welche Gold und Stickstoff, sowie wechselnde Mengen von Chlor enthalten. Das wesentliche und einzige charakteristische Merkmal dieser, je nach den Bedingungen gelb bis bräunlich gefärbten Verbindungen, das schon sehr früh die Aufmerksamkeit auf sie gelenkt hat¹⁾, ist ihre ziemlich stark ausgeprägte Explosivität; daher ihre allgemeine Bezeichnung „*Knallgold*“.

Die Neigung zur Bildung solcher explosiven Gold-Ammoniakverbindungen, in denen übrigens der Stickstoff, genau wie bei den analog entstehenden Quecksilberverbindungen, auffallend fest haftet, ist sehr groß, denn man erhält dieselben nicht nur durch Behandlung der Salze oder Oxyde (bzw. Hydroxyde) des Goldes mit *freiem* Ammoniak oder Ammoncarbonat, sondern auch durch Einwirkung von *Ammonsalzen* starker Säuren auf Goldhydroxyd, unter Freisetzen der an das Ammoniak gebundenen Säure.²⁾

Mit der eingehenderen (qualitativen) Untersuchung des Knallgolds haben sich u. a. Lavoisier, Scheele, Ber-

¹⁾ Bereits in den Schriften des Alchimisten Basilius Valentinus ist das *Knallgold* erwähnt.

²⁾ Ebenso bilden sich auch „Salze der Millonschen Base“ aus Quecksilberoxyd und Ammonsalzen.

zelius und besonders Bergmann¹⁾ vor etwa 100 Jahren beschäftigt.

Die erste quantitative Untersuchung (an getrockneten Substanzen) hat Dumas²⁾ im Jahre 1840 ausgeführt: für das aus Goldchlorid mit Ammoniak entstehende, chlorhaltige Knallgold stellt er die Formel $4(\text{AuN} + \text{NH}_3) + 2(\text{AuCl} + 2\text{NH}_3) + 9\text{H}_2\text{O}$ auf, für ein anderes, aus Goldhydroxyd mit Ammoniak entstehendes, die wesentlich einfachere Formel $2(\text{AuN} \cdot \text{NH}_3) + 3\text{H}_2\text{O}$.

Im Jahre 1886 hat dann Raschig³⁾ eine Reihe von neuen Gold-Stickstoffpräparaten dargestellt, besonders aber auch die alten, von Dumas studierten Körper neu untersucht. Wegen der Explosivität getrockneter Produkte hat er allerdings meist die feuchten Präparate analysiert, so daß nur das Atomverhältnis von Gold, Stickstoff und event. Chlor festgestellt wurde. Für den Körper aus Goldhydroxyd und Ammoniak gibt Raschig ebenfalls das Verhältnis $\text{Au:N} = 1:2$ an und formuliert ihn — ohne Rücksicht auf die absolute Zusammensetzung — als *Goldamidin* $\text{Au}(:\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$. Ein anderes, als einheitlich angesprochenes Produkt erhält Raschig durch Einwirkung von ungenügenden Mengen Ammoniak auf Goldchloridlösung: auf Grund des ungefähren Atomverhältnisses $\text{Au:N:Cl} = 1:1:1$ (gef. 0,91:1:0,99 und 0,88:1:1,04) wird ihm die Zusammensetzung und Konstitution eines *Goldimidchlorids* $\text{Au}(:\text{NH}) \cdot \text{Cl}$ gegeben. Das gewöhnliche, aus Goldchlorid mit überschüssigem Ammoniak entstehende chlorhaltige Knallgold nun, das je nach der Darstellung wechselnde Mengen von Chlor enthält, faßt Raschig im Gegensatz zu Dumas (vgl. oben) auf als ein *Gemisch* von Goldamidin und von Goldimidchlorid, was mit seinen Analysendaten auch im Einklange steht.⁴⁾

Nach Raschigs Ansicht erklären die in dem Imid-

¹⁾ Vgl. Gmelin-Kraut, 7. Aufl. Bd. V, 2, S. 264ff.

²⁾ Ann. chim. phys. [2] 44, 167ff. (1840).

³⁾ Diese Annalen 235, 341ff. (1886).

⁴⁾ a. a. O.

chlorid und dem Amidin vorkommenden Au-N-Bindungen sowohl die Explosivität des Knallgolds als auch die große Haftfestigkeit des Stickstoffs, während die von den älteren Autoren mit Vorliebe erwogene Formulierung als Goldhydroxyd + Ammoniak in beiden Fällen versagen soll.¹⁾ Die neuen Formeln sind denn auch allgemein angenommen worden²⁾, und die Frage nach der Konstitution des Knallgolds war damit erledigt. Dennoch mutet es fast merkwürdig an, daß in den letzten Jahrzehnten, in denen im Zusammenhang mit der Aufstellung der Koordinationslehre so überaus viele Metall-Ammoniakverbindungen studiert worden sind, das Knallgold und seine event. Beziehungen zu anderen Gold-Ammoniakverbindungen nie Gegenstand der Untersuchung gewesen ist.³⁾ Diese Lücke auszufüllen und daran anschließend die alten Untersuchungen über Zusammensetzung und Konstitution des Knallgolds nachzuprüfen, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Inhaltsübersicht.

Zur bequemer Orientierung sei eine kurze Zusammenstellung des Inhaltes der einzelnen Abschnitte des theoret. Teils vorangeschickt.

1. Das aus Goldchlorid durch überschüssiges Ammoniak gefällte *Chlorid-Knallgold* ist ein *Gemisch* von zwei

¹⁾ Das von Dumas angenommene einwertige Gold (vgl. die Formel) verdankt z. T. seine Entstehung einer nachträglichen Reduktion des Aurigoldes, hauptsächlich aber ist seine Aufnahme in die Knallgoldformel wohl dem Bedürfnis entsprungen, eine Erklärung für das Ausreten einer unlöslichen Chlorverbindung zu geben.

²⁾ Vgl. Gmelin-Kraut, a. a. O., und besonders Abeggs Handbuch II, 1, 822.

³⁾ Auf eine kurze experimentelle Arbeit von J. Jacobsen [Compt. rend. 146, 1214 (1908)], in der zwei neue Arten von Knallgold beschrieben werden, wird im Kapitel III D des exper. Teils noch zurückgekommen. — Vereinzelt beschriebene Ammoniak-Additionsprodukte von Salzen, besonders des einwertigen Golds (vgl. Handbücher), gehören nicht hierher.

Körpern, denen nach dem Trocknen die Zusammensetzung $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, *Sesquiamminaurioxyd*, und $\text{Cl}(\text{NH}_2)\text{Au} \cdot \text{NH} \cdot \text{Au}(\text{NH}_2)\text{Cl}$, *Diamido-imido-diaurichlorid*, zukommt.

Aus stark salmiakhaltiger Lösung hingegen entsteht das einheitliche, nicht explosive *Diamidogoldchlorid* $(\text{NH}_2)_2\text{AuCl}$.

2. Durch Behandlung mit wäßrigem Ammoniak wird dem Chlorid-Knallgold und dem Diamidogoldchlorid Halogen entzogen unter Ausbildung bestimmter, näher untersuchter *Gleichgewichtszustände*; es entsteht schließlich das einheitliche *Sesquiamminaurihydroxyd* $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$, das beim scharfen Trocknen in das *Sesquiamminaurioxyd* $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ übergeht. 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, unter Reduktion zu einwertigem Gold, das ebenfalls explosive *Diammin-triaurooxyd* $\frac{2}{3}\text{Au}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$.

3. Die Einwirkung von Ammoniak auf Goldchloridlösung führt bei Gegenwart von viel Ammoniumnitrat zu dem *Tetramminaurinitrat* $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$, aus dem sich die Salze der anderen Sauerstoffsäuren erhalten lassen. Von dem Nitrat leiten sich *Doppelnitrate* $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{NO}_3\text{Me}$ ab. Die Salzbildung mit zweiwertigen Säuren hat merkwürdige Komplikationen ergeben. Das Ammoniak ist in den Tetramminauriverbindungen sehr fest gebunden. Bei ihrer gewaltsamen Zersetzung entstehen nitrat-, sulfat- usw. -haltige Analoga des Chlorid-Knallgolds; das *Nitrat-Knallgold* z. B. ist ein Gemisch von Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ und dem Diamido-imido-diaurinitrat $(\text{NO}_3)(\text{NH}_2)\text{Au} \cdot \text{NH} \cdot \text{Au}(\text{NH}_2)(\text{NO}_3)$. Die Tetramminaurisalze der Halogenwasserstoffsäuren (außer Flußsäure) und ihrer Verwandten sind — wenigstens in Lösung — nicht existenzfähig, sondern zerfallen vollständig unter Bildung von halogenhaltigem Knallgold, d. h. Gemischen von Sesquiamminaurihydroxyd und Diamidoimidodiauriverbindung.

Dieser Zerfall wird erklärt durch die *Atomaffinität* des Goldes zu Halogen u. a. m., und im Anschluß daran wird auf den Begriff der Atomaffinität und deren Bedeutung für die Existenz der Komplexverbindungen etwas näher eingegangen.

4. Die *Konstitutionsformeln* der beschriebenen Verbindungen werden genauer diskutiert, und

5. es wird versucht, die Auffassung von der Konstitution der explosiven Gold-Stickstoffverbindungen zum Teil auf die *explosiven Stickstoffverbindungen der anderen Edelmetalle und des Quecksilbers* zu übertragen.

In dem folgenden Schema sind nur die wichtigsten Umsetzungen angeführt.

Theoretischer Teil.

I. Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid.

Das Chlorid-Knallgold.

Das aus Goldchlorid mit Ammoniak gefällte Knallgold gibt beim Auswaschen mit Ammoniak oder Wasser langsam, aber ständig Chlor ab, ohne daß — in absehbarer Zeit — ein bestimmter Endpunkt erreicht wird. Die von den älteren Autoren analysierten „ausgewaschenen“ Präparate waren also in Wirklichkeit bis zu einem willkürlichen Grade zersetzt.

Um daher die unveränderten, ersten Einwirkungsprodukte kennen zu lernen, wurde eine Goldlösung mit Ammoniak in bestimmten molekularen Verhältnissen versetzt und sodann aus der Zusammensetzung der überstehenden Lösung auf die relative Zusammensetzung des Niederschlags geschlossen. Das Verfahren ist, zum mindesten für die erste Orientierung, einwandfrei, denn das Knallgold ist zwar locker, jedoch durchaus nicht voluminös, reißt also nicht viel von den gelösten Stoffen mit.

Bereits die ersten Tropfen Ammoniak geben in dem Goldchlorid¹⁾ AuCl_4H einen bleibenden Niederschlag²⁾; zur vollständigen Fällung des Goldes sind 4 Mol. Ammoniak erforderlich. Der Niederschlag hat dann ungefähr die Zusammensetzung $\text{Au:N:Cl} = 1:1:1$, dürfte also etwa dem Raschigschen Imidchlorid Cl—Au=NH entsprechen. Mit 5 Mol. Ammoniak erhält man ein Knallgold, das weniger Chlor enthält, hingegen Gold und Stickstoff im Verhältnis 1:1,5. Steigert man die Ammoniakmenge noch weiter, so *bleibt das Verhältnis* $\text{Au:N} =$

¹⁾ Wenn nicht besonders bemerkt, ist im folgenden unter Goldchlorid immer AuCl_4H verstanden.

²⁾ Nur in ganz verdünnter Lösung entsteht zunächst $\text{AuCl}_4(\text{NH}_4)$, vgl. exp. Teil.

1:1,5 *bestehen*, nur der Chlorgehalt nimmt kontinuierlich ab, wie die Tabelle zeigt.

Angewandt Mol. NH_3 auf 1 Au	Im Niederschlag			Reaktion der Lösung
	Au	N	Cl	
4	1,00	1,16	1,12	neutral
4	1,00	0,99	1,07	„
5	1,00	1,49	0,64	fast neutral
6	1,00	1,47	0,59	alkalisch
8	1,00	1,51	0,52	„
8	1,00	1,49	0,47	„

Diese Resultate lassen sich am einfachsten so deuten: das durch überschüssiges — 5 und mehr Mol. — Ammoniak aus Goldchlorid gefällte Knallgold ist, wie auch Raschig annimmt, ein *wechselndes Gemisch* von zwei Körpern. Beide Bestandteile haben aber den *gleichen Stickstoffgehalt* $\text{Au:N} = 1:1,5$; der eine enthält außerdem noch Chlor.

Der chlorfreie Anteil hat sich, wie weiter unten gezeigt wird, auf umständliche Weise auch rein darstellen lassen. Er besitzt die Zusammensetzung $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$, *Sesquiamminaurihydroxyd*, bzw. in scharf getrocknetem Zustande $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, *Sesquiamminaurioxyd*. Für den chlorhaltigen Anteil (in scharf getrocknetem Zustande) ergibt sich dann, als Differenz von der Bruttozusammensetzung des Gemisches (vgl. exper. Teil), die Formel $\text{Cl}(\text{NH}_2)\text{Au} \cdot \text{NH} \cdot \text{Au}(\text{NH}_2)\text{Cl}$, *Diamidoimidodiaurichlorid*. Das „*Chlorid-Knallgold*“ ist also ein Gemisch von Sesquiamminauri(hydr)oxyd und Diamidoimidodiaurichlorid.

Ähnliche Gemische mit dem gleichen Stickstoffgehalt ($\text{Au:N} = 1:1,5$), in denen statt des Chlors andere Säurereste, wie Br, NO_3 , $\frac{1}{2}\text{SO}_4$ usw. stehn, sind später auf anderem Wege erhalten worden. Es wird für sie der *Sammelname Knallgold* beibehalten, und die einzelnen Produkte als Bromid-, Nitrat- usw. -Knallgold unterschieden.

Setzt man dem Goldchlorid vor der Fällung Salmiak zu, so erhält man zunächst gleichfalls Gemische, welche jedoch mit steigendem Salmiakzusatz immer chlorhaltiger und allmählich auch stickstoffreicher werden und weniger explosiv sind. Arbeitet man schließlich in vollständig mit Salmiak gesättigten Lösungen und mit ganz konz. Ammoniak, so fällt ein einheitlicher Körper, das

Diamidogoldchlorid, $(\text{NH}_2)_2\text{AuCl}$.

Es bildet ein dichtes, lebhaft gelbrotes Pulver¹⁾ und wurde zur Analyse nicht gewaschen, weil dabei schon Zersetzung eintrat, sondern nur durch schnelles und scharfes Abpressen isoliert. Die Bestimmung an vier verschiedenen — lufttrockenen — Präparaten ergab die Atomverhältnisse:

Au	Cl	N
1,00	2,18	1,17
1,00	2,19	1,19
1,00	2,14	1,16
1,00	2,15	1,13

Aus diesen Werten folgt zunächst die Einheitlichkeit der Verbindung und ihre relative Zusammensetzung $\text{Au:N:Cl} = 1:2:1$; der — jedesmal gleich große — Überschuß von Chlor und Stickstoff über die ganzen Zahlen 1 und 2 rührt von etwas anhaftendem Salmiak her, wie es durch die Art der Isolierung bedingt ist.

Nach dem scharfen Trocknen ist das Produkt sauerstofffrei und hat (nach Abzug des Salmiakgehaltes) die absolute Zusammensetzung eines Diamidogoldchlorids $\text{Au}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$. In lufttrocknem Zustande enthält es 1 Mol. Wasser und kann — auf Grund späterer Erörterungen — als Komplexverbindung $\text{AuOCl}(\text{NH}_3)_2$ aufgefaßt werden.

Das Diamidogoldchlorid kann, seinem höheren Stickstoffgehalt (2:1 anstatt 1,5:1) entsprechend, *kein* Bestandteil des Knallgolds sein, es unterscheidet sich von diesem

¹⁾ Auch die oben erwähnten, aus weniger konz. Lösung gefällten Produkte haben ähnliches Aussehen.

auch dadurch, daß es *nicht explosiv* ist. Beim Erhitzen verpufft es nur schwach. Wäscht man es aber mit Wasser aus, so verliert es nicht nur den ihm anhaftenden Salmiak, sondern zersetzt sich schon etwas weiter und wird schwach explosiv (vgl. experim. Teil).

II. Einwirkung von Ammoniak auf die chlorhaltigen Gold-Stickstoffverbindungen.

Sesquiamminaurioxyd, $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Der Weg¹⁾, zu einer einheitlichen chlorfreien Gold-Stickstoffverbindung zu gelangen, war vorgezeichnet durch die alten Beobachtungen beim „Auswaschen“ des (chlorhaltigen) Knallgoldes mit Wasser oder Ammoniak. Nach Berzelius²⁾ soll es dabei gelingen, schließlich ein chlorfreies Produkt zu erhalten, was den späteren Autoren auf diesem Wege nie mehr glücken wollte. Tatsächlich nun gibt jedes Chlorid-Knallgold bei der Behandlung mit verdünntem Ammoniak (bis auf weiteres immer 1-normal) unter allen Umständen Chlor ab; nachdem aber die Lösung einen bestimmten Chlorgehalt angenommen hat, kommt (nach etwa 1—2 Tagen) die *Reaktion zum Stillstand*. Erst wenn jetzt die alte chlorhaltige Flüssigkeit durch neue chlorfreie ersetzt wird, wird wieder Chlor abgegeben und so fort. Wenn schließlich — nach vielen Operationen — kein Chlor mehr abgegeben wird, dann ist auch der — im Aussehen übrigens unveränderte — Niederschlag wirklich chlorfrei.

Das neue Produkt ist recht explosiv³⁾; in frisch lufttrocknem Zustande verknallt es zwar noch nicht durch bloße Reibung, ist also noch relativ harmlos, nach dem scharfen Trocknen (bei 105—110° oder im Vakuum über

¹⁾ Das scheinbar einfachste Verfahren, Einwirkung von Ammoniak auf Goldhydroxyd, erwies sich als ungeeignet (s. unten).

²⁾ Zitiert nach Raschig, diese Annalen 235, 362 (1886).

³⁾ Die Beobachtung, daß chlorärmeres Knallgold heftiger explodiert als das chlorreichere, ist alt.

P_2O_5) hingegen explodiert es schon beim schwachen Reiben oder Druck mit einem Spatel sehr heftig. Durch Beimischen von geeigneten festen Substanzen als Verdünnungsmittel (s. experim. Teil) ließ sich jedoch auch die Handhabung (besonders die Analyse) solcher Präparate gefahrlos gestalten.

Die Verbindung hat in scharf getrocknetem Zustande die Zusammensetzung und, wie später auseinandergesetzt wird, auch die Konstitution $Au_2O_3 \cdot 3NH_3$, *Sesquiamminaurioxyd*. Die nur lufttrocknen Präparate enthalten in der Regel 3 Mol. Wasser mehr und sind entsprechend als *Sesquiamminaurihydroxyd*, $2Au(OH)_3 \cdot 3NH_3$, aufzufassen.

Diammin-triauro-oxyd, $\frac{3}{2}Au_2O \cdot 2NH_3$.

Durch energischeres Trocknen, etwa bei höherer Temperatur, läßt sich aus dem Körper $Au_2O_3 \cdot 3NH_3$ kein wasserärmeres Produkt, etwa gar das wasserfreie Imid $Au_2(NH)_3$ darstellen, sondern schon bei $115-120^\circ$ tritt unter teilweiser Oxydation des stickstoffhaltigen Teils (Bildung von Wasser und Stickstoff) Reduktion zu einwertigem Gold¹⁾ ein; die neue, sehr explosive, schwarze Auroverbindung hat die Zusammensetzung $\frac{3}{2}Au_2O \cdot 2NH_3$, ist also Diammintriaurooxyd oder ein Isomeres).

Erhitzt man dies Produkt noch höher, so geht allmählich immer mehr Stickstoff, zum Teil als Ammoniak, fort, und die dunkel gefärbten Produkte enthalten metallisches Gold, das schließlich allein übrig bleibt, wie schon vor langer Zeit Bergmann gefunden hat.

Gleichgewicht bei der Chlorabgabe.

Außer diesem präparativen Erfolg versprach aber das systematische Studium der Chlorabgabe des Knallgolds noch ein weiteres Resultat. Nach den Unter-

¹⁾ Die Wertigkeit (Oxydationsstufe) ergibt sich aus dem Verhalten gegen warme verdünnte Salzsäure; die sämtlichen Auri-Stickstoffverbindungen lösen sich darin glatt auf zu Aurichlorid $AuCl_4H$, die Auroverbindungen hingegen zerfallen in Aurichlorid + metallisches Gold: $3AuCl \rightarrow AuCl_3 + 2Au$.

suchungen von Kohlschütter und seinen Mitarbeitern¹⁾ und von Strömholm²⁾ existiert zwischen schmelzbarem Präzipitat, unschmelzbarem Präzipitat und dem Chlorid der Millonschen Base die folgende Reihe von umkehrbaren Reaktionen:

Durch Anwendung der Phasenregel hatten sich die Existenzgebiete der einheitlichen Verbindungen bestimmen und außerdem feststellen lassen, daß nur die genannten drei Produkte bei der Reaktion auftreten.

Beim Gold bestand allerdings von vornherein der Unterschied, daß es sich hier nur um Abgabe von Chlor (-Ion) anstatt von Chlorammon handelte. Die nächstliegende Annahme war die, daß sich die Reaktion abspielt:

Da die in Frage kommenden Goldverbindungen unlöslich sind und das Ammoniak in großem Überschuß war, seine Konzentration (wie auch die von Hydroxyd) also konstant, so blieb als einzige Variable die Chlorkonzentration der Lösung. Es mußte demnach eine konstante „Zersetzungskonzentration“ des Chlors bestehen, solange zwei Bodenkörper da waren; war hingegen der Bodenkörper einheitlich, so mußte in dem betreffenden Existenzgebiet die Konzentration des Chlors sich umgekehrt proportional der Verdünnung halten.

Das Ergebnis der mit einem großen Aufwand von Zeit und Arbeit ausgeführten Versuche war, daß in dem ganzen untersuchten Gebiet keiner dieser beiden Zustände eintrat; *die Chlorkonzentration sank ständig, aber langsamer als der Verdünnung entsprach.*

¹⁾ Vgl. die Dissertationen von A. Plenkers, Straßburg 1906, und von E. Belenky, Bern 1911.

²⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 57, 72 (1908).

³⁾ Etwaige Beteiligung von Wassermolekülen ist in der Gleichung vernachlässigt.

Eine übersichtliche Anordnung der erhaltenen quantitativen Daten ergibt sich, wenn man in einem Koordinatensystem die Chlorkonzentration der Lösung als Abszisse, den Chlorgehalt (Atome Chlor pro 1 Atom Gold) des damit im Gleichgewicht befindlichen Knallgolds als zugehörige Ordinate aufträgt. Die einer einzelnen Versuchsreihe entsprechenden Punkte liegen durchweg auf einer gut ausgebildeten Kurve. Konstruiert man diese Kurven für die verschiedenen Versuchsreihen, so decken sie sich vorzüglich (vgl. die Figur)¹⁾, d. h.: *Der Chlorgehalt des Knallgolds ist bestimmt durch den Chlorgehalt der damit im Gleichgewicht befindlichen Lösung.*

Die Kurve läßt sich anscheinend nicht durch einen einfachen mathematischen Ausdruck wiedergeben; und selbst der anfängliche, nahezu parabolische Verlauf²⁾ ist chemisch nicht zu deuten.

¹⁾ Die gleichartig gezeichneten Punkte entsprechen jedesmal einer Versuchsreihe, die Punkte $\odot$ stammen von einzelnen Versuchen. Von den abweichenden Werten ... wird noch die Rede sein.

²⁾ Entsprechend der Gleichung $\frac{\text{Konz. d. Lösung}}{(\text{Gehalt d. Niederschl.})^2} = \text{Konst.}$

Man könnte vielleicht versucht sein, in der Kurve eine sogenannte „Absorptionskurve“ zu sehen. Eine bloße „mechanische“ Absorption von *Chlorammonium* ist jedoch sicher ausgeschlossen, da der Stickstoffgehalt des Niederschlags immer derselbe ist. Auch andere, später anzuführende Tatsachen sprechen gegen eine solche Auffassung.

Sehr unerwartet war hingegen eine weitere Feststellung: Gemäß der allgemein üblichen kinetischen Auffassung des Gleichgewichtszustandes mußte ein chlorarmes Knallgold oder das Sesquiamminaurihydroxyd selber auch *umgekehrt* durch Einwirkung von Chlorammonium in verdünnt ammoniakalischer Lösung — worin alle diese Versuche angestellt sind — wieder Chlor aufnehmen bis zu dem durch die Kurve bestimmten Wert. Das war aber nicht der Fall, die Chloraufnahme war in absehbarer Zeit sehr gering, weit entfernt von der erwarteten.

Dieser negative Befund spricht aber nicht unbedingt gegen die Annahme eines Gleichgewichtszustandes, denn man kennt ähnliche Fälle bei sehr gut definierten, anerkannten Gleichgewichten, gerade auch heterogenen.¹⁾ Da außerdem an dem Bestehen des charakteristischen *Endzustands* nicht gezweifelt werden kann, eine andere „Erklärung“ aber nicht möglich ist, so soll die Bezeichnung *Gleichgewicht* beibehalten werden.

Schließlich kann man sich ja damit helfen, daß man die Erscheinungen in das Gebiet der „festen Lösungen“ verweist, wo die gewöhnlichen Reaktionsgleichungen versagen.

¹⁾ Die Zersetzung des hydratischen Calciumsilicats durch Wasser führt z. B. zu einem ganz scharfen Endzustand: „Konz. $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Konst.}$ “ von der Seite des Silicats her, und dennoch ist die Reaktion praktisch nicht umkehrbar: die gebildete Kieselsäure und Calciumhydroxyd wirken nicht oder nur äußerst träge aufeinander ein. Der Grund dafür liegt jedenfalls in der sehr geringen Löslichkeit der Kieselsäure. Aus *Le Chatelier, La silice et les silicates*, Paris 1913.

Eine *Steigerung der Ammoniakkonzentration* von 1 n auf 10—15 n hat keinen Einfluß: zwei im übrigen ganz gleich durchgeführte Versuche mit 1 n- und mit 15 n-Ammoniak zeigten genau denselben Verlauf der Chlorabgabe.

Unter der bloßen *Einwirkung von Wasser* hingegen, oder von Ammoniak unterhalb einer bestimmten Konzentration (etwa $\frac{1}{4}$ n) geht die *Abgabe des Chlors* aus dem Knallgold äußerst träg und *nicht so weit* wie in stärkerem Ammoniak. Das folgt schon aus den ersten Versuchen der Einwirkung von wechselnden Ammoniakmengen (5—8 Mol.) auf Goldchloridlösung, welche zu dem Ergebnis geführt hatten: „mit zunehmender Menge von Ammoniak nimmt der Chlorgehalt immer mehr ab“. Dies gilt also nur mit der Einschränkung: „bis der (durch die Kurve ausgedrückte) *Grenzwert* erreicht ist“. Bei 8 Mol. ist das schon ziemlich der Fall, wie sich leicht ausrechnen läßt.

Umgekehrt *nimmt* das Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ *aus wäßriger* (ammoniakfreier) Salmiaklösung ganz beträchtliche Mengen *Chlor auf*, unter Hinterlassung von Ammoniak. Dies wäre also die Umkehrung der oben erörterten Chlorabgabe — allerdings unter anderen Bedingungen. Das Freiwerden von Ammoniak ist wieder ein Beweis gegen die Annahme einer Absorption.

Monoamminaurioxyd, $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$.

Bei der Einwirkung von kaltem Wasser gibt das fertige chlorhaltige Knallgold Chlorammonium und freies Ammoniak ab, und es entsteht schließlich ein äußerst unangenehmes kolloidales Produkt von immer noch sehr erheblichem Chlorgehalt. Behandelt man hingegen ein frisch gefälltes Knallgold bei anfänglichem Ammoniaküberschuß auf dem siedendem Wasserbad mit oft erneuertem *heißen Wasser* so lange, bis kein Chlor mehr in Lösung nachweisbar ist (nach etwa 20- bis 30stündiger Behandlung ist das schon erreicht), so erhält man ein

ziemlich mißfarbig bräunlichgelbes, aber einheitliches, chlorfreies Produkt, das zum Unterschied von den anderen Präparaten bereits in lufttrocknem Zustand durch gelinde Reibung explodiert, und dessen Handhabung, speziell Analyse, daher wieder besondere Vorsichtsmaßregeln erforderte. Vgl. experim. Teil. Es hat in scharf getrocknetem Zustande die Zusammensetzung $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, Monoamminaurioxyd. Dasselbe Produkt entsteht auch aus dem Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ durch fortgesetzte Behandlung mit heißem Wasser.

Zersetzung des Diamidogoldchlorids durch Ammoniak und durch Wasser.

Das *Diamidogoldchlorid* $\text{Au}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ verhält sich gegen *Ammoniaklösung* ähnlich wie das chlorhaltige Knallgold; es verliert (Ammoniak und) Chlor, wieder unter Herstellung eines Gleichgewichtszustandes, und schließlich erhält man wie früher das Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Dasselbe hat aber die lebhaft rotgelbe Farbe und den kompakt körnigen Zustand seiner Muttersubstanz behalten. Die Gleichgewichtswerte bei der Chlorabgabe lagen bei der einen Versuchsreihe anfangs nicht ganz auf der Kurve, sondern der Niederschlag enthielt (obwohl viel grobkörniger wie gewöhnliches Knallgold, also wieder unmöglich eine „Absorption“) zunächst etwas mehr Chlor, später (nach längerer Zwischenpause) deckten sich dann die Werte vollkommen mit der Kurve.¹⁾ Dies kommt jedenfalls daher, daß das dichtere Material erheblich schwerer angreifbar ist als das äußerst feinpulvrige Knallgold. Ein anderes Präparat, bei dem die Einstellungszeiten etwas länger genommen wurden, gab sogleich die erwarteten Werte.

Auch durch — sehr langwierige — *Behandlung mit Wasser* (erst kaltem, dann heißem) läßt sich dem Diamidogoldchlorid schließlich alles Chlor entziehen. Die Einheit-

¹⁾ Die Werte sind in der Figur (S. 128) mit . bezeichnet.

lichkeit des dabei entstehenden sehr explosiven Produktes ist zweifelhaft.

III. Die Tetramminaurisalze, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_3$.

Darstellung.

Eine ganz andere Art von Gold-Stickstoffverbindungen, die jedoch in enger Beziehung zu den bisher betrachteten Körpern stehen, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid in viel Ammonnitrat haltender Lösung: Es fällt kein Knallgold, sondern in farblosen Nadeln krystallisiert ein Körper von der Zusammensetzung $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ eines *Tetramminaurinitrats*¹⁾ aus. Durch doppelte Umsetzung lassen sich daraus andere schwerlösliche Salze des Kations $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]$ erhalten, das Phosphat, Jodat, Oxalatnitrat u. a. m. Das *Ammoniak* ist in diesen Verbindungen *sehr fest* gebunden, wie man es nur noch bei den beständigsten, klassischen Metall-Ammoniakverbindungen, etwa den Hexammin-kobaltisalen, kennt: Sie widerstehen sogar konzentrierten Säuren derart, daß z. B. durch Abdunsten des Nitrats mit Überchlorsäure über Natronkalk das (leichtlösliche) Perchlorat, mit konz. Schwefelsäure ein kompliziertes saures Sulfat darzustellen war. Durch Umsetzung des Perchlorats mit Kaliumsalzen können andere leicht lösliche Salze erhalten werden, z. B. das Chlorat. In festem Zustande sind die Salze, abgesehen von einer geringen Violettfärbung durch Reduktion am Lichte, unbegrenzt haltbar, wenigstens war das Nitrat nach 4jährigem Stehen so gut wie unverändert.²⁾

Umwandlungen.

Das Tetramminaurihydroxyd ist eine starke Base, denn die Salze mit den stärksten Säuren, Salpeter- und Überchlorsäure, reagieren vollständig neutral. Die Isolierung der Base selbst war nicht möglich, sie ist aber

¹⁾ Bzw. eine Doppelverbindung mit Ammonnitrat, vgl. unten.

²⁾ Nur das Phosphat zeigte Neigung, etwas Ammoniak zu verlieren.

jedenfalls leicht löslich, denn das Nitrat löst sich in Alkalien oder Ammoniak bedeutend leichter auf als in Wasser, und aus dieser, anfangs farblosen, bald aber gelb werdenden Lösung kann durch schnellen Zusatz von Salpetersäure wieder das Nitrat gefällt werden. Bleibt die alkalische Lösung hingegen einige Zeit (in der Kälte) stehen, so scheidet sich aus der nunmehr intensiv braungelben Flüssigkeit ein gelber explosiver Niederschlag aus. Überhaupt bewirken schon geringe Mengen von Basen — mit der Zeit schon das Alkali des Glases — den Zerfall des sonst so beständigen Tetramminkomplexes, und zwar wirkt Alkali viel schneller als Ammoniak. Durch mäßig langes Erhitzen wird auch die wäßrige Lösung der Salze oder (bedeutend langsamer) ihre Lösung in verdünnten Sauerstoffsäuren zersetzt, gleichfalls unter Bildung eines gelben explosiven Niederschlags.

Die durch Ammoniak und die durch Erhitzen der sauren Lösung¹⁾ gefällten Produkte haben beide das Atomverhältnis $\text{Au:N} = 1:1,5$, sie enthalten außerdem wechselnde Mengen von Salpetersäure, bzw. der anderen vorhandenen Säure, und entsprechen vollständig dem Chlorid-Knallgold. Das aus dem Tetramminnitrat erhaltene *Nitrat-Knallgold* z. B. ist (scharf getrocknet) ein Gemisch von Sesquiamminaurioxyd $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ und Diamidoimidodiamminnitrat $\text{NO}_3(\text{NH}_2)\text{Au} \cdot \text{NH} \cdot \text{Au}(\text{NH}_2)\text{NO}_3$. Durch fortgesetzte Behandlung mit Ammoniak erhält man aus dem Nitrat-Knallgold genau wie aus dem Chlorid-Knallgold schließlich das reine Sesquiamminaurihydroxyd.

Das durch Ätzkali und das durch Erhitzen der wäßrigen Lösung gebildete Produkt hingegen enthält *weniger Stickstoff* (z. B. $\text{Au:N} = 1:1,3$) und ist ausgezeichnet durch *größere Explosivität*; es ist ein Gemisch der beiden oben genannten Verbindungen mit dem Monoaminaurioxyd $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$.

¹⁾ Bei zu langem Erhitzen mit Säuren entstehen stickstoffärmere Produkte. Vgl. die Einwirkung von Säuren auf die Sesquiamminverbindungen in Abschn. IV des theor. Teils.

Doppelnitrate.

Die Lösung des Nitrats gibt mit den Lösungen der Nitrate von Kalium, Natrium und Ammonium schwer lösliche, krystallisierte, ebenfalls farblose Fällungen von Doppelkomplexen $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$, NO_3Me . Dieselben zerfallen schon mit kaltem Wasser sehr leicht wieder in ihre Komponenten. Daher wird bei der Isolierung des Nitrats (vgl. oben) statt der primär ausfallenden Ammonnitrat-Doppelverbindung nur das einfache Salz erhalten. Mit den Nitraten der zweiwertigen Metalle bilden sich ganz allgemein derartige Doppelkomplexe nicht, sondern es fällt nur das einfache Nitrat aus.

Salze zweibasischer Säuren.

Bei dem Versuch, das *Oxalat* und das *Sulfat* darzustellen, wurden recht verwickelte Verhältnisse angetroffen. Durch Fällung von Tetramminnitrat bzw. -perchlorat mit Alkalioxalat entstand nur das schwerlösliche Oxalat-Nitrat $[\text{R}](\text{COO})_2(\text{NO}_3)^1$, bzw. Oxalat-Perchlorat $[\text{R}](\text{COO})_2(\text{ClO}_4)$, und einen ähnlich, aber anscheinend nicht einheitlich zusammengesetzten Körper lieferte die Fällung des Chlorats. Das normale Oxalat $[\text{R}]_2(\text{COO.COO})_3$ ließ sich überhaupt bisher nicht erhalten. Ebenso wenig das normale Sulfat $[\text{R}]_2(\text{SO}_4)_3$: die Behandlung des Tetramminnitrats mit 3 Äqu. Schwefelsäure (über Natronkalk) ergab nur Sulfat-Nitrate, bei kurzer Einwirkung das leicht lösliche, einfache Salz $[\text{R}](\text{SO}_4)(\text{NO}_3)$, bei längerer das kompliziert zusammengesetzte, aber einheitliche Produkt $[\text{R}]_4(\text{SO}_4)_5(\text{NO}_3)_2$; mit einem großen Überschuß von Schwefelsäure hingegen entstand, über eine sehr schwefelsäurereiche, zersetzliche Verbindung — wahrscheinlich $[\text{R}](\text{SO}_4)_4\text{H}_5$ — hinweg, ein kompliziertes saures Sulfat $[\text{R}]_3(\text{SO}_4)_4(\text{SO}_4\text{H})$. Aus dem Perchlorat wiederum wurden zwei Sulfat-Perchlorate erhalten, das einfache Salz $[\text{R}](\text{SO}_4)(\text{ClO}_4)$ und

¹⁾ R bedeutet im folgenden immer das Radikal $\text{Au}(\text{NH}_3)_4$.

daraus durch Zersetzung mit Wasser das Produkt $[R]_3(SO_4)_4(ClO_4)$. Einzelheiten im experim. Teil.

Auffällig ist die allen diesen Sulfaten (außer dem einfachen Sulfat-Nitrat) eigene Schwerlöslichkeit, die man nur ungern als eine Eigenschaft des — unbekannten — normalen Sulfats an sich auffassen wird: denn die mäßig konzentrierten Lösungen der Tetramminsalze geben mit Schwefelsäure oder Sulfaten keine Niederschläge. Die geringe Löslichkeit ist darum wohl auf Rechnung des großen Moleküls zu setzen; dann bleibt jedoch die Frage offen, warum gerade das Sulfat zu solch großen Molekülanhäufungen Veranlassung gibt.

Die bisherigen Erfahrungen beim Sulfat und beim Oxalat erwecken ganz den Eindruck, als ob die Bildung (bzw. Existenz) der in bezug auf den Tetramminrest bimolekularen Verbindungen vom Typus $[R]_2^{\text{III}}(X)^{\text{II}}_3$ eine unwahrscheinliche (bzw. ungünstige) räumliche Konstellation verlange: es bilden sich entweder nur die monomolekularen Salze, oder die Moleküle vereinigen sich sogleich zu „ungeschickt“ großen Aggregaten. (Die Molekulargewichte liegen z. T. weit über 1000.) Die genauere Untersuchung dieser Verhältnisse dürfte vielleicht interessante Einblicke in den Zusammenhang zwischen Molekulargröße und Löslichkeit verschaffen. Bekanntlich unterscheiden ja Abegg und Bodländer in ihrer klassischen Abhandlung „Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik“¹⁾ zwei Arten von unlöslichen Salzen, solche, die auf Grund der geringen Ionisation unlöslich sind, und solche, bei denen dies sekundär ist, bedingt durch den individuellen Charakter des Bodenkörpers (a. a. O. S. 463).

Durch Umsetzung mit Kaliumchromat entstand glatt das normale *Chromat* $[R]_2(CrO_4)_3$; es ist sehr schwer löslich. Andere Salze mit zweibasischen Säuren sind noch nicht dargestellt; mit Sulfit und Thiosulfat tritt Zersetzung ein (vgl. später), auch das leichtlösliche Car-

¹⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 20, 453 ff. (1899).

bonat verändert sich ziemlich schnell (s. o.), das ebenfalls lösliche, beständige Dithionat ist noch nicht aus der Lösung isoliert worden.

Verhalten der Tetramminaurisalze gegen Halogenide u. dgl.

Versetzt man die farblose Lösung des Tetramminnitrats mit einer Chlorid-Lösung (z. B. KCl), so tritt sofort Gelbfärbung ein, und sehr bald fällt ein gelber, explosiver Niederschlag. Derselbe enthält wechselnde Mengen von Chlor und Salpetersäure, aber wieder $Au:N = 1:1,5$, ist also ein Gemisch von Sesquiamminaurihydroxyd $2Au(OH)_3 \cdot 3NH_3$ und Diamidoimidodiauri-chlorid und -nitrat $X(NH_2)Au \cdot NH \cdot Au(NH_2)X$. Er ist demnach als *Chorid-Nitrat-Knallgold* zu bezeichnen. Bereits bei Zugabe von 1 Mol. Chlorkalium ist die Fällung des Goldes quantitativ. Mit zunehmender Menge desselben sinkt der NO_3 -Gehalt bis auf Null, und der Gehalt an Chlor steigt. In Berührung mit 1 n-Salmiaklösung enthält das gebildete Knallgold 1 Atom Chlor auf 1 Atom Gold, hat also die Zusammensetzung $Au:N:Cl = 1,0:1,5:1,0$; dies Produkt war kaum mehr explosiv; bei längerer Einwirkung von konz. Salmiaklösung nahm es weiter Ammoniak (aber kein Chlor mehr) auf, so daß es schließlich beinahe die Zusammensetzung $Au:N:Cl = 1:2:1$ des Diamidogoldchlorids erreichte. Die relative Zusammensetzung¹⁾ der mit bestimmten Mengen von Chlorkalium bzw. Chlorammonium unter übereinstimmenden Bedingungen erhaltenen Niederschläge ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt (Atomverhältnis).

Die Werte wurden, um die Veränderungen beim etwaigen „Auswaschen“ zu vermeiden, wie früher aus dem Gehalt der überstehenden Lösung berechnet.

Merkwürdigerweise erfolgt die Zersetzung des Tetramminkomplexes durch (ziemlich verdünnte) *freie Salz-*

¹⁾ Die Werte für Stickstoff sind durchgängig etwas zu hoch, weil etwas Ammoniak „absorbiert“ wird. Nach dem Trocknen der Niederschläge ist $N:Au$ tatsächlich = 1,5.

Angewandt Mol. Chlorid	Im Niederschlag			
	Au	NH ₃	Cl	NO ₃
1 KCl	10	15,8	2,6	—
1 „	10	15,75	2,75	2,25
2 „	10	15,6	3,5	1,75
2 „	10	15,5	3,75	2,1
3 „	10	15,65	4,5	0,5
5 „	10	15,9	5,5	0
8 „	10	16,3	—	—
8 „	10	16,15	5,5	0
12 „	10	16,3	6,2	0
2 NH ₄ Cl	10	14,9	3,55	3,0
4 „	10	15,2	4,7	1,5
6 „	10	15,25	5,55	1,25
20 „ (Lösung 1 n)	10	16	10	0

säure bedeutend *langsamer* als durch Chloride, die Gelbfärbung (mit genügend Salzsäure entsteht direkt Goldchlorid) bleibt ziemlich lange aus, so daß man aus den schwerlöslichen Salzen mit Salzsäure noch glatt farblose unveränderte Tetramminsalz-Lösungen erhält. Demnach muß das aus neutraler Lösung gleichzeitig freiwerdende *Ammoniak* den Zerfall *beschleunigen*. Umgekehrt *verzögert* auch zugesetztes Ammoniak merklich die Zersetzung des Chlorids. Dieser scheinbare Widerspruch ist so zu erklären, daß Ammoniak in sehr geringer Konzentration nach dem Massenwirkungsgesetz wesentlich als dissoziiertes Ammoniumhydroxyd, d. h. als Base wirkt, in größerer hingegen als NH₃ und dann natürlich schützend, d. h. der Verdrängung von Ammoniak entgegenwirkend.

Wie Chloride, so wirken auch Bromide, Jodide, Cyanide, Rhodanide unter Bildung von brom-, jod- usw.-haltigem Knallgold, und zwar enthält unter gleichen Bindungen das *Bromid-Nitrat-Knallgold* mehr Halogen als das Chlorid-Nitrat-Knallgold, das *Jodid-Knallgold* enthält am meisten. Letzteres ist zum Unterschied von allen anderen auf diesem Wege dargestellten Produkten (welche gelb bis braun sind) schwarz gefärbt — aber nicht etwa

von freiem Jod! — und enthält weniger als $1\frac{1}{2}$ Stickstoff auf 1 Gold. Mit Fluorkalium tritt keine Fällung oder Veränderung ein. Mit Natriumazid entsteht ein sehr explosives *Azid-Knallgold*, der Azidrest verhält sich also ganz wie ein Halogen. Auch *Thiosulfat* und *Sulfit* (nicht aber Dithionat) geben knallgoldartige gelbbraune Fällungen, dieselben *lösen sich im Überschuß des Reagens wieder auf*, und in der schließlich farblosen, bzw. hellgelben Lösung sind komplexe Anionen¹⁾ enthalten. Ebenso lösen sich die mit Jod-, Cyan- und Rhodankalium erhaltenen Niederschläge im Überschuß des Fällungsmittels — wenn diese nicht zu verdünnt sind — wieder auf unter Bildung der bekannten komplexen Anionen. Die Löslichkeit von Knallgold in Cyankalium ist schon lange bekannt. Wie gefunden wurde, löst sich dasselbe auch in Rhodanammonium und in Jodkalium, in letzterem allerdings langsam.

Auch durch Chlorid kann man Knallgold allmählich in Lösung bringen unter Bildung von Goldchloridchlorammonium, indem man es auf dem Wasserbad längere Zeit mit Salmiaklösung in offenem Gefäß erwärmt, so daß Ammoniak entweichen kann. Wenn man weiterhin in Betracht zieht, daß durch Zusatz von viel Ammonnitrat und Einleiten von Ammoniak jedes Knallgold unter Bildung bzw. Abscheidung von Tetramminaurisalz wieder in Lösung geht, so hat man eine zusammenhängende Reihe der umkehrbaren Reaktionen:

Rein äußerlich zunächst, ohne Rücksicht auf die Art der Bindung des Ammoniaks oder Stickstoffs im Knallgold, bedeutet der merkwürdige Zerfall der Tetramminaurisalze durch Halogenide usw. den *Übergang eines höheren Komplextypus in einen niedrigeren*. Für den Verlauf solcher, nach dem allgemeinen Schema

¹⁾ Durch Alkohol kann aus der Thiosulfat-Lösung das Natrium-Aurothiosulfat gefällt werden in farblosen Nadeln.

sich abspielenden Vorgänge ist außer der Konzentration der angelagerten Moleküle A¹⁾ auch die Konzentration²⁾ sowie die Natur des Anions X von großer Bedeutung.

*Einfluß der Natur des Anions
auf die Beständigkeit der Komplexsalze; Atomaaffinität.*

In ihrer bereits zitierten Abhandlung³⁾ stellen Abegg und Bodländer die Theorie auf, daß bei gleichbleibendem Zentralatom Me (und darum handelt es sich ja hier immer) die Beständigkeit eines Komplexsalzes abhängt von der sogenannten *Elektroaffinität*⁴⁾ oder *Haftfestigkeit* des Anions, „das stärkere Anion veranlaßt das Metall zu weitergehender Ionenbildung und erhöht so dessen Ammoniak-Additionsbedürfnis“ (a. a. O. S. 483). Im allgemeinen hat sich diese Theorie als recht nützlich erwiesen (sie erklärt auch z. B. im vorliegenden Falle die relative Zersetzlichkeit des Tetramminauriphosphats); es sind aber, und zwar bisher besonders beim Kupfer und beim Quecksilber, Verhältnisse angetroffen worden, wo sie vollständig versagt.⁵⁾

Abegg und Bodländer gingen bei ihren Ausführungen von der Ansicht aus, daß „für die Existenz der anorganischen Verbindungen nicht so sehr die

¹⁾ Dabei ist speziell beim Ammoniak noch zwischen der Wirkung von NH_3 und von NH_4OH zu unterscheiden. Letzteres wirkt anscheinend immer dem höheren Komplex entgegen. Genaueres scheint darüber aber noch nicht bekannt zu sein.

²⁾ Indem sie die Konzentration des undissoziierten Anteils regelt, welcher sich — wie man wohl annehmen darf — allein an der Reaktion beteiligt. Vgl. Kohlschütter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1153 (1904); Kohlschütter und Brittlebank, diese Annalen **349**, 260 (1906).

³⁾ Zeitschr. anorg. Chem. **20**, 453 ff. (1899).

⁴⁾ D. h. die Affinität zur elektrischen Ladung, zum Elektron, welche angenähert durch die Zersetzungsspannung gemessen werden kann (a. a. O., S. 454, 456).

⁵⁾ Vgl. Kohlschütter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1156 (1904); diese Annalen **349**, 253 (1906); ferner A. Plenkens, Zur Kenntnis der komplexen Quecksilberverbindungen, Diss. Straßburg 1906.

Affinität der Atome zueinander, als vielmehr diejenige der Atome oder Gruppen zur elektrischen Ladung ausschlaggebende Bedeutung besitzt“ (a. a. O. S. 454).

Danach besagt also z. B. der Ausdruck, das Chlorkalium ist sehr „beständig“, gar nicht, daß zwischen Chlor- und Kaliumatom eine besonders feste Bindung besteht, sondern er ist nur eine Umschreibung für die Tatsache, daß man eine große Energiemenge zuführen muß, um die Verbindung wieder in die Elemente zu zerlegen, d. h. elektrochemisch gesprochen: das K- und das Cl-Ion zu entladen. Die gegenseitige Verknüpfung der Komponenten, auch in dem beständigsten Salze, kann dabei beliebig schwach sein, und so wird es verständlich, daß ihre *räumliche Trennung* — nämlich bei der *Ionisation* — *ohne wesentlichen Energieaufwand* erfolgt.

Wenn hingegen einzelne Salze, wie z. B. die Halogenide, das Cyanid und die Säureamidverbindungen des Quecksilbers, eine außergewöhnlich geringe, d. h. *quantitativ anomale Ionisation* (I) aufweisen, so ist die Annahme berechtigt, daß hier eine besondere Affinität der Atome *zueinander* im Spiele ist, welche deren *räumliche Trennung erschwert*. [Welche nähere Vorstellung man sich davon macht, ist zunächst ganz einerlei, vgl. Note 3) auf S. 141.] Ley, welcher diese Verhältnisse, gerade beim Quecksilber, zuerst eingehend untersucht hat, führte dafür den Namen *Atom- bzw. Radikalaffinität*¹⁾ ein. Dieselbe ist nicht *einem* Elemente eigen (wie etwa die Elektroaffinität *einem* Ion), sondern nur der *Kombination zweier* Elemente, z. B. von Quecksilber mit Halogen oder Kohlenstoff oder Stickstoff. Dahin gehören auch die vom Ptatinchlorid PtCl_4 und vom Goldchlorid AuCl_3 sich ableitenden komplexen Säuren $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$ und $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]\text{H}$, bei denen gleichfalls zwischen dem Metall

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. **30**, 200 (s. dort auch die Bezeichnung *Pseudosalz*), 226 (1899); **42**, 690 (1903); Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1357 (1899); **35**, 1311 (1902).

und dem Chlor keine Ionisation eintritt: *qualitativ anomale Ionisation* (II).

Die so charakterisierte Atomaaffinität zweier Elemente kann sich auch noch auf andere Weise¹⁾ äußern: nämlich in einer ausgesprochen großen *Tendenz zur Bildung von komplexen Anionen*, wie $(\text{HgJ}_4)''$, $(\text{PtCl}_6)''$, $(\text{AuCl}_4)'$, oder zur Autokomplex-Bildung²⁾, wie sie beim Cadmiumjodid und bei den Kupferhalogeniden nachgewiesen ist; außerdem im Auftreten schwerlöslicher Salze, soweit man dasselbe — mit Abegg und Bodländer — ansehen muß als eine Folge von geringer Ionisation; hierher passen z. B. die Halogenide und das Cyanid des Silbers, die sich in Halogenid- bzw. Cyanidlösungen wieder mehr oder weniger leicht auflösen unter Bildung von komplexen Anionen.

Da nun nach Werner bei der Bildung der „Einlagerungs“-Komplexe

wo also m gleich der „Koordinationszahl“ ist, das Anion X von dem Zentralatom Me losgetrennt werden muß in die „zweite Sphäre“, so ist es natürlich, daß eine große Atomaaffinität zwischen Me und X die *Bildung von komplexen Kationen erschwert*.³⁾ In solchen Fällen wird also die Tendenz eines Salzes zur Bildung von komplexen Anionen gerade entgegengesetzt sein derjenigen zur Bildung von komplexen Kationen.⁴⁾

So ist es denn auch Kohlschütter und seinen Mitarbeitern (a. a. O.) gelungen, auffällige Unterschiede in

¹⁾ S. auch Abeggs Handbuch II, 2, 552.

²⁾ In beiden Fällen handelt es sich also um „Anlagerungs“-komplexe.

³⁾ Nach Werner ist die Ionisation der Salze bereits durch die Bildung von Hydratkomplexen bedingt, d. h. anomale Ionisation (s. o.) und Widerstand gegen die Bildung von Einlagerungskomplexen sind im Grunde genommen identische Erscheinungen.

⁴⁾ Anmerk. bei der Korrektur: Vgl. Ephraim, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 624 (1915).

der Existenzfähigkeit verschiedener Komplexverbindungen des Kupfers und des Quecksilbers durch die Atomaffinität dieser Metalle zu Halogen und Schwefel auf beste zu erklären.

Wenn dennoch die Atomaffinität bisher in der Komplexchemie¹⁾ nicht recht heimisch geworden ist, so rührt dies besonders daher, daß sie noch als eine schlecht charakterisierte Größe gilt.²⁾ Im allgemeinen ist man nämlich geneigt, die Atomaffinität zweier Elemente in Zusammenhang zu bringen mit der Wärme, die bei ihrer Vereinigung entbunden wird; dieser Zusammenhang besteht auch tatsächlich, nur hat es sehr oft an einer sachgemäßen Auslegung der thermischen Daten gefehlt. Sagen doch selbst Abbeg und Bodländer in ihrer schon mehrfach erwähnten Abhandlung das eine Mal, die Bildungswärme der Verbindungen ist kein Maß für die Affinität der Atome, da sie „nicht additiv“ ist (S. 455), um kurz darauf (S. 459) die Bildungswärme der festen Salze für ein, wenn auch nicht genaues, Maß der „Festigkeit der Atombindung“ anzusprechen.

¹⁾ Ephraim hat bei seinen Untersuchungen „Über die Natur der Nebenvalenzen“ auch den Einfluß des Anions auf die Beständigkeit komplexer Kationen näher studiert [vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 46, 3103 (1913) und Zeitschr. physik. Chem. 81, 523ff. (1913)], jedoch nur *quantitative* Unterschiede in der Haftfestigkeit des Ammoniaks bei den verschiedenen Salzen desselben Metalls gefunden, und bei den gleichnamigen Salzen verschiedener Metalle ziemlich konstante Verhältnisse (*Moduln*) der Zersetzungstemperaturen; eine Ausnahme machten nur Zn und Cu [a. a. O. S. 526]. Die niedrigen Additionsprodukte erweisen sich als nicht vergleichbar mit den höheren [a. a. O. S. 528; s. a. Biltz, Zeitschr. anorg. Chem. 89, 139 (1914)]. Es scheint, daß die mit Hilfe des Dissoziationsdrucks definierte *Beständigkeit* der Komplexverbindungen etwas anderes ist als ihre *Existenzfähigkeit in wäßriger Lösung*, welche die Grundlage der Erörterungen in der vorliegenden Abhandlung bildet. Die im Gange befindliche Untersuchung des Einwirkungsproduktes von Ammoniak auf wasserfreies Goldchlorid wird vielleicht darüber Klarheit schaffen.

²⁾ Vgl. z. B. Werner, „Neuere Anschauungen usw.“, III. Aufl., S. 318.

Der geeignete Weg, Bildungswärme und Atomaffinität miteinander in Beziehung zu bringen, dürfte etwa der folgende sein: Da bei den *festen Salzen*¹⁾ sehr oft einem gleichen Unterschied der Zusammensetzung auch eine annähernd konstante Differenz der *äquivalenten Bildungswärme* entspricht²⁾, so kann man diese letztere als *additiv* ansehen, — im einfachsten Falle der nur aus zwei Atomarten gebildeten Salze (z. B. Halogenide) — als Summe der Einzelbeträge, die frei werden bei dem *Übergang* der Komponenten *in die betreffende „Oxydationsstufe“* oder, modern ausgedrückt, den Übergang eines Elektrons vom Metall auf das Metallöid. Ein Maß für die so formulierte Bildungswärme³⁾ müßte dann — unter Vernachlässigung der *relativ* kleinen Ionisations- und Lösungswärme⁴⁾ — die Summe der Elektroaffinitäten der beiden ionenbildenden Komponenten sein.

Es wäre also die von Abegg und Bodländer zurückgewiesene Auffassung von dem additiven Charakter der Bildungswärmen gerade identisch mit den Anschauungen über den Zusammenhang zwischen Beständigkeit und Elektroaffinität, zu denen dieselben beiden Forscher durch elektrochemische Betrachtungen gekommen sind.

¹⁾ Diese Betrachtungen gelten anscheinend nur für die Salze der stärkeren Säuren.

²⁾ Es sind z. B. die äquiv. Bildungswärmen der wasserfreien Sulfate (a. d. Elementen) allgemein um rund 19 Cal. größer als die der entsprechenden Nitrate; die der Kaliumsalze (starker Säuren) um rund 8 Cal. größer als die der entsprechenden Natriumsalze, usw.

³⁾ Genau genommen müßte bei den folgenden Ausführungen statt Bildungswärme immer „freie Bildungsenergie“ stehen.

⁴⁾ Der Betrag der Ionisationswärme ist nie sehr groß. (Vgl. „Thermochemie der Elektrolyte“ in Nernst, Theoret. Chemie, Buch IV, Abschn. I.) Salze mit außergewöhnlich großer (posit.) Lösungswärme, wie AlCl_3 , MgCl_2 , CaCl_2 , AlBr_3 usw. fallen aus diesen Betrachtungen heraus, sie scheinen eine *anomal kleine* Bildungswärme zu haben, und man kann ihnen vielleicht einen besonderen „ungesättigten“ Charakter zusprechen, der durch die Addition von Wasser verloren geht. Vgl. die Fähigkeit nur der *wasserfreien* Calciumhalogenide, Ammoniak zu addieren, oder die Brennbarkeit von AlBr_3 und AlJ_3 an der Luft.

Fällt nun unter den verschiedenen Verbindungen eines Elements die Bildungswärme einzelner Vertreter stark aus der Reihe der übrigen heraus — und zwar ist dieselbe dann immer *zu groß* —, so ist eben die Größe dieser *Abweichung vom additiven Charakter*¹⁾ ein Maß für das, was wir dann (auf thermischer Grundlage) *Atomaffinität* nennen. Die *gesamte Bildungsenergie* eines Metallsalzes mit *elementarem Anion* ist demnach in groben Umrissen (unter Vernachlässigung des Einflusses der „Modifikation“ u. dgl.) allgemein dargestellt als *Summe dreier Größen*: der *Elektroaffinitäten der beiden Ionen* und der (meist zu vernachlässigenden) *Atomaffinität* der beteiligten Elemente. Da diese letztere nur als ein *Summand* in die Gesamtbildungswärme eingeht, so ist aus dem absoluten Betrage der Wärmetönung niemals ein Schluß möglich auf die Festigkeit, mit der die Atome aneinander gebunden sind. Es sind sogar oft die Bildungswärmen der Verbindungen mit großer Affinität *absolut* ziemlich klein, da es sich meist um Verbindungen der Edelmetalle oder ihrer Nachbarn in der Spannungsreihe handelt, und der thermische Wert der Atomaffinität selbst nie sehr groß ist.²⁾

¹⁾ Die Differenz der äquiv. Bildungswärme z. B. von Chlorid und Bromid eines Metalls ist im *allgemeinen* rund 11 Cal. („Normalwert“), sie beträgt hingegen für Cu 7,9, Ag 6,7, Hg 6,3, Au 4,6, Pt 4,5 Cal., etwas weniger abweichend für Zn, Cd, Pb. Ähnlich sind bei denselben Metallen die Abweichungen bei dem Werte Bromid–Jodid (Normalwert 16 Cal.). Die Differenz Nitrat–Chlorid ist normal rund 15 Cal., bei Ag hingegen ist sie negativ, = –1! Der Unterschied zwischen dem Na- und dem Ag-Salz beträgt bei starken (Sauerstoff-)Säuren rund 81 Cal., dagegen sind die Werte bei Cl 69, Br 63, J 55. D. h. die Bildungswärmen der Halogenide des Silbers (und der anderen genannten Metalle) sind *anomal groß*, und zwar zunehmend vom Chlorid zum Jodid.

²⁾ Im Goldbromid AuBr₃ z. B. sind Gold und Brom nach dem Verhalten bei der Ionisation und nach der anomalen äquivalenten Bildungswärm [vgl. Note 1)] sehr eng gebunden, und doch gibt das Goldbromid beim Erhitzen sehr leicht Brom ab, weil eben der *absolute* Betrag der molekularen Bildungswärme sehr klein ist, nämlich 8,9 Cal.

Wo es sich um *zusammengesetzte Anionen* handelt, betrachtet man am einfachsten die Salzbildung in Lösung, sei es durch Neutralisation oder durch doppelte Umsetzung; auch hier sind abnorme thermische Phänomene, extreme Neutralisationswärmen oder Abweichung vom Gesetz der Thermoneutralität der Salzlösungen, das Kriterium der Atomaffinität. Zu den drei oben genannten Größen kommt dann gegebenenfalls noch *als vierte* die *Bildungswärme des zusammengesetzten ungeladenen Anions*. Dieser Betrag, ebenso wie die Elektroaffinität des zusammengesetzten Anions kann nicht direkt gemessen werden (vgl. Abegg-Bodländer a. a. O. S. 457), es genügt aber für Vergleichszwecke, daß es zwei *konstante* Summanden sind.

Daß den nach den beiden verschiedenen Gesichtspunkten definierten Begriffen der Atomaffinität wirklich etwas Reelles zugrunde liegt; folgt daraus, daß die Anzeichen der „engen“ Atomverknüpfung und abnorme Bildungswärmen in der Tat allgemein zusammenfallen. Dies zeigt z. B. die Betrachtung der Halogenide von Cu, Ag, Au, Cd, Hg, Pt, welche bei geringer oder sonst anomaler Ionisation auffallende Bildungswärmen haben; besonders instruktiv aber ist eine alte Feststellung von Thomsen¹⁾, daß bei schwerlöslichen (chemisch analogen) Stoffen die Fällungswärme, d. i. der negative Wert der Lösungswärme um so größer ist, je schwerer löslich die Substanz: die große Fällungswärme ist nämlich nichts anderes als eine anomal große *Bildungswärme der festen Substanz* (beobachtet bei ihrer Abscheidung aus der Lösung der Komponenten), und betrachten wir andererseits die Schwerlöslichkeit — im Sinne von Abegg-Bodländer — als Folge einer *geringen Ionisation*, so sehen wir wieder die beiden angegebenen Merkmale der Atomaffinität gemeinschaftlich auftreten.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 13, 260 (1876); vgl. das Kapitel „Lösungswärme“ in Nernst, Theoret. Chemie, Buch IV, Abschn. I.

Bei einzelnen, nur mäßig schwer löslichen Salzen, wie TiCl_3 , PbCl_2 , PbBr_2 , hat Thomsen (a. a. O.) nachgewiesen, daß sie nicht nur eine große Abscheidungs-wärme bei ihrer Bildung haben, wie z. B. bei PbJ_2 und den Silberhalogeniden allein beobachtet, sondern daß die fertigen Salze tatsächlich eine große negative Lösungs-wärme haben. Diese Salze nun ionisieren qualitativ und quantitativ normal. Dies berechtigt vielleicht zu der Feststellung (III): wenn Salze mit „enger“ Atombindung dennoch normal ionisieren, so ist die *Ionisation mit Energieaufwand verbunden* (vgl. oben S. 140 u. 141).

Beim Gold speziell zeigt sich die (auch in den thermischen Daten zum Ausdruck kommende) große Atom-affinität zu Halogen (außer Fluor), Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff darin, daß überhaupt nur die Salze bzw. Doppelsalze der Halogenwasserstoffsäuren, der Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure, des Schwefelwasserstoffs, der Thioschwefelsäure und der schwefligen Säure¹⁾ in wäßriger Lösung existenzfähig sind. Die Salze der Sauerstoffsäuren — soweit sie überhaupt bekannt sind, wie das Sulfat und das Nitrat — werden durch Wasser vollständig hydrolysiert²⁾, weil eben das Goldhydroxyd $\text{Au}(\text{OH})_3$ nur eine äußerst schwache Base ist. Die Halogenide usw. sind vor dem gleichen Schicksale dadurch geschützt³⁾, daß sie nur komplexe Anionen, wie $(\text{AuCl}_3\text{OH})'$, $(\text{AuCl}_4)'$ usw. geben, die Bindung zwischen Metall und Säurerest jedoch nicht gelöst wird und darum so gut wie keine Goldionen entstehen.

Wenn sich demnach aus $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ und Chlorkaliumlösung vorübergehend das Salz $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$ bildet,

¹⁾ die also dem Golde gegenüber in ihrer unsymmetrischen Form $\text{H}_2\text{SO}_3\text{H}$ reagiert.

²⁾ Darstellungsweise für $\text{Au}(\text{OH})_3$. Vgl. Schottländer, diese Annalen 217, 342ff. (1883).

³⁾ Analog, aber nicht ganz so kraß, ist der Unterschied zwischen Mercurichlorid und -nitrat, nur ionisiert das Quecksilberchlorid nicht qualitativ, sondern quantitativ anomal.

so wird durch die Atomaffinität das Chlor aus der zweiten in die erste Sphäre gezogen. Dadurch wird Ammoniak verdrängt und es könnten dann, wie bei anderen Metallen, die Verbindungen $[\text{AuCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2$, $[\text{AuCl}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ oder AuCl_3NH_3 entstehen. Tatsächlich tritt aber nicht nur Ammoniak aus, sondern auch Chlor in ungefähr äquivalenter Menge, durch eine sekundäre Hydroxylwirkung, so daß im ganzen die Reaktionsflüssigkeit fast neutral bleibt. Es werden etwa $2\frac{1}{2}$ Mol. Ammonsalz gebildet, entsprechend einem Gehalt des Knallgolds von $1\frac{1}{2}$ Stickstoff und etwa $\frac{1}{2}$ Chlor (bzw. überhaupt Säurerest), vgl. die Tabelle S. 137.

Überschüssiges Anion mit besonders großer Atomaffinität, wie Jodid, Rhodanid, Cyanid, wirkt dann noch weiter bis zur Bildung von AuJ_4K , AuCy_4K usw. Bei der Konkurrenz zwischen Ammoniak und Halogen (und Analogen) werden also zunächst einzelne, schließlich sämtliche Ammoniakmoleküle aus der direkten Bindung mit dem Gold verdrängt.

Wir finden also die zunächst verblüffende Tatsache, daß von denjenigen Säuren, die mit dem einfachen Auri-gold beständige Salze geben, gerade die Tetramminsalze nicht existenzfähig sind; und umgekehrt, wo letztere bestehen, sind die entsprechenden Aurisalze unbekannt oder sie werden durch Wasser vollständig zersetzt. Spekulationen über Stärke oder Elektroaffinität der Anionen schaffen hier keine Klarheit, unter dem Gesichtspunkte der Atomaffinität¹⁾ hingegen erscheinen die gefundenen Tatsachen als notwendige Folge der bekannten Eigentümlichkeiten des Golds.

Sehr instruktiv ist in diesem Zusammenhange der Vergleich der Einwirkung von Ammonium-Sulfat (oder Nitrat) und von Ammonium-Cyanid auf Goldhydroxyd:

¹⁾ Ähnliche, wenn auch nicht ganz so scharf ausgeprägte Verhältnisse haben sich beim Blei und beim Quecksilber gezeigt. Darüber soll später berichtet werden.

Mit dem Sulfat entsteht unter Addition von Ammoniak (und etwas Schwefelsäure) ein *Knallgold*, unter Freiwerden von Schwefelsäure; aus dem Cyanid hingegen wird die Blausäure aufgenommen unter Bildung von *Ammoniumauricyanid* $(\text{AuCy}_4)\text{NH}_4$, während Ammoniak frei wird.

IV. Konstitution der explosiven Gold-Stickstoffverbindungen.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, sind bei einer ganzen Reihe von Reaktionen immer wieder explosive Produkte vom Typus $\text{Au:N} = 1:1,5$ (als $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ und als $\text{NH}[\text{Au}(\text{NH}_2)\text{X}]_2$) aufgetreten, der also entschieden eine bevorzugte Stellung einnimmt.

Einmal, in dem Monoamminaurioxyd $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, erschien das Verhältnis $\text{Au:N} = 1:1$ und auch nur einmal, im Diamidogoldchlorid $\text{Au}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$, waren zwei Stickstoffatome auf 1 Gold: dies war aber bereits nicht mehr explosiv. Es gelang auch nicht, wie Dumas und Raschig angaben, aus Ammoniak und Goldhydroxyd ein Produkt mit höherem Stickstoffgehalt als 1,5 darzustellen, ja sogar der Wert 1,5 wurde nicht vollständig erreicht. Näheres im experim. Teil, Abschnitt III D. Übrigens stimmt die Dumassche¹⁾ Analyse auch weit besser auf 1,5 N.

Wie sich die von Raschig gefundenen höheren Werte erklären, ist schwer zu sagen, vielleicht hat sich bei seinen Ammoniakbestimmungen (durch Fällung der eingedampften sauren Lösung mit Platinchlorid und Wägung als Platin) ein methodischer Fehler eingeschlichen.

Es gilt also nur noch zu entscheiden, ob man in den Verbindungen Ammoniakkomplexe des Gold[hydr]oxyds, $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ [bzw. $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$] und $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, oder Substitutionsprodukte des Ammoniaks, ein Goldimid, $\text{Au}_2(\text{NH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ bzw. -nitrid, $\text{AuN} + 3\text{H}_2\text{O}$, sehen will. Unter den älteren Autoren (Lavoisier, Berzelius usw.) fanden beide Anschauungen Anhänger, man hat sogar

¹⁾ Ann. chim. phys. [2] 44, 180 (1840); für 2 N ber. 11,0%, gef. 9,0% N.

das Knallgold auch einmal als Ammoniumaurat formuliert; nach der Dumasschen Formulierung wiederum war es halb Substitutionsprodukt, halb Komplex. (Vgl. die Formel zu Beginn dieser Abhandlung.)

Haftfestigkeit des Stickstoffs.

Raschig, der dann die Komplexformel endgültig verdrängt hat, führt als Belege für seine Amidin- und Imidchlorid- und gegen die alten Formeln zwei wesentliche Punkte ins Feld¹⁾: Erstens läßt sich nach seiner Ansicht die überaus feste Bindung des Stickstoffs, d. h. die große Widerstandsfähigkeit des Knallgolds gegen Säuren und Basen nicht mit der Komplexformel vereinbaren. Diese Schlußfolgerung war durchaus natürlich im Jahre 1886, wo der Begriff Molekularverbindung mit dem des leichten Zerfalles eng verknüpft war. In der Zwischenzeit hat man aber Gelegenheit gehabt, an einer großen Zahl von unzweifelhaften Ammoniakkomplexen eine erstaunlich feste Bindung des Ammoniaks zu beobachten, und speziell aus dem Verhalten der neu dargestellten Tetramminaurverbindungen gegen Säuren ist ersichtlich, wie fest das Goldatom selbst 4 Moleküle Ammoniak binden kann; es ist darum nicht merkwürdig, wenn die schließlich pro Atom Gold verbleibenden $1\frac{1}{2}$ Moleküle oder das eine Molekül ganz besonders hartnäckig haften. Im übrigen ist der Unterschied nur *graduell*, denn das Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ geht beim andauernden Behandeln mit heißem Wasser glatt in das Produkt $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ über, und dieses wieder gibt durch genügend langes Digerieren mit heißen verdünnten Säuren oder mit Alkalien noch reichlich weiter Ammoniak ab (ohne Reduktion des Aurigoldes!), anscheinend ohne jede Grenze.

Gerade die Metallamide, -imide oder -nitride werden hingegen im allgemeinen schon durch Wasser vollständig

¹⁾ Die Verschiedenheit der relativen Zusammensetzung spielt bei den folgenden Erörterungen keine Rolle.

zersetzt¹⁾, manche sogar explosionsartig²⁾; auch das Diamidogoldchlorid, dessen Konstitution feststeht, erleidet durch Wasser eine Hydrolyse. Vereinzelte, bei hohen Temperaturen gebildete Nitride, die erst bei sehr energischer Behandlung (mit schmelzenden Alkalien) aufgespalten werden, können hier nicht zum Vergleich herangezogen werden, denn sie sind überhaupt in *jeder* Beziehung äußerst indifferente Verbindungen, die etwa an manche Carbide erinnern, während die Ammingoldoxyde z. B. bereits durch Schwefelwasserstoff oder kalte Cyanid- bzw. Rhodanidlösung vollständig zersetzt werden, also entschieden nicht „indifferent“ sind.

Erklärung der Explosivität.

Zweitens wendet Raschig gegen die Formulierung $\text{Au}_2\text{O}_3 + n\text{NH}_3$ ein, daß sie nicht imstande sei, die Explosivität des Knallgolds zu erklären (auch in Abeggs Handbuch ist dieser Punkt besonders betont), während man von einem goldsubstituierten Ammoniak ohne weiteres diese Eigenschaft erwarten könne. Nun gibt es ja allerdings eine Reihe von Schwermetallamiden usw. mit ausgesprochen explosivem Charakter³⁾, und auch die Explosivität der Metallhydrazide⁴⁾ zeigt, daß unter Umständen Metall-Stickstoffverbindungen sehr zersetzlich sein können. An dem recht harmlosen Diamidogoldchlorid läßt sich jedoch erkennen, daß speziell mit der Au—N-Bindung nicht notwendigerweise auch Explosivität verknüpft ist; eine

¹⁾ Von dem, unter der Mitwirkung von Alkali bzw. wäßrigem Ammoniak entstehenden, Bertholletschen Knallsilber ist niemals bewiesen, daß es ein Amin ist, vgl. auch später.

²⁾ Vgl. die von Franklin (durch Umsetzung mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak) dargestellten Verbindungen AgNH_2 , Hg_3N_2 , $\text{Pb}=\text{NH}$, BiN , Cu_3N usw. Zeitschr. anorg. Chem. 46, 1 ff. (1905); Zentralbl. 1913 I, 889.

³⁾ Gerade die in Anm 2 angeführten, mit KNH_2 dargestellten Verbindungen.

⁴⁾ Vgl. das Zinkhydrazid von Ebler und Krause, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1690 (1910).

Entscheidung zugunsten der Amidformel läßt sich also auf dieser Grundlage nicht fällen.

In der Formel $Au_2O_3 \cdot nNH_3$ hingegen erscheint das Knallgold als ein Körper, der ein starkes Oxydationsmittel und einen oxydierbaren Stoff im gleichen Molekül vereinigt enthält. Ein solches Molekül (z. B. für $n = 3$) kann intramolekular verbrennen nach der Gleichung

Die dabei frei werdende Wärme ist gleich der Bildungswärme von 3 Mol. Wasser und 1 Mol. Ammoniak, vermindert um die Bildungswärme der ursprünglichen Goldverbindung $Au_2O_3 \cdot 3NH_3$, d. h.:

	Wärmetönung, Cal.
Bildungswärme von 3 Mol. H_2O (je + 68,4 Cal.) positiv	
genommen	+ 205,2
Bildungswärme von 2 Mol. NH_3 (je + 12,0 Cal.) negativ	
genommen	- 24,0
Bildungswärme von Au_2O_3 (- 12,3 Cal.) neg. genommen	+ 12,3
Bildungswärme von 3 Mol. NH_3 an Au_2O_3 (unbekannt)	
negativ genommen	- x
Summe	193,5 - x

Der Wert von x ist sicher recht beträchtlich, er wird aber wohl kaum größer als 40—50 Cal. sein²⁾, man kann also im ganzen mit einer positiven Zersetzungswärme von rund 150 Cal. rechnen. Da außerdem die Oxydation des Ammoniaks und besonders die Sauerstoffabgabe des Goldoxyds schon bei relativ niedriger Temperatur³⁾ eintritt, wird also die innere Verbrennung nur eines sehr geringen Anstoßes bedürfen. Die Verbindung $Au_2O_3 \cdot 3NH_3$

¹⁾ Dies sind die seit langem tatsächlich beobachteten Zerfallsprodukte.

²⁾ Die Bildungswärme der sehr beständigen Verbindungen aus den Nickel- und Kobalthalogeniden mit 6 Mol. NH_3 beträgt 13 bis 15 Cal. Vgl. Ephraim, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1330 (1912).

³⁾ Es ist bekannt, daß Ammoniak schon durch die Oxyde der unedlen Metalle bei ziemlich *niedriger Temperatur* oxydiert wird. Das Goldoxyd aber gibt bereits wenig über 100° spontan Sauerstoff ab, ist außerdem — als einziges Metalloxyd, Superoxyde ausgenommen — endotherm, könnte also sogar selber unter Umständen explosiv sein.

muß also geradezu explosiv sein.¹⁾ Sie gehört dann in eine Gruppe zusammen mit all den bekannten Nitrat- und Nitro-Sprengstoffen, deren Explosivität auch nur auf einer solchen intramolekularen Verbrennung beruht, im Gegensatz zu Körpern wie Chlorstickstoff NCl_3 oder Diazoniumsalzen, die eine ausgezeichnete, labile Atomgruppierung enthalten. Das genaueste Analogon ist vielleicht das (explosive) Ammoniumpermanganat, insofern als es gleichfalls die Verbindung von Ammoniak mit einem stark oxydierenden Metall(hydr)oxyd darstellt.²⁾

Eine weitere Stütze gewinnen die angestellten Erörterungen durch die Feststellung, daß eine Mischung von Goldoxyd mit feingepulvertem Schwefel beim Reiben verpufft.

Das Sesquiamminaurioxyd, $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Auch der Übergang der Sesquiamminauriverbindung beim Erhitzen in eine Auroverbindung, Diammintriaurooxyd $\frac{2}{3}\text{Au}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ (oder $\text{Au}_3\text{N} \cdot \text{NH}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), in welcher auf Grund der bloßen Zusammensetzung wenigstens die Hälfte des Ammoniaks frei, d. h. unsubstituiert vorliegen muß, läßt sich ungezwungen nur durch die Formel $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ erklären, nicht so hingegen durch die Imidformel $\text{Au}_2(\text{NH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Diese Umwandlung stellt bereits eine teilweise „Verbrennung“ der Auri- verbindung vor, nach der Gleichung

Schließlich darf bei der Entscheidung über die Konstitution der explosiven Auriverbindung auch die

¹⁾ Ähnliche Erwägungen stellt schon Dumas a. a. O. an, verläßt aber doch die Formel Goldoxyd + (2)Ammoniak auf Grund ganz phantastischer Vorstellungen über das Nitrid AuN und seine Fähigkeit, (als Säure) sich mit NH_3 zu verbinden. Vgl. die früher angeführte Dumassche Formel.

²⁾ Vgl. auch die bekannten explosiven Tetrammin- bzw. Hexammin-chlorate und -bromate, z. B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_3)_3$, die man kürzlich sogar versucht hat als Initialzünder zu gebrauchen, siehe Ephraim-Jahnsen, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 41 (1915).

absolute Zusammensetzung nicht unberücksichtigt bleiben, die Raschig bei seinen Präparaten gar nicht bestimmt hat. Die Analysen der scharf getrockneten Substanz führen einwandfrei zu der Bruttoformel $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ [= $\text{Au}_2(\text{NH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$]; der Sauerstoffgehalt des Moleküls läßt sich nur unter gleichzeitiger Reduktion des dreiwertigen Golds verringern, d. h. der Sauerstoff ist ein *wesentlicher Bestandteil* des Moleküls.

Nachdem also zunächst die gegen die Komplexformel der explosiven Gold-Stickstoffverbindung erhobenen Einwände widerlegt worden sind und sich sogar gezeigt hat, daß dieselbe mit der Zusammensetzung und dem ganzen Verhalten — auch den Wechselbeziehungen zu den Tetrammin- und den gewöhnlichen Goldsalzen — weit besser in Einklang steht als die Amidin- bzw. Imidformel, kann diese als endgültig ausgeschaltet gelten. Die explosive Auriverbindung $\text{Au}:\text{N} = 1:1,5$ hat demnach die *Konstitution* $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, *Sesquiamminaurioxyd*.

In lufttrockenem Zustande, wo sie zunächst 3 Mol. Wasser mehr enthält und (demgemäß) weniger explosiv ist, muß sie als ein Derivat des Goldhydroxyds, als *Sesquiamminaurihydroxyd* $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ aufgefaßt werden. Wenn man nämlich ein scharf (über H_2SO_4 oder P_2O_5) getrocknetes Produkt mit Wasser befeuchtet und hernach an der Luft nur eben wieder trocken werden läßt, dann ist es sofort wieder hochexplosiv (d. h. durch Reibung). Also ist der Trockenverlust nicht hygroskopisches Wasser, sondern Konstitutions-, d. h. Hydratwasser. Anfangs, bevor die absolute Zusammensetzung des trockenen Körpers festgestellt war, und als die Amin-Formel noch in Gunst stand, lag es nahe, dies Verhalten durch den Übergang einer primären Ammoniak-Additions-Verbindung in das endgültige Substitutions-Produkt zu erklären. Dies war auch die Berzeliussche Auffassung des Knallgolds.

Bei längerem Liegen an der Luft wird ein Teil des Hydratwassers allmählich abgegeben, darum sind „alte“

Präparate unter allen Umständen vorsichtig zu handhaben!

Das Monoamminaurioxyd, $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$.

Der getrockneten Monoamminverbindung ist auf Grund ganz derselben Überlegungen die Konstitution $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, Monoamminaurioxyd, zu erteilen. Sie enthält auf 2 Mol. Ammoniak 3 Atome Sauerstoff, also gerade genügend zur vollständigen Verbrennung:

während bei der Sesquiamminverbindung ein Drittel des Ammoniaks unverbrannt bleibt:

Das eine Produkt ist also vergleichbar mit einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff in äquivalenten Mengen, das andere mit einem solchen, das überschüssigen Wasserstoff enthält. Außerdem muß die durch den Zerfall der ammoniakärmeren Verbindung nach Gleichung (I) *entbundene Wärme* noch etwas *größer* sein als bei dem Sesquiamminaurioxyd (II), da ihre *Bildungswärme* um die Additionswärme des dritten Ammoniakmoleküls *kleiner* ist. Diesen beiden Umständen entspricht die erhöhte Explosivität der Monoamminverbindung aufs beste.

In lufttrockenem Zustande wird die Mono- ebenso wie die Sesquiamminverbindung wohl ein Derivat des Goldhydroxyds, also das Monoamminaurihydroxyd $\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot \text{NH}_3$ sein. Die Analyse konnte allerdings nur über die scharf getrocknete Substanz zuverlässige Auskunft geben; es liegt jedoch keine Veranlassung vor, für die eine lufttrockene Verbindung einen kleineren Hydratwassergehalt anzunehmen als für die andere — womöglich infolge einer „gröberen“ chemischen Behandlung — und etwa darauf die größere Explosivität zurückzuführen; denn aus Goldhydroxyd $\text{Au}(\text{OH})_3$ mit wäßrigem Ammoniak erhält man bei kurzer Einwirkung Präparate (Atomverhältnis $\text{Au}:\text{N} = 1,1-1,2$), die stark explosiv sind, nach langer hingegen, wo sie sich dem Gehalte von 1,5 Mol.

Ammoniak nähern, solche, die nur mehr beim Erhitzen explodieren.

Seit langem hatte man die auffällige Beobachtung gemacht, daß das gewöhnliche Knallgold (d. h. mit $1\frac{1}{2}$ N) durch Erwärmen mit Wasser, Sauerstoffsäuren oder Alkalien bedeutend explosiver wird. Dies findet jetzt seine ganz natürliche Erklärung darin, daß bei allen diesen Behandlungen Ammoniak abgegeben wird und mehr oder weniger von dem explosiveren Monoamminaurihydroxyd entsteht:

*Bildung explosiver Gold-Ammoniakverbindungen
auf trockenem Wege.*

Entsprechend der Formel $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot n\text{NH}_3$ gelang es auch, auf trockenem Wege, durch Überleiten von *gasförmigem Ammoniak* über *Goldhydroxyd* bei *Zimmertemperatur* ein explosives Produkt darzustellen. Dasselbe enthielt nach zweitägiger Einwirkung etwa 1,15 Atome Stickstoff auf 1 Atom Gold und explodierte durch bloße Reibung. Die Reaktion verläuft also, wie zwischen wäßrigem Ammoniak und Goldhydroxyd, nur träge bis zum Ende (1,5). Die Einwirkung von *gasförmigem Ammoniak* auf neutrales *Goldchlorid* AuCl_3 in festem Zustande oder in ätherischer Lösung, wo keine Hydroxylionenwirkung möglich ist, führt hingegen zu farblosen oder hellgelben Additionsprodukten, die durchaus *unexplosiv* sind.¹⁾ Bei der Entstehung des Knallgolds ist also *einmal* eine *Hydroxylwirkung* notwendig, aber *nicht* um die Amin- oder Iminbindung zu erzeugen, sondern nur zur *Bildung des Metalloxyds*.

Das Diamidogoldchlorid.

Das Fehlen der Explosivität beim Diamidogoldchlorid findet im Lichte der angestellten Erörterungen durch die Abwesenheit von Sauerstoff seine formelle Erklärung.

¹⁾ Darüber wird später berichtet.

Lufttrocken enthält dasselbe aber noch Sauerstoff, entsprechend einem Mol. Wasser, und wird bei den engen Beziehungen zu den höheren und niedrigeren Komplexverbindungen zweckmäßig als Additionsprodukt $\text{AuOCl} \cdot (\text{NH}_3)_2$, *Diamminaurylchlorid*, formuliert, das dann erst sekundär Wasser verliert und in das *Substitutionsprodukt* übergeht.¹⁾ Wie groß die thermische Veränderung bei diesem freiwillig verlaufenden Vorgang

ist, läßt sich nicht voraussagen; eine Wärmeaufnahme ist es auf keinen Fall.

Der Energieinhalt des Diamminaurylchlorids $\text{AuOCl} \cdot (\text{NH}_3)_2$ aber ist wegen des noch ungünstigeren Verhältnisses zwischen Gold(oxyd) und Ammoniak — vgl. die Ausführungen beim Monoamminaurioxyd — und des sicher exothermen Charakters der Au-Cl-Bindung zweifellos geringer als in den beiden Ammingoldoxyden. Immerhin ist es sehr gut möglich, daß sowohl das Diamminaurylchlorid wie das daraus entstehende Diamidogoldchlorid noch eine positive Zerfallswärme hat. (Vgl. S. 171.)

Das säurehaltige „Knallgold“, Gemisch von $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ und $\text{X}(\text{NH}_2)\text{Au} \cdot \text{NH} \cdot \text{Au}(\text{NH}_2)\text{X}$.

Wie bereits erwähnt, ist nach dem Ergebnis der Analyse in dem „Chloridknallgold“ nach dem scharfen Trocknen der chlorhaltige Bestandteil frei von Sauerstoff, man muß ihm also die dem Diamidogoldchlorid nahestehende Formel eines Substitutionsprodukts

Diamido-imido-diaurichlorid, zuerteilen. In lufttrockenem Zustande hingegen ist auch der chlorhaltige Anteil sauerstoffhaltig und kann als Komplexverbindung $2\text{AuOCl} \cdot 3\text{NH}_3$, *Sesquiamminaurylchlorid*, aufgefaßt werden. Für die Explosivität des chlorhaltigen Knallgolds gelten also z. T.

¹⁾ Kohlschütter nimmt ein solches Zwischenprodukt, ein „basisches Ammoniaksalz“ $\text{HgCl}(\text{OH}) \cdot \text{NH}_3$, bei der Bildung des Quecksilberpräzipitats an.

wieder die Betrachtungen, die oben beim Diamidogoldchlorid angestellt worden sind; tatsächlich sind auch die halogenhaltigen Produkte bedeutend weniger explosiv als die halogenfreien.

Auch in dem *Nitrat*- und dem *Sulfatknallgold* muß auf Grund der Analyse der säurehaltige Anteil nach dem scharfen Trocknen als Substitutionsprodukt *Diamido-imido-diaurinitrat* bzw. *-sulfat* formuliert werden, während er wiederum in lufttrockenem Zustande Wasser enthält und als Sesquiamminauryl-nitrat (s. u.) bzw. *-sulfat* angesehen werden kann. Nun entstehen aber die säurehaltigen Produkte auch aus dem Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ mit den freien (Sauerstoff-)Säuren, sie sind also nicht nur formal, sondern auch genetisch (in ihrer wasserhaltigen Form) *Salze* der Sesquiamminauribase, z. B.

Allerdings verläuft diese Salzbildung selbst mit überschüssiger Säure nur langsam und unvollständig, ebenso wie bekanntlich auch die umgekehrte Reaktion. Dies erinnert sehr an das Verhalten der „Millonschen Base“ $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ und ihrer „Salze“.

Warum übrigens die Umwandlung der primären Komplexverbindung in das Substitutionsprodukt nur bei den Sesquiamminaurisalzen, nicht hingegen bei der freien Base erfolgt, darüber kann vorläufig nichts ausgesagt werden.

V. Betrachtung über die explosiven Ammoniakverbindungen der Edelmetalle im allgemeinen.

Die beim Gold gefundenen Resultate ermutigen zur Verallgemeinerung. Wenn die gegebene Erklärung für die Explosivität des Knallgolds richtig ist, so müssen ganz allgemein die Ammoniakverbindungen von Metall-oxyden, die leicht Sauerstoff abgeben¹⁾, also speziell von

¹⁾ Für das Ammoniumpermanganat, als Ammoniakverbindung des Manganheptoxyds (bzw. Hydrats), wurde schon erwähnt, daß es seiner Explosivität nach hierher gehört.

Edelmetalloxyden, explosiv sein unter der Voraussetzung, daß der Ammoniakgehalt nicht zu hoch ist.

Zunächst scheinen sich in der Literatur kaum Verbindungen zu finden, die hier in Betracht kämen, aber dieselben verstecken sich unter andern Formulierungen.

Hierher gehört erstens das sogenannte Bertholletische *Knallsilber*, entstehend aus Silberoxyd und Ammoniak. Von diesem ist wegen seiner äußerst brisanten Eigenschaften die absolute Zusammensetzung nie bestimmt worden, sondern es wurde nur, wieder von Raschig¹⁾, das Atomverhältnis von Silber zu Stickstoff festgestellt. Auf Grund des Ergebnisses 3:1 und 2:1 hat dann Raschig das Knallsilber als Ag_3N bzw. Ag_2HN formuliert. Nach den beim Golde gemachten Erfahrungen halte ich es für sehr wahrscheinlich, daß eine genaue Untersuchung, wenn sie möglich ist, beim Knallsilber die Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{O} + n\text{NH}_3$ ergeben wird. Das von Franklin²⁾ aus Silbernitrat mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak erhaltene Amid Ag-NH_2 scheint ein ganz anderer Körper zu sein.

Weiterhin gibt es auch ein „*Knallplatin*“, das aus Ammoniumplatinchlorid mit Ätzkali entsteht. Es hat — je nach der Darstellung — eine wechselnde Zusammensetzung, und E. v. Meyer³⁾, von dem die genaueste Untersuchung dieser Verbindungen stammt, hat den einzelnen Produkten ziemlich komplizierte Formeln zugelegt. Die Frage nach der Konstitution der Verbindungen und nach der Ursache ihrer Explosivität wurde offen gelassen. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Verbindungen um Analoga des „chlorhaltigen Knallgolds“. Die Zusammensetzung der Verbindungen spricht jedenfalls da-

¹⁾ Raschig, diese Annalen 233, 93 (1886).

²⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 46, 16 (1905).

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 18, 305 (1878).

für, eine Entscheidung könnte jedoch nur durch eine neue experimentelle Untersuchung herbeigeführt werden.

An der Grenze der Edelmetalle steht das *Quecksilber*, dessen Oxyd noch ein recht starkes Oxydationsmittel ist. Dementsprechend könnte eine Verbindung von Quecksilberoxyd und Ammoniak, wenn sie existierte, auch explosiv sein. Aus Quecksilberoxyd und Ammoniak entsteht bekanntlich die *Millonsche Base*, welche die Bruttoszusammensetzung $\text{NH}_3 \cdot \text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{OH})_2$, bzw. in scharf getrocknetem Zustande $\text{NH}_3 \cdot 2\text{HgO}$ hat, und diese ist tatsächlich, was lange bekannt, aber wenig beachtet ist, schwach *explosiv*; z. B. verknistert sie beim Zerreiben, und beim Erhitzen auf dem Spatel explodiert sie unter Umständen. Wir hätten also hier wieder eine Bestätigung der oben aufgestellten Regel.

Nun faßt man allerdings die Millonsche Base nicht als Additionsverbindung $\text{NH}_3 \cdot 2\text{HgO} (+ \text{H}_2\text{O})$ auf, sondern am verbreitetsten ist die von Hoffmann und Marburg¹⁾ in neuerer Zeit wieder verteidigte Formulierung

Das aus Millonscher Base bei höherer Temperatur entstehende sehr explosive Entwässerungsprodukt Hg_2NOH ist wohl sicher ein Substitutionsprodukt, ganz abgesehen von dem explosiven Nitrid Hg_3N_2 von Franklin²⁾; es wäre also wohl möglich, daß auch ein Körper von der angegebenen Formel der Millonschen Base vermöge seiner Hg-N-Bindung explosiv wäre. Die in den letzten Jahren angestellten Untersuchungen von Kohlschütter mit Plenkers und mit Belenky³⁾ haben jedoch gezeigt,

¹⁾ Diese *Annalen* **305**, 191 ff. (1899).

²⁾ *Zeitschr. anorg. Chem.* **46**, 18 (1905).

³⁾ Vgl. die schon erwähnten Dissertationen von Plenkers und Belenky. Da die Arbeiten anderweitig nicht veröffentlicht sind, gehe ich hier, im Einverständnis mit Herrn Prof. Kohlschütter, etwas näher darauf ein.

daß die, eine Zeitlang für *alle* Quecksilber-Stickstoffverbindungen angenommene, alte „Dimercuriammonium“-Formel auch bei der Millonschen Base, für die sie allein beibehalten wurde, durchaus nicht so begründet ist, wie es bei einer so einzig dastehenden Formulierung wohl notwendig wäre; insbesondere sprechen *gegen* dieselbe die sehr leichten Übergänge zwischen dem Chlorid der Millonschen Base $\text{HgO} \cdot (\text{NH}_2)\text{HgCl}$, dem unschmelzbaren Präzipitat $(\text{NH}_2)\text{HgCl}$ und dem schmelzbaren Präzipitat $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$, die unter ganz gelinden Bedingungen, durch Aufnahme bzw. durch Abspaltung von Chlorammonium in wäßriger Lösung in der Kälte, erfolgen. Der Übergang: schmelzbarer Präzipitat $\longrightarrow$ unschmelzbarer Präzipitat $\longrightarrow$ Millonsches Chlorid, ist nach Kohlschütter eine *Hydrolyse*; die Verbindung $\text{ClHg}(\text{NH}_2)$ entsteht wahrscheinlich über ein Zwischenprodukt wie $\text{ClHg}(\text{OH}) \cdot \text{NH}_3$, und das Millonsche Chlorid entsteht aus dem schmelzbaren Präzipitat, indem 1 Mol. desselben nach der Gleichung

in Salmiak und Quecksilberoxyd zerfällt, welch letzteres sich hernach mit einem zweiten Molekül $\text{ClHg}(\text{NH}_2)$ vereinigt zu $\text{HgO} \cdot \text{ClHg}(\text{NH}_2)$. Dies ist dann die *Konstitution des Chlorids der Millonschen Base*, und dasselbe gehört zur Klasse der basischen Mercurisalze, deren charakteristischster Vertreter das Oxycyanid $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ ist. Für die *Millonsche Base* ergibt sich daraus ohne weiteres die Formel $\text{HgO} \cdot (\text{NH}_2)\text{HgOH}$.

Jedenfalls ist es, wie oben beim Knallgold bereits betont, schwer einzusehen, wie durch eine Hydrolyse neue Metall-Stickstoffverbindungen *entstehen* sollen, wo doch sonst allgemein Metallamide oder -nitride durch Hydrolyse (mit Wasser oder Basen) unter Ammoniakabgabe *zerfallen*.

Ein anderes, schwer wiegendes Argument gegen die alte Formel ist dies, daß ein Ammoniumhydroxyd $\text{R}_4\text{N-OH}$ (worin kein „negativer“ Substituent vorhanden ist) nach allen Analogien eine starke Base sein müßte, während bekanntlich die Salzbildung der Millonschen Base sehr

wenig glatt verläuft und die Rückgewinnung der Base aus den Salzen überhaupt nicht gelingt. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die genannten Dissertationen verwiesen werden.

Kohlschütter diskutiert auch die Formel $\text{NH}_3 \cdot 2\text{HgO}$, und es sind von Plenkens sogar die Dissoziationsdrucke des Ammoniaks konstatiert und gemessen worden; schließlich wird aber doch der Formel $\text{HgO} \cdot (\text{NH}_2)\text{HgOH}$ der Vorzug gegeben, hauptsächlich weil die Base nicht aus Quecksilberoxyd und Ammoniakgas entstehen soll (nach andern Angaben wieder kann man sie nach dieser Methode tatsächlich erhalten), sondern nur mit wässrigem Ammoniak. Dies wird so ausgelegt, daß ein wesentlicher Teil des Bildungsvorgangs der Millonschen Base in dem Übergang von der Komplexverbindung in das Substitutionsprodukt besteht:

welcher nur unter der Wirkung der *Hydroxylionen* eintritt.¹⁾ Ähnlich soll auch die Bildung des unschmelzbaren Präzipitats $(\text{NH}_2)\text{HgCl}$ über ein hypothetisches Zwischenprodukt $\text{HgCl}(\text{OH}) \cdot \text{NH}_3$ verlaufen, das erst durch die Wirkung von freiem Ammoniak, d. h. Ammoniumhydroxyd, in die Verbindung $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$ umgewandelt wird.²⁾

Beim Gold geschieht dieser Übergang, wo er überhaupt eintritt (vgl. das „lufttrockene“ Diamidogoldchlorid und das säurehaltige Knallgold), erst nachträglich, beim „Trocknen“; das zunächst Isolierte ist ein Additionsprodukt.

Von der Kohlschüterschen Auffassung zu der neuen Formulierung $\text{NH}_3 \cdot 2\text{HgO}$ ist jedenfalls kein großer Schritt mehr, diese verdient daher bei den weitgehenden Analogien der Quecksilber-Stickstoffverbindungen mit

¹⁾ Vgl. Dissertation Plenkens S. 37, 46 und Dissert. Belenky S. 13 ff.

²⁾ Es ist nämlich festgestellt worden, daß die Bildung von $(\text{NH}_2)\text{HgCl}$ aus HgCl_2 und NH_3 mehr Ammoniak erfordert als, die Gleichung $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_2)\text{HgCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ verlangt.

den entsprechenden Goldverbindungen — die im Laufe der vorliegenden Untersuchung immer mehr hervorgetreten sind — wohl, einmal in Erwägung gezogen zu werden.¹⁾ Im Chlorid der Millonschen Base, das die Zusammensetzung $\text{HgO} \cdot (\text{NH}_3) \cdot \text{HgCl}$ hat, kann kein Additionsprodukt des Ammoniaks mehr vorliegen, es muß substituiert sein, genau wie auch für den chlorhaltigen Anteil des Knallgoldes Substitution angenommen werden mußte.

Zum Vergleich seien endlich die einander entsprechenden Verbindungen des Golds und des Quecksilbers hier nebeneinander aufgestellt.

Gold	Quecksilber
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_3$, Tetramminsalze	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_3$, Tetramminsalze ²⁾
unbekannt	$\text{HgCl}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$, schmelzbarer Präzipitat.
$(\text{NH}_3)_2\text{AuCl}$, Diamidogoldchlorid	$(\text{NH}_3)\text{HgCl}$, unschmelzbarer Präzipitat.
$\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, Sesquiamminaurioxyd	$\text{NH}_3 \cdot 2\text{HgO}$, Millonsche Base (wasserfrei).
$\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, Monoamminaurioxyd	

Bei den vom Sesquiamminaurioxyd und von der Millonschen Base sich ableitenden „Salzen“, z. B.

$\text{Cl}(\text{NH}_3)\text{Au} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Au}(\text{NH}_3)\text{Cl}$, Diamidoimidodiaurichlorid	$\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NH}_3)\text{Cl}$, Chlorid der Millonschen Base
--	--

ist eine formale Analogie nicht mehr vorhanden.

Experimenteller Teil.

I. Die chlorhaltigen Gold-Stickstoffverbindungen.

Einwirkung bestimmter Ammoniakmengen auf Goldchlorid.

1. Reihe: Angewandt je 4,92 ccm 1,402.ⁿ/₁₀- AuCl_4H , enthaltend 6,90 ccm ⁿ/₁₀-Au und 27,6 ccm ⁿ/₁₀-Cl. Nach Zugabe des Ammoniaks auf 20,0 ccm aufgefüllt.

¹⁾ Experimentelles Material soll, wenn möglich, noch beigebracht werden.

²⁾ Dieselben sind in neuerer Zeit von mir dargestellt worden; ihre Beschreibung wird später folgen.

a) + 5,6 ccm $\frac{n}{2}$ -NH₃ = 4 Mol. Der Niederschlag sitzt mäßig schnell ab. Die Flüssigkeit ist farblos und neutral.

In 10,0 ccm Lösung gef. 10,0 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃ und 9,95 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl.¹⁾
Also im Niederschlag

$$\text{Au} : \text{N} : \text{Cl} = 6,9 : 8,0 : 7,7 = 1,0 : 1,16 : 1,12.$$

• b) + 6,9 ccm $\frac{n}{2}$ -NH₃ = 5 Mol. Ziemlich langsam absitzend. Flüssigkeit farblos und neutral.

In 10,0 ccm Lösung 12,1 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃ und 11,6 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl.
Also im Niederschlag

$$\text{Au} : \text{N} : \text{Cl} = 6,9 : 10,3 : 4,4 = 1,0 : 1,49 : 0,64.$$

c) + 12,0 ccm $\frac{n}{2}$ -NH₃ = über 8 Mol. Sehr langsam absitzend.

In 10,0 ccm Lösung 24,8 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃ und 12,0 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl.
Also im Niederschlag

$$\text{Au} : \text{N} : \text{Cl} = 6,9 : 10,4 : 3,6 = 1,0 : 1,51 : 0,52.$$

2. Reihe: Angewandt je 5,0 ccm 2,74. $\frac{n}{10}$ -AuCl₄H, enthaltend 10,4 ccm $\frac{n}{10}$ -Au und 41,6 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl. Aufgefüllt auf 50,0 ccm.

a) + 6,25 ccm $\frac{n}{2}$ -NH₃ = 3 Mol. Sitzt schnell ab, die Lösung enthält noch Gold:

In 40,0 ccm Lösung 0,0579 g Au, 20,6 $\frac{n}{10}$ -NH₃ und 25,6 $\frac{n}{10}$ -Cl.
Also im Niederschlag

$$\text{Au} : \text{N} : \text{Cl} = 6,7 : 5,5 : 9,6 = 1,0 : 0,82 : 1,43.$$

Hier handelt es sich jedenfalls um ein kompliziertes Gemisch.

b) + 8,3 ccm $\frac{n}{2}$ -NH₃ = 4 Mol. Fällung vollständig.

In 10,0 ccm Lösung 6,25 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃ und 6,1 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl.
Also im Niederschlag

$$\text{Au} : \text{N} : \text{Cl} = 10,4 : 10,25 : 11,1 = 1,0 : 0,99 : 1,07.$$

c) + 12,5 ccm $\frac{n}{2}$ -NH₃ = 6 Mol.

In 10,0 ccm Lösung 9,45 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃ und 7,1 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl.
Also im Niederschlag

$$\text{Au} : \text{N} : \text{Cl} = 10,4 : 15,25 : 6,1 = 1,0 : 1,47 : 0,59.$$

¹⁾ Das Ammoniak wurde durch halogenfreie Lauge übergetrieben, und im Rückstand das Chlor nach Volhard titriert.

d) $+ 16,65 \text{ ccm } \frac{n}{2}\text{-NH}_3 = 8 \text{ Mol.}$

In 10,0 ccm Lösung 13,55 ccm $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$ und 7,35 ccm $\frac{n}{10}\text{-Cl}$.
Also im Niederschlag

$\text{Au} : \text{N} : \text{Cl} = 10,4 : 15,5 : 4,85 = 1,0 : 1,49 : 0,47.$

Titration von Goldchlorid mit Ammoniak und mit Kalilauge.

Wie erwähnt, gaben bereits die ersten Tropfen von $n/2$ -Ammoniak in der Goldchloridlösung einen bleibenden Niederschlag, während man einen solchen erst nach Zugabe von 1 Äqu. Ammoniak erwarten sollte. Da außerdem in der Literatur nie angegeben ist, daß die Salze der Goldchloridehlorwasserstoffsäure aus der Säure durch Neutralisation mit der äquiv. Menge einer Base hergestellt worden sind¹⁾, wurden einige spezielle Versuche angestellt:

Tatsächlich tritt bei langsamer Zugabe einer sehr verdünnten Ammoniaklösung (etwa $\frac{n}{50}$) so lange keine Fällung ein, bis 1 Äquiv. Ammoniak zugegeben ist. Die jetzt eingedampfte Lösung gibt die Krystalle von AuCl_4NH_4 . Erst weiterer Zusatz von Ammoniak erzeugt Fällung von Knallgold.

Ebenso kann man glatt das Kaliumsalz AuCl_4K erhalten, wenn man eine Goldchloridlösung mit 1 Äquiv. *Kalilauge* versetzt und dann eindampft. Setzt man aber weiter Lauge zu, so zeigt sich keinerlei sichtbare Änderung (etwa Fällung), und die Flüssigkeit *reagiert nach wie vor sauer* (durch Tüpfeln auf Lackmuspapier geprüft) so lange, bis etwa $2\frac{1}{2}$ Äquiv. im ganzen zugegeben sind. Dann bleibt die Lösung neutral bis zur Zugabe von etwa $3\frac{1}{2}$ Äquiv., erst weiteres Alkali verursacht alkalische Reaktion — ohne Fällung, aber unter teilweisem Verblässen der anfänglich gelben Lösung.

Dies Verhalten ist sehr merkwürdig und mit der gewöhnlichen Annahme, daß AuCl_4H eine einbasische Säure sei und daß die Au-Cl-Bindung kaum hydrolysiert wird,

¹⁾ Sondern immer durch Zugabe des betreffenden Chlormetalls zur Goldlösung und nachträgliches Eindampfen.

schwer verträglich.¹⁾ Es paßt dazu die Beobachtung von Kohlrausch²⁾, wonach eine sehr verdünnte Lösung von AuCl_4H sich nach ihrer Leitfähigkeit verhält wie eine Lösung von 4 Mol. Salzsäure. Jedenfalls verdienen diese Verhältnisse noch eine nähere Untersuchung.

Das Chloridknallgold,

Gemisch von $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ und $\text{HN}:[\text{Au}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$.

Analysen. Die hier angeführten Bestimmungen hatten hauptsächlich den Zweck, zu entscheiden, in welcher Form der chlorhaltige Anteil in dem gewöhnlichen Knallgold vorhanden ist. Um einigermaßen deutliche Zahlen zu erhalten, wurden verschiedene Produkte mit nicht zu kleinem Chlorgehalt untersucht. Dieselben waren mit einem Überschuß von Ammoniak hergestellt, zur Analyse kurz mit kaltem Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet.

I. Zur Bestimmung der absoluten Zusammensetzung der scharf getrockneten Substanz wurde eine Probe b) in lufttrockenem Zustande³⁾ analysiert, während eine andere Probe a) zur Ermittlung des Wassergehalts mit Kaliumsulfat gemischt⁴⁾ und über Phosphorpentoxyd zur Konstanz getrocknet wurde.

a) 0,1332 g, lufttrocken, verloren über P_2O_5 im Vakuum 0,0082 g.

¹⁾ Man müßte denn für die dem Aurat zugrunde liegende „Goldsäure“ eine merkwürdige Stärke annehmen, die wiederum mit den sonstigen Erfahrungen im Widerspruch steht.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 33, 272 (1900).

³⁾ Die absolute Zusammensetzung der „lufttrockenen“ ist hier wie auch bei den späteren knallgoldartigen Präparaten nicht ganz konstant, sondern erstens *schwankt* ihr (geringer) hygroskopischer Wassergehalt mit der Luftfeuchtigkeit, außerdem aber spielt wegen der langsamen *kontinuierlichen* Abgabe von Hydratwasser auch das „Alter“ eine Rolle. Darum mußten bei Parallelbestimmungen die Proben immer „gleichzeitig“ entnommen werden.

⁴⁾ Wegen der Beimischungen vgl. die Analyse des Sesquiamminaurioxyds im Abschnitt III.

b) 0,1418 g desselben Präparats, zur gleichen Zeit abgewogen, gaben 0,1053 g Au, 8,1 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₃ (= 0,0138 g) und 2,45 ccm $\frac{1}{10}$ -Cl (= 0,0087 g);

also Au : N : Cl = 5,34 : 8,1 : 2,45 = 1,0 : 1,52 : 0,46.

Aus Ia berechnet sich für die *Substanz Ib* ein Wassergehalt von 0,0087 g, d. h. ein *Trockengewicht* von 0,1331 g.

Die Summe von Au, NH₃ und Cl ist 0,1278 g, es bleibt also noch eine *Differenz* von 0,0053 g, die, als Sauerstoff in Rechnung gesetzt, 0,33 mg-Atomen O entspricht. Da die Substanz 0,534 mg-Atome Gold enthält, so käme also lange nicht 1 Atom O auf 1 Atom Au.

Dieser niedrige Sauerstoffgehalt muß eine Folge des Chlorgehalts sein, denn der *chlorfreie Anteil* des Gemischs kann nichts anderes sein als das *Sesquiamminaurioxyd*, in das bei fortschreitender Chlorentziehung das Produkt schließlich ja vollständig übergeht, und für welches, wie in Abschn. III gezeigt wird, die Zusammensetzung Au₂O₃.3NH₃ feststeht.

Setzt man zunächst willkürlich an, daß der chlorhaltige Bestandteil ganz sauerstofffrei ist und auf 1 Atom Gold 1 Atom Chlor enthält, d. h. die Zusammensetzung Au₂Cl₂(NH₂)₂NH hat, so erhält man:

	Au	N	Cl
im ganzen gefunden (mg-At.)	0,534	0,81	0,245
auf Au ₂ Cl ₂ (NH ₂) ₂ NH	0,245	0,37	0,245
chlorfreier Rest	0,289	0,44	0

Bringt man den Stickstoff nach dieser neuen Auffassung als Σ (NH₃ + NH₂ + NH) = 0,0133 g in Rechnung, so gibt die Summe der gef. Anteile 0,1273 g; die *Differenz* vom Gesamtgewicht ist 0,0058 g, d. h. *nicht ganz 0,4 mg-At. O, auf 0,29 mg-At. Au*: also gerade $1\frac{1}{2}$ O auf 1 Au (und $1\frac{1}{2}$ N), wie die erwartete Zusammensetzung Au₂O₃.3NH₃ des chlorfreien Anteils verlangt.¹⁾ Daraus kann man

¹⁾ Genau genommen müßten 0,0069 g O vorhanden sein; wenn man aber bedenkt, daß die Analyse schließlich doch indirekt ist und der Sauerstoff als „Rest“ bei einer ganzen Menge von einzeln bestimmten Bestandteilen gefunden wird, so muß der gefundene Wert durchaus befriedigen. Jedenfalls paßt keine andere, plausible Annahme so gut zu den gefundenen Zahlen; die später, im Abschnitt IV, angeführte Analyse des Nitratkallgoldes stimmt übrigens noch besser.

rückwärts schließen, daß die erst willkürlich gemachte Annahme richtig ist; *der chlorhaltige Anteil des Knallgolds ist wirklich sauerstofffrei* und hat die Zusammensetzung *Diamido-imido-diaurichlorid* oder vielleicht besser *Imido-bis-amidogoldchlorid*.

II. Das Knallgold wurde ohne Beimischung getrocknet (in einem verschließbaren Wägegglas) und dann die ganze Portion direkt analysiert. Bei dem nicht so explosiven Chloridknallgold ist dies relativ ungefährlich.

0,1684 g, lufttrocken, verloren im Vakuum über Phosphorpent-
oxyd 0,0146 g, entsprachen also 0,1538 g Trockensubstanz;
darin wurde gefunden 0,1222 g Au, 9,7 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₃
(= 0,0165 g) und 2,55 ccm $\frac{1}{10}$ -Cl (= 0,0091 g);
also Au : N : Cl = 6,2 : 9,7 : 2,55 = 1,0 : 1,56 : 0,41.

Führt man die Rechnung durch wie in Analyse I, so bleiben schließlich für den chlorfreien Anteil auf 0,365 mg-At. Au noch 0,0065 g = 0,41 mg-At. O als Differenz übrig. Das Resultat ist also jedenfalls wieder so zu deuten wie in I., es ist allerdings etwas ungenauer. (Vgl. die Anm. bei I.)

III. Ausführung genau wie in II.

0,2062 g, lufttrocken, verloren über P₂O₅ im Vakuum 0,0174 g,
entsprachen also 0,1888 g Trockensubstanz; darin wurde
gefunden 0,1508 g Au, 11,8 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₃ und 3,2 ccm $\frac{1}{10}$ -Cl;
also Au : N : Cl = 7,7 : 11,8 : 3,2 = 1,0 : 1,53 : 0,42.

Die weitere Auswertung führt zu demselben Ergebnis wie die früheren Analysen.

Unter der zulässigen Annahme (vgl. die Analysen in Abschn. III), daß in der lufttrockenen Substanz der chlorfreie Anteil als Sesquiamminaurihydroxyd 2Au(OH)₃·3NH₃ vorlag, also pro Atom Gold 1½ Mol. Hydratwasser enthielt, kann man aus dem Gesamt-Trockenverlust berechnen, daß der chlorhaltige Anteil noch 1 Mol. Wasser auf 1 Atom Gold enthielt, entsprechend der Zusammensetzung 2AuOCl·3NH₃, *Sesquiamminaurylchlorid*:

Bei Analyse II bleiben auf 0,255 mg-At. Au (des chlorhaltigen Anteils) noch 4,7 mg, d. i. 0,26 mg-Mol. H₂O übrig, bei III auf

0,32 mg At Au 5,3 mg, d. i. 0,29 mg-At. H_2O . Bei I bliebe allerdings bedeutend weniger, etwa $\frac{1}{4}$ H_2O auf 1 Au, dies ist aber jedenfalls so zu deuten, daß der gesamte Hydratwassergehalt bereits geringer geworden ist, das Minus verteilt sich demnach auf die beiden Bestandteile.

Verhalten. Den früheren ausführlichen Beschreibungen und dem in dieser Arbeit in anderem Zusammenhang Angeführten ist hier nur wenig hinzuzufügen. Bekanntlich löst sich Auriknallgold in *Salzsäure* (in der Kälte sehr langsam, beim Erhitzen rascher) auf zu Goldchlorid. Unmittelbar nach Zugabe der Säure, bevor Lösung eintritt, erleidet das Knallgold eine bedeutende *Farbaufhellung*. Es schien nicht ausgeschlossen, daß dabei durch Addition von Salzsäure Körper entstanden von der Zusammensetzung $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ bzw. $\text{AuCl}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{NH}_3$, die also gewissermaßen Analoga des schmelzbaren Präzipitats wären. Der Versuch, das hellgelbe Produkt zur Analyse durch bloßes Abpressen zu isolieren, führte jedoch zu unerfreulichen Körpern. Darum konnten nur „ausgewaschene“ Präparate zur Analyse gelangen:

Bei Nr. I war das Knallgold nur kurze Zeit mit etwa 2prozentiger Salzsäure behandelt, so daß kaum Gold in Lösung ging, dann mit Wasser neutral gewaschen, wobei die ursprüngliche braungelbe Farbe wiederkehrte. Präparat II war mit stärkerer Salzsäure erhalten, so daß schon wesentliche Mengen Gold in Lösung gegangen waren. Nr. I explodierte schwach beim Erhitzen, II verpuffte nur mehr.

- I. In ungewog. Menge, lufttrocken, 0,1298 g Au, 9,1 ccm $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$, 6,8 ccm $\frac{n}{10}\text{-Cl}$;
also $\text{Au} : \text{N} : \text{Cl} = 6,6 : 9,1 : 6,8 = 1,0 : 1,38 : 1,03$.
- II. 0,1979 g, einige Tage über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,1425 g Au, 8,6 ccm $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$, 10,15 ccm $\frac{n}{10}\text{-Cl}$;
also $\text{Au} : \text{N} : \text{Cl} = 7,2 : 8,6 : 10,15 = 1,0 : 1,19 : 1,41$.

Die Präparate, in denen also mit zunehmendem Gehalt an Chlor der Stickstoff (aber langsamer) abnimmt, tragen den Charakter von Zersetzungsprodukten. Es ist aber vielleicht kein Zufall, daß in Nr. I $\text{Au} : \text{Cl} = 1 : 1$ ist;

vgl. ähnliche Erfahrungen bei dem Monoamminaurioxyd (Abschn. III).

Durch Einwirkung von *Chlorammonium*-Lösung nimmt das Knallgold in der Kälte je nach der Konzentration wechselnde Mengen von Chlor auf; aus gesättigter Lösung außerdem noch Ammoniak, letzten Endes anscheinend unter Bildung von Diamidogoldchlorid.¹⁾

Wenn man hingegen mit konzentrierter Salmiaklösung im offenen Gefäß längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, so geht schließlich alles Knallgold in Lösung als $\text{AuCl}_4(\text{NH}_4)$, unter Entweichen von Ammoniak. Dieser Vorgang ist die Umkehrung der Bildung des Knallgolds:

Die umgekehrte Veränderung, den Übergang in den ammoniakreicheren Typus, erleidet das Knallgold, wenn man es in einer gesättigten Lösung von *Ammonnitrat* suspendiert und *Ammoniak* (nicht zu viel) einleitet. Es geht allmählich vollständig in Lösung, und aus der farblosen Flüssigkeit krystallisiert das (in Abschn. IV beschriebene) Tetramminaurinitrat. Da man aus diesem durch Chloride wieder Knallgold erhält, so ist die Reihe Goldchlorid $\rightarrow$ Knallgold $\rightarrow$ Tetramminsalz, und zurück, vollständig.

In einer mäßig konzentrierten Lösung von *Rhodan-ammonium* löst sich das Knallgold bereits in der Kälte glatt auf; in konzentrierter *Jodkalium*-Lösung in der Kälte nur langsam, schneller bei gelindem Erwärmen.

All diese Reaktionen sind mit frisch gefälltem, noch feuchtem Knallgold angestellt; getrocknete oder gar enthydratisierte Präparate reagieren viel träger.

Diamidogoldchlorid, $\text{Au}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$.

In 100 ccm kalt gesättigte Chlorammonlösung leitet man Ammoniakgas bis zum Gesamtvolum von etwa 150 ccm.

¹⁾ Vgl. bei dem Chloridknallgold aus Tetramminsalz + Chlormetall, Abschn. IV.

²⁾ Bzw. das Ammoniumsalz $\text{AuCl}_4(\text{NH}_4)$.

Dazu fügt man eine Lösung von 40 ccm $\frac{n}{5}$ - AuCl_4H , in der noch 12 g Chlorammon gelöst sind. Der allmählich sich ausscheidende Niederschlag wird nach 1 bis 2 Tagen in dünner Schicht auf ein gehärtetes Filter abgesaugt, dann — ohne Auswaschen! — schnell an der Filterpresse abgepreßt, sofort auf Ton gestrichen und etwa 1 Tag an der Luft getrocknet. Die Analysen¹⁾ sind alle mit Proben verschiedener Darstellung ausgeführt.

a) *Lufttrockene Substanzen.*

I. 0,2870 g	gaben 0,1915 g Au,	21,2 ccm $\frac{n}{10}$ - NH_3	u. 11,4 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl.
II. 0,2915 „	„	0,1978 „ „	21,9 „ „ „ 11,9 „ „ „
III. 0,1887 „	„	0,1266 „ „	13,85 „ „ „ 7,25 „ „ „
IV. 0,2537 „	„	0,1706 „ „	18,5 „ „ „ 10,1 „ „ „
Gef. Au : N : Cl			
I. 9,7 : 21,2 : 11,4 = 1,0 : 2,18 : 1,17.			
II. 10,05 : 21,9 : 11,9 = 1,0 : 2,19 : 1,19.			
III. 6,4 : 13,85 : 7,25 = 1,0 : 2,15 : 1,13.			
IV. 8,65 : 18,5 : 10,1 = 1,0 : 2,14 : 1,16.			

b) Zur *Bestimmung der absoluten Zusammensetzung* diente die Substanz von Analyse IV. Rechnet man (als Durchschnitt aus 0,14 und 0,16) 0,15 Moleküle Chlorammon auf 1 Atom Gold, so ergibt sich ein Gehalt von 0,0069 g Chlorammon, die 0,2537 g *Rohsubstanz* entsprachen also 0,2468 g *salmiakfreiem, lufttrockenem Produkt*, mit Au : N : Cl = 1 : 2 : 1.

Weiterhin verloren 0,2072 g *derselben* lufttrockenen Substanz, zur gleichen Zeit abgewogen, im Vakuum über Phosphorpentoxyd 0,0135 g. Im Rückstand²⁾ war Au : N noch = 1 : 2.

Auf die 0,2537 g der Analyse IV berechnen sich

¹⁾ Zur Analyse wurde mit schwefliger Säure auf dem Wasserbade reduziert, und im Filtrate vom Gold das Ammoniak durch halogenfreie Lauge abdestilliert, im Rückstand das Chlor nach Volhard titriert.

²⁾ Das getrocknete Produkt ist sehr hygroskopisch, wurde darum nicht direkt zur Analyse verwandt. Ein kleiner Verlust von Ammoniak beim Trocknen scheint darauf hinzudeuten, daß vielleicht in geringem Maße ein Übergang von Diamidogoldchlorid $\text{Au}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ in Diamido-imido-diaurichlorid $\text{Cl}(\text{NH}_2)\text{Au}.\text{NH}.\text{Au}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ + Ammoniak stattfindet.

also 0,0165 g Trockenverlust. Nach Abzug von Salmiakgehalt und Wasser bleiben 0,2303 g trockener, reiner Substanz. Rechnet man den gefundenen Goldgehalt (0,1706 g) darauf um, so ergibt sich:

Ber. für $\text{Au}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$		Gef.
Au	74,49	74,06

Also liegt *wasserfreies* Diamidogoldchlorid vor.

Für die wasserhaltigen Substanzen I bis IV, nach Abzug des Chlorammons (0,17, 0,19, 0,14 u. 0,15 Mol. auf 1 At. Au), ergeben sich die Werte:

Ber. für		Gef.			
$\text{Au}(\text{NH}_3)_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$		I	II	III	IV
Au	69,74	68,84	70,33	68,85	69,11,

die ganz gut auf die Formel $\text{Au}(\text{NH}_3)_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, d. h. $\text{AuOCl}(\text{NH}_3)_2$, *Diamminaurylechlorid*, stimmen.

Daß Diamidogoldchlorid ist auch in scharf getrocknetem Zustande nicht explosiv, sondern es verpufft nur schwach beim Erhitzen. Nach den Erfahrungen beim Sesquiamminaurihydroxyd (Abschn. III) wäre es nicht ausgeschlossen, daß der Salmiakgehalt der Produkte die Explosivität verdeckt; da man aber bei dem Ammingoldhydroxyd etwa 20 Proz. Salmiak braucht, um die Explosivität zu verdecken, die Präparate des Diamidogoldchlorids hingegen nur rund 3 Proz. enthalten, kann man wohl schließen, daß auch das reine Diamidogoldchlorid höchstens schwach explosiv ist.

Die *Veränderung*, die das Diamidogoldchlorid beim *Auswaschen* erleidet, ergibt sich aus der Analyse eines Präparates, das einigemal mit Wasser ausgewaschen war (ursprünglich dasselbe Produkt wie von Analyse IV):

0,1724 g, lufttrocken, gaben 0,1254 g Au, 11,1 ccm $\frac{1}{10}\text{-NH}_3$ und 4,9 ccm $\frac{1}{10}\text{-Cl}$;

also gefunden	Au : N : Cl = 6,4 : 11,1 : 4,9
für $\text{Au}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ berechnet	6,4 : 12,8 : 6,4
Differenz	1,7 1,5

Es ist also beim Auswaschen mehr Ammoniak als Chlor ausgetreten. Das stimmt überein mit dem Ergebnis

des im nächsten Abschnitt (II, E) beschriebenen ausführlichen Versuchs. Das Produkt war schwach explosiv.

In der ganz hellgelb gefärbten, stark ammoniakalischen, chlorammonhaltigen *Mutterlauge* des Diamidogoldchlorids sind noch beträchtliche Mengen *Gold in Lösung*, die auch nach längerem Stehen nicht ausfallen. Zur quantitativen Bestimmung wurde die Lösung auf dem Wasserbade — nach Zugabe von Wasser — eingedampft bis zum Vertreiben des Ammoniaks, wobei Fällung von Knallgold eintrat. Dasselbe wurde mit Salzsäure gelöst und das Gold durch SO_2 gefällt. Gefunden einmal in 40 ccm Lösung 0,0362 g Au, ein andermal in 150 ccm 0,1180 g, d. h. beide Male ungefähr entsprechende Mengen. Als was das Gold in Lösung ist, bleibt vorläufig unentschieden.

II. Einwirkung von Ammoniak und von Wasser auf die chlorhaltigen Produkte: Gleichgewichte.

A. Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid-Knallgold.

Das Knallgold wurde meist erst im Schüttelgefäß aus Goldchloridlösung mit Ammoniak hergestellt, weil auf diese Weise die Menge an Gold und Chlor am genauesten festzulegen war. Die Fällung des Goldes ist praktisch vollständig, der Goldgehalt des Niederschlags war somit konstant. Die Versuche sind z. T. im Thermostaten bei 25° ausgeführt, z. T. bei „Zimmertemperatur“. Die Resultate sind dieselben.

I. Versuchsreihe.

10,0 ccm AuCl_4H -Lösung, mit 0,2142 g Au und 42,7 ccm $\text{}^{n/10}\text{-Cl}$, + 20,0 ccm 1n-NH_3 , also Gesamtvolum 30,0 ccm. Jedesmal 20,0 ccm entnommen und darin Cl bestimmt; mit 1n-NH_3 wieder auf 30,0 aufgefüllt. Verdünnungsschema 30 — 20 + 20.

Temperatur 25° (Thermostat). Die angegebenen Zeiten bedeuten die seit der letzten Auffüllung verstrichenen Tage.

Tabelle Ia.

Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 20 ccm	Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 20 ccm
1	4	25,0 ¹⁾	7	2	0,4
2	5	9,0	8	2	0,25
3	3	3,7	9	1	0,15
4	2	1,85	10	1	0,05
5	1	1,05	11	1	< 0,05
6	1	0,65			Σ 42,15

Anfangs setzte sich der Niederschlag sehr langsam ab, darum mußte längere Zeit bis zur Probenahme gewartet werden.

Die Beziehung zwischen Chlorgehalt in Lösung und im Niederschlag ergibt sich aus der folgenden Tabelle, deren Einrichtung ohne weiteres klar ist. Die laufenden Nummern entsprechen der vorhergehenden Tabelle.

Tabelle Ib.

Nr.	Im ganzen vorhandenen Cl	Cl in Lösung			Cl im Niederschlag	
		in 20 ccm, zur Titration entfernt	in 10 ccm	im ganzen (in 30 ccm)	(auf 0,2142 g Au)	Atome auf 1 At. Au
1	42,7	25,0	12,5	37,5	5,2	0,48
2	17,7	9,0	4,5	13,5	4,2	0,385
3	8,7	3,7	1,85	5,55	3,15	0,29
4	5,0	1,85	0,9	2,75	2,25	0,21
5	3,15	1,05	0,5	1,55	1,6	0,15
6	2,1	0,65	0,3	0,95	1,15	0,105
7	1,45	0,4	0,2	0,6	0,85	0,08
8	1,05	0,25	0,125	0,35	0,7	0,065
9	0,8	0,15	0,075	0,25	0,55	0,05

Durch Einzeichnung in ein Koordinatensystem erhält man die im allgemeinen Teil (Seite 128) wiedergegebene Kurve. Analyse und Beschreibung des erhaltenen chlorfreien Produkts²⁾ folgen später.

¹⁾ Die angegebenen unbenannten Zahlen bedeuten hier und im folgenden immer cem $\frac{n}{10}$ -Lösung, also Zehntel mg-Atome.

²⁾ Bei den Versuchsreihen I bis IV ist es durchgängig dasselbe Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Die beiden folgenden Versuchsreihen II und III sind mit gleichen Mengen Goldchlorid unter ganz gleichen Bedingungen (Gesamtvolum und Verdünnungsschema) ausgeführt, nur das eine Mal in 1n-Ammoniak, das andere Mal in etwa 15n-Ammoniak.

II. Versuchsreihe.

10,0 ccm AuCl_4H -Lösung, mit 0,4072 g Au und 81,25 ccm $\frac{n}{10}\text{-Cl}$, + 50,0 ccm 1,35n- NH_3 (so daß die Lösung nach erfolgter erster Umsetzung gerade 1-normal ist in bezug auf freies Ammoniak), also Gesamtvolum 60,0 ccm. Cl jedesmal in 40,0 ccm bestimmt, mit 1n- NH_3 wieder auf 60,0 aufgefüllt. Verdünnungsschema also 60 – 40 + 40. Zimmertemperatur.

Tabelle IIa.

Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 40 ccm
1	10	47,5
2	3	17,3
3	4	7,0
4	3	3,4
5	4	2,0

Der Versuch wurde hier unterbrochen und chlorhaltige Ammoniaklösung zugesetzt, um wieder Chlor in den Niederschlag hineinzubringen. Die Chloraufnahme war aber sehr gering.

III. Versuchsreihe.

Genau wie bei II, aber mit konzentriertem Ammoniak. Schema 60 – 40 + 40. Zimmertemperatur.

Die Werte sind mit denen von Tabelle IIa — soweit dort bestimmt — durchaus übereinstimmend. Die kleine Differenz in Nr. 4 ist jedenfalls durch einen Titrationsfehler bedingt [wie ja überhaupt im ganzen 81,5 ccm $\frac{n}{10}\text{-Cl}$ abgespalten wurden, während nur 81,25 ccm ursprünglich vorhanden waren]. Daraus folgt, daß es auch

Tabelle IIIa.

Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 40 ccm	Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 40 ccm
1	10	47,5	9	4	0,45
2	3	17,3	10	2	0,3
3	2	7,0	11	2	0,2
4	3	3,5	12	3	0,15
5	2	2,0	13	3	0,125
6	2	1,3	14	3	< 0,1
7	3	0,85	15	3	< 0,05
8	4	0,675			Σ 81,5

rein präparativ keinen Wert hat, die Chlorabsplaltung durch konzentriertes Ammoniak zu bewirken, wie es die alten Autoren versuchten. Der einzige Vorteil ist vielleicht ein schnelleres Absitzen. Die folgende Tabelle IIIb ist ganz wie Ib eingerichtet und enthält die Auswertung von IIIa.

Tabelle IIIb.

Nr.	Im ganzen vorhandenen Cl	Cl in Lösung			Cl im Niederschlag	
		in 40 ccm, zur Titration entfernt	in 10 ccm	im ganzen (in 60,0 ccm)	(auf 0,4072 g Au)	Atome auf 1 At. Au
1	81,25	47,5	11,9	71,25	10,0	0,485
2	33,75	17,3	4,3	25,95	7,8	0,38
3	16,45	7,0	1,75	10,5	5,95	0,29
4	9,45	3,5	0,9	5,25	4,2	0,205
5	5,95	2,0	0,5	3,0	2,95	0,145
6	3,95	1,3	0,325	1,95	2,0	0,10
7	2,65	0,85	0,2	1,3	1,35	0,065
8	1,8	0,675	0,15	1,0	0,8	0,04
9	1,125	0,45	0,1	0,675	0,45	0,02
10	0,675	0,3	0,075	0,45	0,225	0,01
11	0,375	0,2	0,05	0,3	0,075	< 0,005

Bei der Einzeichnung in das Koordinatensystem deckt sich die Kurve sehr gut mit derjenigen von Tabelle Ib; für Versuchsreihe II gilt dann naturgemäß dasselbe; und die gleiche gute Übereinstimmung ergaben andere, einzeln bestimmte Werte, in der Figur mit $\odot$ bezeichnet.

B. Einwirkung von Ammoniak auf Diamidogoldchlorid.

IV. Versuchsreihe.

Angewandt 1,5398 g lufttrockenes Produkt mit 1,037 g Au und 56,7 ccm n_{10} -Cl. Mit 1n-Ammoniak auf 71,5 ccm aufgefüllt. In Nr. 1—11 im Thermostaten bei 25°, später bei Zimmertemperatur. Das Gleichgewicht stellte sich — vgl. Nr. 1—3 — ziemlich langsam ein, daher wohl die anfängliche Abweichung von der „Kurve“ (vgl. unten).

Tabelle IVa.

Nr.	Zeit (Tage)	entnommen ccm	Cl im Entnommenen	1 n-NH ₃ -Lösung zugefügt ccm	bleibendes Volum ccm
1	1	10,0	4,55	0	61,5
2	1	10,0	4,6	0	51,5
3	1	20,0	9,3	20,0	51,5

Jetzt weiter immer 20,0 ccm Lösung entnommen und 20,0 ccm 1n-NH₃ nachgefüllt. Schema 51,5 — 20 + 20.

Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 20,0 ccm	Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 20,0 ccm
4	2	6,6	23	4	0,45
5	2	4,8	24	1	0,45
6	2	3,65	25	1	0,4
7	1	2,8	26	1	0,4
8	1	2,25	27	4	0,35
9	1	1,85	28	1	0,35
10	1	1,55	29	2	0,3
11	1	1,35	30	1	0,2
12	70	1,35	31	3	0,2
13	4	1,2	32	2	0,2
14	2	1,05	33	2	0,2
15	5	0,85	34	2	0,2
16	5	0,8	35	3	0,15
17	1	0,75	36	2	0,15
18	1	0,65	37	2	0,1
19	2	0,55	38	2	< 0,1
20	16	0,55	39	2	< 0,1
21	1	0,5	40	3	0,05
22	2	0,45			Σ 56,35

Tabelle IVb ist aus IVa berechnet, genau wie die früheren entsprechenden.

Tabelle IVb.

Nr.	Im ganzen vorhandenes Cl	Cl in Lösung			Cl im Niederschlag	
		in 20 ccm, zur Titration entfernt	in 10 ccm	im ganzen (in 51,5 ccm)	(auf 1,037 g Au)	Atome auf 1 At. Au
3	47,5	9,3	4,65	23,95	23,55	0,45
4	38,2	6,6	3,3	17,0	21,2	0,40
5	31,6	4,8	2,4	12,35	19,25	0,365
6	26,8	3,65	1,825	9,4	17,4	0,33
7	23,15	2,8	1,4	7,2	15,95	0,305
8	20,35	2,25	1,125	5,8	14,55	0,275
9	18,1	1,85	0,925	4,75	13,35	0,255
10	16,25	1,55	0,775	4,0	12,25	0,23
11	14,7	1,35	0,675	3,5	11,2	0,21
12	13,35	1,35	0,675	3,5	9,85	0,185
13	12,0	1,2	0,6	3,1	8,9	0,17
14	10,8	1,05	0,525	2,7	8,1	0,155
15	9,75	0,85	0,425	2,2	7,55	0,145
16	8,9	0,8	0,4	2,05	6,85	0,13

Über die Abweichung der Werte Nr. 3—11 von den erwarteten ist bereits das Nötige gesagt.

Ein anderer, nicht bis zu Ende durchgeführter Versuch mit Diamidogoldchlorid, bei dem etwas länger auf die Einstellung des Gleichgewichts gewartet wurde, ergab sofort reguläre Werte:

In 10,0 ccm Lösg. 1,125 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl; im Niederschl. 0,2375 At. Cl auf 1 Au
 „ 10,0 „ „ 0,75 „ „ „ „ 0,1775 „ „ „ 1 „ „

C. Einwirkung von Ammoniumchlorid auf das Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Wie schon erwähnt, gelingt die Chloraufnahme nur in neutraler Lösung.

V. Versuchsreihe.

0,3459 g Sesquiamminaurihydroxyd, lufttrocken, mit 72,16 Proz. d. i. 0,2491 g Au, + 25,0 ccm 1,01. $\frac{n}{10}$ - NH_4Cl . Jedesmal in 10,0 ccm Lösung das NH_3 und Cl bestimmt; mit 1,01. $\frac{n}{10}$ - NH_4Cl wieder auf 25,0 aufgefüllt. Verdünnungsschema 25 – 10 + 10. Thermostat bei 25°.

Tabelle V.

Nr.	Zeit (Tage)	in 10,0 Lösung NH_3	Cl	Nr.	Zeit (Tage)	in 10,0 Lösung NH_3	Cl
1	3	9,75	8,55	7	2	10,1	9,85
2	3	9,9	9,0	8	2	10,15	9,95
3	2	10,15	9,35	9	1	10,15	10,0
4	1	10,1	9,5	10	1	10,1	10,0
5	1	10,15	9,65	11	1	10,15	10,05
6	2	10,15	9,75	12	1	—	10,05
							Σ 115,7
in den übrigen 15,0 ccm Lösung noch							15,1
also im ganzen in Lösung							130,8

Vor den einzelnen Probeentnahmen war natürlich noch kein Gleichgewicht erreicht wie bei den früheren Versuchen, sondern sie sollen nur das Fortschreiten der Chloraufnahme zeigen. Bei Nr. 11 und 12 ist aber jedenfalls die Grenze der Aufnahme fast erreicht. Der Chlorgehalt des Niederschlags ergibt sich als Differenz des zugesetzten und des in Lösung gebliebenen Chlors zu 5,7 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl; auf 1 Atom Gold kommen somit 0,45 Atome Chlor in Berührung mit einer $\frac{n}{10}$ -Salmiaklösung. Wichtig ist, daß nur Chlor und (fast) kein Ammoniak aufgenommen ist.

In einem andern Falle, in dem ein etwas trockeneres Knallgold mit 74,15 Proz. Au angewandt wurde, war die Chloraufnahme aus $\frac{n}{10}$ - NH_4Cl -Lösung träger und etwas geringer, sie betrug 4,15 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl auf 0,2500 g Au, oder 0,325 Atome Cl auf 1 Atom Au.

Auch aus Chlorkaliumlösung wurde Chlor aufgenommen, jedoch erheblich weniger bzw. langsamer als

aus Chlorammonlösung. Jedenfalls wirkt das entstehende Alkalihydroxyd hinderlich.

D. Einwirkung von Wasser auf Chlorid-Knallgold.

1. In der Kälte. Goldchloridlösung wurde mit überschüssigem Ammoniak gefällt, das Knallgold einige Male mit Wasser dekantiert, hernach mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und ganz wie früher von Zeit zu Zeit der Chlorgehalt der Lösung festgestellt. Der erst gelbbraune Niederschlag wurde allmählich mißfarbig und nahm eine höchst unangenehme kolloidale Beschaffenheit an (in Farbe und Habitus etwa einer aufgeschlammten Hefe gleichend), so daß nach dem Umschütteln jedesmal 8—10 Tage stehen gelassen werden mußte zur Klärung. Der Chlorgehalt wurde bald sehr gering und war nach $3\frac{1}{2}$ Monaten auf 0,05 ccm $\frac{1}{10}$ -Cl in 10,0 ccm Lösung gesunken. Eine ungewogene Probe des Knallgolds ergab jetzt:

auf 0,1473 g Au gef. 8,9 ccm $\frac{1}{10}$ - NH_3 und 2,15 ccm $\frac{1}{10}$ -Cl,
d. i. $\text{Au:N:Cl} = 7,5:8,9:2,15 = 1,0:1,19:0,29$.

Das Chlor ist also noch lange nicht vollständig abgegeben, außerdem aber ist auch viel Ammoniak (mehr als dem Chlor äquivalent) abgespalten worden, denn der Anfangsgehalt betrug rund 1,5 NH_3 und 0,5 Cl auf 1 Au. Jedenfalls erscheint es nicht möglich, auf diesem Wege zu einer einheitlichen Verbindung zu kommen.

2. In der Wärme. Bei Wasserbad-Temperatur verläuft die Entziehung des Chlors bedeutend glatter und schneller und führt schließlich zu dem Monoamminaurioxyd $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$. Vgl. dieses.

Die Einwirkung von Wasser auf den *Quecksilberpräzipitat* $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$ soll so verlaufen, daß äquivalente Mengen von Chlor und Ammoniak abgegeben werden (vgl. theoret. Teil); zur Prüfung, ob die Verhältnisse beim Golde ebenso liegen, mußte eine chlorhaltige Gold-Stickstoffverbindung von definierter Zusammensetzung herangezogen werden. Das führte zur Untersuchung der

E. Einwirkung von Wasser auf Diamidogoldchlorid.

VI. Versuchsreihe.

0,6340 g Diamidogoldchlorid mit 0,4303 g Au, 47,6 ccm n_{10} -NH₃ und 25,9 ccm n_{10} -Cl (Atomverhältnis Au:N:Cl = 1,0:2,19:1,19) wurden mit 25,0 ccm Wasser bei Zimmertemperatur digeriert. Zeitweise in je 10,0 ccm das NH₃ und Cl bestimmt, und mit 20,0 ccm Wasser wieder aufgefüllt. Verdünnungsschema 25—20+20. Auf Erreichung eines Gleichgewichts wurde kein besonderer Wert gelegt, wahrscheinlich war man jedoch nicht weit davon entfernt, vgl. die Differenz zwischen Nr. 10 und 11.

Tabelle VI, 1. Teil.

Nr.	Zeit (Tage)	in je 10,0 ccm		Nr.	Zeit (Tage)	in je 10,0 ccm	
		Cl	NH ₃			Cl	NH ₃
1	3	4,1	4,3	7	2	0,15	0,25
2	2	1,7	1,85	8	2	0,15	0,3
3	2	0,9	1,05	9	2	0,1	0,2
4	2	0,55	0,75	10	3	0,1	0,2
5	3	0,4	0,6	11	14	0,15	0,3
6	3	0,3	0,4				

Zur Beschleunigung der sehr langsam verlaufenden Abspaltung wurde jetzt die gleiche Substanz bei einem Gesamtvolum von 50,0 ccm täglich 10 Stunden auf dem Dampfbade digeriert, dann bis zum andern Tage stehen gelassen und in je 20,0 ccm das NH₃ und Cl bestimmt. Verdünnungsschema 50—40+40. Zeiten sind nicht angegeben, da sie immer gleich waren. Es dauerte sehr lange, bis die Lösung chlorfrei war.

Die Tabelle zeigt, daß durchgängig etwas mehr Ammoniak als Chlor abgespalten wird, wie früher für ein „ausgewaschenes“ Diamidogoldchlorid schon festgestellt wurde.¹⁾ Der Rückstand war dunkelbraun und explodierte, trocken, schon beim Reiben. Er war chlorfrei.

¹⁾ Dies berechtigt vielleicht zu der Annahme, daß primär überhaupt nur Ammoniak abgespalten wird, das Chlor erst sekundär durch Hydroxylwirkung.

Tabelle VI, 2. Teil.

Nr.	in je 20,0 cem		Nr.	in je 20,0 cem	
	Cl	NH ₃		Cl	NH ₃
12	1,05	1,15	24	0,1	0,2
13	0,65	0,65	25	0,1	0,2
14	0,5	0,5	26	0,1	0,15
15	0,35	0,4	27	0,1	0,15
16	0,275	0,4	28	0,05	0,15
17	0,225	0,3	29	0,1	0,15
18	0,2	0,25	30	0,1	0,15
19	0,2	0,25	31	0,05	0,1
20	0,2	0,25	32	0,05	0,15
21	0,1	0,25	33	0,05	0,1
22	0,1	0,2	34	< 0,05	0,1
23	0,1	0,2	Σ_{1+2} 13,4		16,3
also im ganzen entfernt 26,8				33,6	

Eine ungewogene Probe des Rückstands wurde mit Salzsäure erwärmt, dabei blieben 0,0904 g Au ungelöst, die Lösung enthielt 0,1841 g Au und 9,6 cem $\frac{n}{10}$ -NH₃. Das Verhältnis von ungelöstem zu gelöstem Metall ist = 1:2, danach wäre das Gold zweiwertig. Das Verhältnis Gesamt-Gold:Stickstoff = 13,9:9,6 = 3:2. Demnach würde, vorausgesetzt, daß die Verbindung wirklich einheitlich ist, ein Produkt $\text{Au}_3\text{N}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ resp. $3\text{AuO} + 2\text{NH}_3$ (+ aq?) vorliegen.

Raschig¹⁾ hat aus Goldmonoxyd AuO und Ammoniak einen schwarzen explosiven Körper erhalten, dem er die Zusammensetzung $\text{Au}_3\text{N}_2, x\text{H}_2\text{O}$ zuschreibt. Derselbe soll jedoch beim Kochen mit Wasser Stickstoff verlieren und in einen Körper mit dem halben Stickstoffgehalt, Au:N = 3:1, übergehen, während das oben erwähnte Produkt diese Eigenschaft nicht zeigt. Im übrigen bliebe noch aufzuklären, woher oben die Reduktion des 3 wertigen Goldes gerade zum 2 wertigen kommt; von einer teilweisen Oxydation des Stickstoffs kann sie nicht herrühren, denn

¹⁾ Diese Annalen 235, 352 (1886).

der Ammoniakgehalt des Rückstands ist gleich der Differenz zwischen dem des Diamidogoldchlorids und dem abgegebenen Ammoniak.

III. Die Ammingoldoxyde.

A. Das Sesquiamminaurioxyd $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$
und das Sesquiamminaurihydroxyd, $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Letztere Verbindung ist das Produkt der vollständigen Chlorabspaltung aus dem Chlorid-Knallgold oder aus dem Diamidogoldchlorid durch Ammoniak in der Kälte (Nr. A und B des vorhergehendes Abschnittes). Je nach der Herkunft sind die Präparate verschieden in Farbe und Verteilungszustand, wie schon erwähnt. Ihre Zusammensetzung und das sonstige Verhalten ist jedoch gleich. Anfangs wurde das Produkt von der Ammoniaklösung abgesaugt und direkt auf Ton getrocknet, später hingegen erst mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und Äther getrocknet — ohne Einfluß auf die Zusammensetzung. Die lufttrockenen Präparate stimmen, wenn nicht zu lange und intensiv getrocknet wurde¹⁾, recht gut auf die Zusammensetzung $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$, *Sesquiamminaurihydroxyd*; die schärfer, bzw. im Vakuum über Schwefelsäure oder über Phosphorpentoxyd getrockneten nähern sich in ihrer Zusammensetzung der Formel $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Die folgenden Analysen, bei denen der Hauptwert auf die relative Zusammensetzung gelegt ist, sind mit Präparaten von ganz verschiedener Herkunft ausgeführt:

I, II, VI, VII, VIII sind aus chlorhaltigem Knallgold wechselnder Darstellung mit *verdünntem*, III mit *konz. Ammoniak*, IV, V, IX aus Diamidogoldchlorid mit *verdünntem* Ammoniak hergestellt. Substanz V und IX identisch, ebenso VII und VIII.

¹⁾ Entsprechend den *niedrigsten* Werten des gefundenen Goldgehalts. Vgl. Note 3 S. 165.

I.	0,2989 g, lufttrocken, gaben 0,2182 Au und 17,65 cem $\frac{n}{10}$ -NH ₃ .								
II.	0,2091 g, „ „ 0,1509 „ „ 11,9 „ „								
III.	0,1380 g, „ „ 0,1024 „ „ 8,05 „ „								
IV.	0,1671 g, „ „ 0,1201 „ „ 9,5 „ „								
V.	0,1780 g, „ „ 0,1280 „ „ 10,4 „ „								
VI.	0,2585 g, „ „ 0,1879 „ „								
VII.	0,1056 g, 3 Tage über H ₂ SO ₄ ohne Vakuum, gaben 0,0807 Au und 6,45 $\frac{n}{10}$ -NH ₃ .								
VIII.	0,2147 g, 3 Wochen über H ₂ SO ₄ ohne Vakuum, gaben 0,1674 Au und 12,95 $\frac{n}{10}$ -NH ₃ .								
IX.	0,0804 g, 2 Wochen über P ₂ O ₅ im Vakuum, gaben 0,0620 Au und 4,65 $\frac{n}{10}$ -NH ₃ .								
	I	II	III ¹⁾	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Gef. N: Au	1,59	1,55	1,55	1,56	1,60	—	1,57	1,52	1,48
„ % Au	73,02	72,16	74,20	71,96	71,91	72,68	76,4	77,8	77,1
Ber. für 2Au(OH) ₃ .3NH ₃	72,02	% Au;	für Au ₂ O ₃ .3NH ₃	79,9	% Au.				

Während also bei den lufttrockenen Produkten etwas zu viel Ammoniak gefunden wurde, das jedenfalls „mechanisch“ anhaftete, ergaben die scharf getrockneten Proben (VIII und IX) das richtige Verhältnis Au:N = 1:1,5. Die Präparate I bis VI explodierten nicht durch Reibung, wohl aber VII bis IX. Bei langem Liegen an der Luft werden die ersten Präparate auch hoch explosiv, weil sie Hydratwasser abgeben.

Wasserverlust beim Erhitzen; absolute Zusammensetzung.
Wegen der äußerst explosiven Eigenschaften der scharf getrockneten Produkte wurde die Substanz vor dem Erhitzen mit indifferenten Mitteln vermischt. Dadurch ließ sich die Manipulation durchaus gefahrlos gestalten. Die Vorprüfung ergab, daß Zusatz von Chlorammonium schon in relativ kleinen Mengen die Explosivität aufhebt, und zwar genügen dazu 25 Proz. Zusatz, nicht hingegen 12 Proz. Dabei ist aber jedenfalls eine chemische Reaktion mit im Spiele: Übergang in ein chlorhaltiges Substitutionsprodukt (wie ja bereits mit wäßrigem Chloram-

¹⁾ Der geringere Wasser-, d. h. größere Goldgehalt dieses Produktes kann nicht von einer „enthydratisierenden“ Wirkung des konz. Ammoniaks kommen, vgl. unten „Einwirkung von konz. NH₃“, sondern er ist durch längeres Trocknen bestimmt.

monium das Diamidogoldchlorid entsteht). Viel schwächer wirkt Kaliumsulfat. Man braucht davon etwa das vierfache Gewicht, um ein nicht explosives Gemisch zu erhalten. Weil bei ihm eine chemische Einwirkung so gut wie ausgeschlossen war, wurde es für die quantitativen Versuche benützt.

Eine gewogene Menge lufttrockener Substanz von bekannter absoluter Zusammensetzung wurde sorgfältig mit reinstem geglühten Kaliumsulfat (etwa 5fache Menge) zerrieben und quantitativ in ein Porzellanschiffchen gebracht. Letzteres konnte in einem Glasrohr, das in einem geschlossenen Asbest-Heizkasten eingebaut war, auf bestimmte Temperaturen geheizt werden. Während des Erhitzens strich ein langsamer trockener Luftstrom durch das Rohr. Die Wägung des Schiffchens geschah in einem verschlossenen Wägegglas, da die trockene Substanz äußerst hygroskopisch ist (die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaßregel ist wohl hauptsächlich daran schuld, daß bei den obigen Analysen VIII und IX die gefundenen Goldwerte noch zu niedrig sind!).

1. 0,1649 g lufttrockenes Produkt (mit 72,0 Proz. Au, von Analyse IV), erst 2 Stunden auf 80°, dann noch 3 Stunden auf 80—105° geheizt, verloren 0,0147 g. Gewicht der getrockneten Substanz also 0,1502 g und ihr Goldgehalt $\frac{72,0 \cdot 1649}{1502} = 79,0$ Proz. Ber. 79,9 Proz. für $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

2. 0,2054 g lufttrockenes Produkt (mit 72,0 Proz. Au, dieselbe Substanz), erst 3 Stunden auf 105—108°, dann noch 2½ Stunden auf 100—105° erhitzt, verloren 0,0194 g. Gewicht der getrockneten Substanz also 0,1860 g und ihr Goldgehalt $\frac{72,0 \cdot 2054}{1860} = 79,5$ Proz. (statt 79,9).

Die getrockneten Produkte waren stumpf kakao-braun, nicht dunkelbraun gefärbt und lösten sich — wenn nicht zu hoch erhitzt war! — noch ohne wesentlichen Rückstand in warmer Salzsäure auf. In der getrockneten Substanz von Versuch 2 wurde auf 0,1441 g Au 10,75 ccm $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$ gefunden, also $\text{Au:N} = 1:1,47$, d. h. noch wie 1:1,5.

Verunreinigungen. Das von Dumas im Knallgold angenommene einwertige Gold ist, wie bereits Raschig festgestellt hat, eine Verunreinigung durch nachträgliche Reduktion. Dieselbe läßt sich vermeiden, wenn man ein von organischen Substanzen freies Ammoniak (aus der Bombe) benützt und Staub u. dgl. sorgfältig fernhält.

Hingegen enthielten sämtliche untersuchte Proben des Sesquiamminaurihydroxyds merkliche Mengen von *Kieselsäure*, die beim Auflösen in Salzsäure als flockig gelatinöser, schmutzig weißer Rückstand hinterbleibt. Natürlich stammt sie aus den Glasgefäßen, von der langen Behandlung mit dem Ammoniak her. In einem Falle wurde gegen 1,5 Proz. SiO_2 gefunden, in der Regel war der Gehalt geringer. Bei den meisten Analysen wurde das Gold nicht erst durch Salzsäure herausgelöst und dann gefällt, sondern sofort mit schwefliger Säure reduziert, wobei natürlich das Siliciumdioxyd als Gold mitgewogen wurde. Der dadurch bedingte Fehler hebt sich, da die Kieselsäure (als Hydrat) auch in der ursprünglichen Substanz mitgewogen wurde, in der prozentischen Zusammensetzung ungefähr heraus, wie leicht zu übersehen.

Eine zweite „Verunreinigung“, die fast jedes Knallgold-Präparat enthält, scheint bisher übersehen worden zu sein: Alle Proben desselben, soweit sie ohne besondere Vorsichtsmaßregeln hergestellt sind, geben mit verdünnten Mineralsäuren¹⁾ eine recht merkliche Gasentwicklung. In dem Gase wurde zunächst ein Oxydationsprodukt des Ammoniaks (parallel gehend mit einer ev. Reduktion des Goldes!), etwa Stickoxydul oder Stickstoff vermutet. Es entpuppte sich jedoch schließlich als *Kohlensäure*, jedenfalls bedingt durch den Carbonatgehalt des Ammoniaks. Dem entsprechend erwies sich ein mit Ammoncarbonat statt mit Ammoniak hergestelltes, auffallend hellgelbes (!)

¹⁾ Auch mit Chlorammonlösung, was bei den Gleichgewichtsversuchen sich durch Schaumbildung sehr unangenehm bemerkbar machte.

Knallgold als besonders stark kohlensäurehaltig, während andererseits durch sehr vorsichtiges Arbeiten mit carbonatfreiem Ammoniak schließlich ein Präperat erhalten werden konnte, das fast kein Gas mehr entwickelte. Bei der langen Dauer des Versuchs konnte ein absoluter Ausschluß der Kohlensäure nicht erreicht werden. Übrigens scheint auch das trockene Produkt Kohlensäure anzuziehen. — Von der dem Ammingoldoxyd analogen Millonschen Base ist es übrigens längst bekannt, daß sie Kohlensäure absorbiert.

Einwirkung von kaltem Wasser. Frisch bereitetes, mit Wasser gewaschenes, noch feuchtes Sesquiamminaurihydroxyd wurde in einem verschlossenen Gefäß mit Wasser digeriert. Allmählich wurde die Flüssigkeit alkalisch (gegen Curcuma). Das Wasser wurde öfters in zunehmenden Zwischenräumen erneuert, die Ammoniakabgabe wurde immer geringer. Als schließlich trotz 14tägigen Digerierens das Wasser kaum mehr alkalische Reaktion annahm, wurde das — im Aussehen unveränderte — Produkt analysiert.

In ungewogener Probe gef. 0,1420 g Au und 10,6 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃;
d. h. Au:N = 7,2:10,6 = 1,0:1,47.

Das Sesquiamminaurihydroxyd wird also von kaltem Wasser selbst bei langdauernder Einwirkung so gut wie nicht zersetzt. Die geringe anfängliche Ammoniakabgabe rührt von den stets vorhandenen kleinen Mengen adsorbierten Ammoniaks. Das mit Wasser behandelte Produkt explodiert, lufttrocken, nur beim Erhitzen, nicht beim Kratzen.

Einwirkung von heißem Wasser. Es wurde analog wie oben, aber auf dem lebhaft siedenden Wasserbad mit öfters erneuertem Wasser digeriert. Die Ammoniakabgabe war viel schneller und größer. Nach längerer Behandlung (20—30 Stunden) wurde bzw. blieb die Flüssigkeit neutral. In zwei ungewogenen Proben wurde das Verhältnis Au:N bestimmt:

1. 15^h lang digeriert: Gef. 0,2778 g Au, 15,5 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃;
d. h. Au:N = 14,1:15,5.
2. 33^h lang digeriert: Gef. 0,0898 g Au, 4,45 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃;
d. h. Au:N = 4,55:4,45 = 1:1.

Durch heißes Wasser verliert das Sesquiamminauri-hydroxyd also $\frac{1}{3}$ seines Stickstoffs und geht über in das später beschriebene Monoamminaurihydroxyd. Dasselbe ist gegen weitere Behandlung mit heißem Wasser beständig, ist dunkel und mißfarbig und explodiert, lufttrocken, schon beim Kratzen. Die Substanz von Bestimmung 2 hinterließ beim Auflösen in Salzsäure eine Spur metallischen Goldes, es war also geringe Reduktion eingetreten, daher wohl auch die Dunkelfärbung.

Einwirkung von konz. Ammoniak. Auch bei dreiwöchigem Stehen nahm das Sesquiamminaurihydroxyd keine wesentliche Menge von Ammoniak auf: Zur Analyse wurde absichtlich nicht mit Wasser, sondern nur mit Alkohol und Äther gewaschen.

0,1530 g, lufttrocken, gaben 0,1115 g Au (= 72,86 Proz.) und 9,2 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃;
d. h. Au:N = 5,66:9,2 = 1,0:1,62.

Das Resultat steht in Übereinstimmung mit dem der (zeitlich jüngeren) Analyse III auf S. 183. Das lufttrockene Produkt explodiert nur beim Erhitzen.

Einwirkung von Säuren und Alkalien. Durch Salzsäure wird das Sesquiamminhydroxyd (ev. beim Erwärmen) schließlich vollständig gelöst unter Bildung von Goldchlorid. Die hellgelben chlorreichen Zwischenprodukte sind identisch mit den beim Chlorid-Knallgold (s. d.) erhaltenen. Verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure verändern hingegen in der Kälte nur wenig: Eine Probe blieb mit 1n-Schwefelsäure über zwei Monate lang unter häufigem Umschütteln stehen, das Produkt färbte sich allmählich grünlichbraun. Dann wurde abfiltriert und zur Analyse ausgewaschen, bis das Waschwasser neutral war.

In ungewogener Probe gef. 0,2581 g Au, 19,0 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃,
0,0786 g BaSO₄ (0,0323 SO₄);

d. h. Au:N: $\frac{1}{2}$ SO₄ = 13,1:19,0:6,8 = 1:1,45:0,52.

Es war also eine ganz erhebliche Menge Schwefelsäure aufgenommen, das Verhältnis Au:N hingegen noch fast unverändert geblieben.

Das kleine Minus an Stickstoff, d. h. Plus an Gold ist wohl auf geringfügige Reduktion (daher die Dunkelfärbung) zurückzuführen. Das lufttrockene Produkt explodierte nur durch Erhitzen.

Beim *Erwärmen mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure* hingegen wird — noch schneller als mit Wasser — reichlich Ammoniak abgespalten, und zwar hört, im Gegensatz zur Wirkung des Wassers, diese Abspaltung *nicht* auf, nachdem das Verhältnis Au:N = 1:1 erreicht ist. Die entstehenden Produkte sind mißfarbig und explodieren bei bloßer Berührung — solange der Ammoniakverlust nicht zu weit getrieben ist (vgl. Monoamminaurioxyd, weiter unten). Ebenso wirkt *Alkali*.

Kalte konz. Salpetersäure, sogar 98prozentige, verändert das Sesquiamminaurihydroxyd ebensowenig wie bekanntlich konz. Schwefelsäure; natürlich abgesehen von einer Aufnahme von Salpetersäure.

B. Diammin-triauro-oxyd, $\frac{2}{3}$ Au₂O.2NH₃.

Beim Erhitzen auf 100—105° gibt das Sesquiamminaurihydroxyd 2Au(OH)₃.3NH₃ nur Hydratwasser ab, bleibt im übrigen aber unverändert (vgl. oben); beim vorsichtigen Erhitzen (mit Kaliumsulfat-Zusatz) auf 115—120° tritt hingegen unter erneuter Abgabe von Wasser und außerdem Ammoniak tiefere Zersetzung ein. Die Masse wird schwarz, und das durch Herauslösen des Alkalisalzes mit Wasser abgetrennte, neue Produkt explodiert, lufttrocken, beim bloßen Berühren. Zur Analyse wurde eine ungewogene Probe (samt K₂SO₄) mit verdünnter Salzsäure erwärmt, dabei ging nur ein Teil des Goldes langsam in Lösung, ein Teil blieb als Metall zurück:

Gef. 0,0550 g ungelöstes, 0,0280 g gelöstes (= 0,0830 im ganzen)
 Au, 2,7 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃;
 ungelöstes: gelöstem Au = 2:1, also das Gold in Auro-Form.¹⁾
 Gesamt-Au:N = 4,2:2,7 = 3:2.

Dem würde etwa die Formel Au₃N.NH₃ entsprechen. Dies kann aber nicht die absolute Zusammensetzung sein, auf Grund der Gewichtsabnahme bei seiner Bildung aus der Auriverbindung. Der quantitative Versuch wurde ganz analog ausgeführt wie die früheren Versuche über die Entwässerung des Sesquiamminaurihydroxyds.

0,304 g Sesquiamminaurihydroxyd mit 73,0 Proz., d. i. 0,222 g Au (entsprechend also 0,278 g trockenem Au₂O₃.3NH₃ mit 79,9 Proz. Au) verloren nach 2 stündigem Erhitzen auf 100—105° und hernach 2 mal 2 stündigem Erhitzen auf 115—120° im ganzen 58 mg. Davon kommen 26 mg auf den „Trockenverlust“, die übrigen 32 mg auf die Bildung der Auro- aus der Auriverbindung. Für den Übergang

würde sich eine um 20 mg größere Abnahme berechnen.

Aus dem Gewicht der „zersetzten“ Substanz, 0,246 g, und der vorhandenen Goldmenge von 0,222 g ergibt sich deren Goldgehalt zu 90,2 Proz.

	Ber. für Au ₃ N.NH ₃	Ber. für $\frac{2}{3}\text{Au}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$	Ber. für 3 AuOH.2NH ₃
Au	95,0	91,1	87,4

Also ist die Auroverbindung noch *sauerstoffhaltig*, und zwar sprechen die erhaltenen Werte für die Formel $\frac{2}{3}\text{Au}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$, d. h. ein *Diammin-triauro-oxyd*.

Eine Verbindung Au₃N.NH₃ + 4H₂O, *Sesquiauroamin*, aus Aurohydroxyd und wässrigem Ammoniak entstehend, ist schon früher von Figuier²⁾ und von Raschig³⁾ beschrieben, wobei die Parallele mit dem gleichfalls explosiven Jodstickstoff J₃N.NH₃ besonders hervorgehoben wird. Der Körper soll beim Kochen mit Wasser ($\frac{1}{4}$ Stunde lang) glatt die Hälfte seines Stickstoffs (als Ammoniak) abgeben unter Bildung der Verbindung Au₃N + 5H₂O, *Triauroamin*, in welcher der Stickstoff sehr fest haften soll.

¹⁾ Entsprechend der Umsetzung: 3 Auro → 1 Auri + 2 Au-Metall.

²⁾ Ann. chim. phys. [3] 11, 338 (1844).

³⁾ Diese Annalen 235, 349 (1886).

Die neue, auf trockenem Wege erhaltene Auroverbindung gab beim gelinden Kochen mit Wasser eine gleichmäßige langsame Gasentwicklung, von *Stickstoff*, außerdem entwich Ammoniak, ein Stillstand war nicht zu beobachten. Nach einstündigem Kochen wurde unterbrochen und das nunmehr dunkelviolette Produkt abfiltriert. Da mit heißer Salzsäure nur sehr wenig in Lösung ging, wurde nur der Gesamtgoldgehalt bestimmt und im Filtrat das Ammoniak — in einer ungewogenen Menge.

Gef. 0,0836 g Au und 0,7 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃.

Die Substanz war also zum großen Teil bis zu metallischem Gold zersetzt, es ist darum sehr wahrscheinlich, daß das „Triauroamin“ von Raschig nur ein Zufallsprodukt war.

C. *Monoamminaurioxyd*, Au₂O₃.2NH₃.

Dasselbe entsteht, wie oben erwähnt, aus dem ammoniakreicheren Produkt 2Au(OH)₃.3NH₃ durch fortgesetztes Behandeln mit heißem Wasser. Bequemer erhält man es direkt aus Goldchlorid und überschüssigem Ammoniak durch andauerndes Digerieren des zunächst gefällten chlorhaltigen Knallgolds auf dem lebhaft siedenden Wasser mit oft erneuertem Wasser, wobei dafür zu sorgen ist, daß in der ersten Zeit noch freies Ammoniak vorhanden ist. Wenn (nach etwa 25stündiger Behandlung) die Flüssigkeit chlorfrei bleibt, ist die Darstellung beendet. Da besonders gegen Ende kleine Mengen des Niederschlags suspendiert bleiben, so klärt man zur Prüfung auf Chlor (sonst nicht!) Proben der Flüssigkeit durch Erwärmen mit Ammoniak und etwas Kaliumsulfat.

Das erhaltene Produkt ist gelbbraun, meist etwas mißfarbig von spurenweiser Reduktion. Da es schon in frisch lufttrockenem Zustande beim bloßen Reiben explodiert, wurden zur Bestimmung des Atomverhältnisses Au:N ungewogene, feuchte Proben analysiert.

I. Auf 0,3697 g Au gef. 14,2 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃.

II. „ 0,2186 „ „ „ 10,95 „ „ „

III. Auf 0,2058 g Au gef. 10,75 cem $\frac{n}{10}$ -NH₃.

IV. „ 0,2196 „ „ „ 11,55 „ „ „	I.	II.	III.	IV.
Gef. N: Au	1,04	0,99	1,03	1,04

Zur Bestimmung der absoluten Zusammensetzung wurde eine ungewogene Probe des feuchten Präparats mit viel Bariumsulfat zerrieben, dann das Gemisch über Phosphor-pentoxyd im Vakuum getrocknet und nach eingetretener Konstanz gewogen. Hernach wurde durch Erwärmen mit verdünnter, etwa 5prozentiger Salzsäure die Gold-verbindung herausgelöst und das Bariumsulfat nach dem Erkalten abfiltriert und zurückgewogen.¹⁾ Die Differenz gibt das Gewicht der trockenen Goldverbindung. In der salzsauren Lösung konnten Gold und Stickstoff bestimmt werden, es waren also alle Daten zur Bestimmung der absoluten Zusammensetzung gegeben. Das Bariumsulfat war mit überschüssiger Schwefelsäure in der Siedehitze gefällt, sorgfältig ausgewaschen und gegläht.

Gewicht von trockener Goldverbindung + BaSO ₄	3,0663
„ „ BaSO ₄	2,7188
also Goldverbindung	0,3475 g
Darin gefunden 0,2883 g Au = 83,1 Proz.	
Ber. f. Au ₂ O ₃ .2NH ₃	82,8 Proz.

Das Verhältnis Au:N = 1:1 ist in dem getrockneten Produkt noch unverändert. Es liegt also das Monoammin-aurioxyd Au₂O₃.2NH₃ vor. Dem lufttrockenen Produkt kann man wohl unbedenklich die Formel Au(OH)₃.NH₃, Monoamminaurihydroxyd, zuschreiben, obwohl diese Zusammensetzung wegen des umständlichen Trocknens nicht durch eine Analyse belegt werden konnte.

Einwirkung von verdünntem Ammoniak. So wie das Monoamminaurihydroxyd aus der Sesquiamminverbindung durch Abspaltung von Ammoniak beim Erwärmen mit Wasser entsteht, so nimmt es umgekehrt beim Behandeln

¹⁾ Es wurde durch einen blinden Versuch festgestellt, daß die Löslichkeit des Bariumsulfats in der Salzsäure (etwa 20 cem angewandt) zu vernachlässigen war. Sie betrug nur wenig über 1 mg.

mit wäßrigem Ammoniak (kalt) wieder Ammoniak auf, jedenfalls unter Bildung des Sesquiamminaurihydroxyds. Diese Aufnahme verläuft aber ziemlich träge¹⁾, nach zwei Tagen war das Verhältnis N: Au erst 1,19. (Gef. in ungewogener Menge 0,0440 g Au und 2,65 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃.) Das Produkt explodierte noch beim Reiben.

Einwirkung von heißer verdünnter Salpetersäure. Eine Probe Monoamminaurihydroxyd (N: Au = 0,99) wurde etwa 10 Stunden lang mit verdünnter (2n-) Salpetersäure auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung enthielt danach Ammonsalz. Dieselbe Behandlung wurde am andern Tage mit neuer Salpetersäure wiederholt. Dann wurde das schmutziggelbe Produkt abfiltriert und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser kaum mehr sauer reagierte, was sehr lange dauerte. Die getrocknete Substanz explodierte nicht mehr durch Kratzen, aber sehr heftig beim Erhitzen. In warmer Salzsäure löste sie sich vollständig auf, also war keine Reduktion des Goldes eingetreten. Zur Analyse kam eine ungewogene Menge des feuchten Produktes.

Gef. auf 0,2585 g Au 9,4 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃;

also Au: N = 13,1: 9,4 = 1,0: 0,72.

Selbstverständlich, wie auch direkt festgestellt wurde, ist bei dem eben willkürlich herausgegriffenen Punkte die Ammoniakabgabe noch nicht zu Ende, man kann vielmehr mit ziemlicher Bestimmtheit annehmen, daß durch genügend lang fortgesetztes Behandeln mit heißer verdünnter Salpetersäure diesem beständigsten, also *jedem* Amminaurihydroxyd schließlich alles Ammoniak entzogen werden könnte.

Alkali wirkt ähnlich, dabei läßt sich aber gleichzeitige Reduktion des Goldes schwer vermeiden, wodurch die Resultate verwischt werden.

Einwirkung von Salzsäure. Die noch feuchte Mono-

¹⁾ Genau so wie die Ammoniakaufnahme des Goldhydroxyds, vgl. weiter unten.

amminverbindung wurde mit verdünnter (etwa 1n-) Salzsäure einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Allmählich ging etwas Gold in Lösung. Der noch ungelöste Rückstand wurde abfiltriert und ausgewaschen bis zur neutralen Reaktion. Das getrocknete Produkt war braun gefärbt und verpuffte nur mehr beim Erhitzen. In ungewogener Menge wurde gefunden:

0,3110 g Au, 12,55 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃, 15,7 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl;
also Au : N : Cl = 15,8 : 12,55 : 15,7 = 1,0 : 0,79 : 0,99.

Es gelingt also bei dem stickstoffärmeren Ammin-goldhydroxyd ebensowenig wie früher bei dem stickstoff-reicheren¹⁾, ein definiertes Zwischenprodukt vor der endgültigen Umwandlung in Goldchlorid zu fassen. Bemerkenswert ist vielleicht wieder das Verhältnis Au : Cl = 1 : 1.

D. Amminggoldhydroxyde aus Goldhydroxyd mit Ammoniak.

a) *Auf nassem Wege.* Das Goldhydroxyd wurde durch Fällung von Goldchlorid mit frisch bereitetem, aufgeschlammten Bariumcarbonat²⁾ und Zersetzung des bariumhaltigen Niederschlags mit Salpetersäure dargestellt. (Genaueres über diese Darstellung sowie über das Verhalten des Goldhydroxyds wird noch berichtet werden.) Es wurde für die folgenden Versuche immer in frisch bereitetem, noch aufgeschlammten Zustande angewandt. Die Einwirkung von Ammoniak führte, je nach ihrer Dauer, zu Produkten, die auf 1 Atom Gold von weit unterhalb 1 bis gegen 1,5 Atome Stickstoff enthielten. Darüber hinaus ging der Gehalt jedoch nie, erreichte in absehbarer Zeit selbst diesen Wert nicht vollständig. Die Ursache dieser Abweichung von dem Raschigschen Befunde (2 N auf 1 Au) kann nicht etwa die gröbere Beschaffenheit des angewandten Goldhydroxyds sein, denn das mit Bariumcarbonat gefällte Präparat ist zum mindesten ebenso fein verteilt wie das von Raschig

¹⁾ chlorhaltigen, vgl. Abschn. I.

²⁾ In Anlehnung an die Methode von Krüss [diese Annalen 237, 289 (1887)]: Fällung mit Magnesiumcarbonat.

mit Magnesia dargestellte. Allerdings wurde die, wie das Ausgangsmaterial schleimige, Amminverbindung zur Entfernung mechanisch anhaftenden Ammoniaks mit Wasser ausgewaschen bis zur neutralen Reaktion, was ja nach den früheren Erfahrungen wenigstens bei den Produkten bis zum Ammoniakgehalt 1,5 durchaus einwandfrei ist.

Wenn die Präparate mit reinem Ammoniak (aus der Bombe) bereitet wurden, so waren sie nicht mißfarbig olivbraun, sondern behielten die braune Farbe des Goldhydroxyds beinahe unverändert. Ein durch 10tägiges Digerieren dargestelltes Produkt (I) wies gerade ungefähr das Atomverhältnis $\text{Au:N} = 1:1$ auf und explodierte durch bloße Reibung; dennoch kann hier nicht von einer „Darstellung“¹⁾ des Monoamminaurihydroxyds die Rede sein, sondern es muß als ein *zufälliges* Zwischenprodukt bezeichnet werden, da der Ammoniakgehalt mit der Dauer der Einwirkung *kontinuierlich* zunimmt. Präparat II und III waren durch etwa 14tägiges, IV durch 4 Monate langes Digerieren mit Ammoniak erhalten. Wichtig ist, daß letzteres in lufttrockenem Zustande nicht durch Reibung explodierte, sondern nur durch Erhitzen. Die Konzentration des Ammoniaks war in der Regel etwa 25 Proz.

I. Ungewogene Menge gab 0,1509 g Au und 8,05 ccm $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$.

II. 0,2950 g, über H_2SO_4 kurz getr., gaben 0,2335 g Au und 13,5 ccm $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$.

III. Ungewogene Menge gab 0,0685 g Au und 4,4 ccm $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$.

IV. „ „ 0,1607 g „ „ 11,2 ccm „ „

	I	II	III	IV
Gef. N: Au	1,05	1,14	1,27	1,37

b) *Auf trockenem Wege.* Trockenes Goldhydroxyd absorbiert gasförmiges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur ohne äußerliche Veränderung. Die nach 1—2tägiger Einwirkung untersuchten Reaktionsprodukte explodierten bei bloßer Reibung.

¹⁾ Darstellen läßt sich dasselbe nur aus dem Sesquiamminaurihydroxyd durch Ammoniakabspaltung, wie früher beschrieben.

Für die quantitative Untersuchung wurde eine Verreibung von Goldhydroxyd mit dem 15fachen Gewicht reinen Bariumsulfats bei Zimmertemperatur 3 Tage lang der Einwirkung von Ammoniak unter 760 mm Druck überlassen. Nach eintägigem Verweilen an der Luft wurde das Gemisch mit verdünnter Salzsäure behandelt und im Filtrat vom Bariumsulfat das Verhältnis von Gold und Ammoniak bestimmt.

Gefunden 0,0742 g Au und 4,35 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₃,
d. h. Au:N = 1,0:1,15.

Es liegt also, wie bei dem auf nassem Wege aus Goldhydroxyd erhaltenen Produkt, ein Gemisch von Mono- und von Sesquiamminverbindung vor.

Behandelt man ein bei 125° partiell entwässertes Goldhydroxyd einige Stunden lang mit Ammoniakgas bei 80—85°, so entsteht ein Knallgold, das bei der allerleisesten Berührung explodiert. In demselben scheint das Aurigold bereits teilweise reduziert zu sein, eine quantitative Bestimmung wurde jedoch nicht ausgeführt.

c) *Ammoniak und Aurat*. Natriumauratlösung gab mit Ammoniak allmählich eine hellgelbe Färbung; dieselbe war sehr explosiv, gehört also jedenfalls, wie alle in ätzalkalischer Lösung entstandenen Präparate, dem stickstoffärmeren Typus an.

In diesem Zusammenhang sind zwei in neuerer Zeit beschriebene Knallgoldpräparate zu erwähnen: Durch Einwirkung von Ammoniak auf das, aus Goldchlorid mit Silbernitrat nach der Gleichung

$$\text{AuCl}_4\text{H} + 4\text{AgNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Au}(\text{OH})_3 + 4\text{AgCl} + 4\text{HNO}_3$$
entstehende, Gemisch¹⁾ von Goldhydroxyd und Chlorsilber hat J. Jacobsen²⁾ ein gelbes, sehr explosives Produkt erhalten, das ziemlich genau das Verhältnis Au:N = 1:1

¹⁾ In Gmelin-Krauts Handbuch, 7. Aufl., V, 2, 1651, ist das Gemisch $\text{Au}(\text{OH})_3 + 4\text{AgCl}$ merkwürdigerweise als selbständige Verbindung angeführt.

²⁾ Compt. rend. 146, 1214 (1908).

aufweist, und dem er die Formel $\text{Au}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$, *Auriamin*, zuschreibt. Durch Kochen mit Kalilauge soll die Hälfte des Stickstoffs entweichen und ein *Diauriamin* $\text{Au}_2(\text{OH})_4$: NH von besonderer Explosivität entstehen. Dem Diauriamin ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit von vornherein die Existenz abzusprechen, selbst wenn der gefundene Wert für $\text{Au}:\text{N}$ zufällig wirklich = 2:1 wäre, denn von einem Endpunkt der Ammoniakabgabe, oder wenigstens von einem „Knick“ ist bei der Darstellung keine Rede; tatsächlich weicht der Wert aber erheblich davon ab: Gef. 80,58 Proz. Au und 3,74 Proz. N (statt 82,6 und 2,93), d. h. $\text{Au}:\text{N} = 2:1,3^{1)}$

Auch die erste Verbindung, das Auriamin, muß nach den beim Goldhydroxyd gemachten Ausführungen (vgl. oben) — denn um etwas anderes als Goldhydroxyd handelt es sich ja auch bei Jacobsen nicht — als ein „Zufallsprodukt“ betrachtet werden.²⁾ Auch Raschig hat nach seiner Methode Präparate mit allen möglichen Stickstoffwerten erhalten, hat aber nur das *Endprodukt* (nach ihm mit 2 N) als einzig definiertes angesehen. Durch eigene Versuche speziell mit dem Goldhydroxyd-Chlorsilber-Gemisch konnte ich diese Auffassung bestätigen:

In einem nur kurz mit Ammoniak behandelten Produkt (einschließlich des Auswaschens mit Ammoniak etwa 1 Stunde) wurde gefunden 0,1216 g Au auf 5,5 ccm $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$,

d. h. $\text{Au}:\text{N} = 1:0,89$;

nach 3tägiger Behandlung hingegen 0,1348 g Au auf 9,15 ccm $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$,

d. h. $\text{Au}:\text{N} = 1:1,34$.

¹⁾ Jacobsen drückt sich auch am Schluß der Arbeit etwas vorsichtig aus: „pourrait être une diauriamine“, in Gmelin-Krauts Handbuch (V, 2, 1597) ist hingegen die Verbindung ohne Vorbehalt angeführt.

²⁾ Zusammensetzung nach einem bestimmten Atomverhältnis ist durchaus kein Kriterium für die Individualität, wo es sich um *kontinuierliche* Übergänge in der Zusammensetzung handelt. Vgl. z. B. die konstant siedenden Salzsäure-Wasser-Gemische.

Die Präparate *enthalten* außerdem *noch Silber*, das sich durch Ammoniak nicht auswaschen läßt. Bemerkenswert ist einzig, daß man nach der Methode von Jacobsen auch aus Goldhydroxyd ein hellgefärbtes (bräunlichgelb) Ammingoldhydroxyd erhält, wie sonst nur aus Goldchlorid.

IV. Tetramminaurisalze und Umwandlungen.

Das Wichtigste über das Verhalten der Tetramminaurisalze ist im Theoretischen Teil angeführt. In dem folgenden Abschnitt IV A. sind die einzelnen Tetramminsalze beschrieben, soweit sie genauer untersucht und analysiert sind; Abschnitt IV B. bringt dann diejenigen Umsetzungen, bei denen der Tetramminrest zerfällt, im wesentlichen nur die quantitativen Versuche.

A. Die Tetramminaurisalze.

Nitrat, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$.

Das Nitrat bildet den Ausgangspunkt für alle Glieder dieser Reihe: In eine aus 50 ccm kaltgesättigter Ammonitratlösung, 20 ccm etwa $\frac{1}{8}$ -Goldchloridlösung und (zur Sättigung derselben) 40 g festem Ammonnitrat bereitete Lösung leitet man bei Zimmertemperatur Ammoniakgas ein, bis nach einiger Zeit die Flüssigkeit nur mehr schwach gelb ist oder Krystalle sich auszuscheiden beginnen. Nach 24stündigem Stehen werden die reichlich abgeschiedenen glänzenden, farblosen Krystallnadeln scharf abgesaugt, auf der Filterplatte einigemal mit wenig Wasser sorgfältig gewaschen, wobei sie (unter Verlust von Ammonnitrat, vgl. unten) trübe werden, dann mit reinem Alkohol und Äther getrocknet. Ausbeute etwa 1,5 g, d. h. fast das Doppelte der angewandten Menge Gold.

Das Waschwasser fängt man zweckmäßig getrennt auf, dann kann die mit Ammonsalz gesättigte, relativ wenig Gold enthaltende Mutterlauge ohne weiteres wieder mit (gleichfalls ammonitrat-gesättigter, 2 g auf 1 ccm)

Goldlösung versetzt werden. Das Komplexsalz fällt hernach meist schon ohne Ammoniak-Einleiten ziemlich schnell aus. Die Mutterlauge wird so immer weiter benutzt.

Man kann auch mit weniger Ammonnitrat auskommen, indem man z. B. nur die $\frac{2}{5}$ -Goldlösung damit sättigt (gesättigt muß sie immer sein), ohne außerdem noch Lösung zuzufügen; dann darf man aber auch nur sehr wenig Ammoniak einleiten. Aus der hell bräunlich-gelb gefärbten Lösung scheiden sich recht bald die farblosen Nadeln ab, wie oben, aber dieselbe bleibt ziemlich stark gefärbt und enthält noch viel Gold gelöst. Mit mehr Ammoniak wird die Flüssigkeit dunkler, man erhält keine Krystalle und schließlich fällt Nitrat-Knallgold (vgl. später) aus. Letzteres kann durch Zufügen von viel Ammonnitratlösung langsam wieder in Lösung gebracht werden.

Das Tetramminaurinitrat ist, wenn reine Ausgangsmaterialien verwendet sind, nach dem Trocknen im Exsiccator sofort analysenrein. Zur etwaigen Reinigung kann es aus mäßig warmem Wasser umkrystallisiert werden: in der Kälte ist es darin ziemlich schwer (etwa 1:35) löslich, leichter in der Wärme (etwa 1:12 bei 60°). Die Abscheidung kann man durch Zusatz von wenig Alkohol, worin das Salz fast unlöslich ist, vervollständigen.¹⁾ Rein weiße, glänzende Nadeln. Zersetzen sich beim Erhitzen unter Aufblähen und Zurücklassung von metallischem Gold. Durch schnelles Abdunsten der wäßrigen Lösung im Vakuum über konz. Schwefelsäure wurde das Salz unverändert zurückerhalten in Drusen säulenförmiger Krystalle. Von dieser Substanz stammt die Analyse VII. Die Bestimmungen I bis IV sind mit dem „Rohprodukt“, von der Darstellung ausgeführt, V und VI mit umkrystallisierten Präparaten.²⁾

¹⁾ Oder noch besser durch Zusatz von Salpetersäure, s. u.

²⁾ Das Gold wurde in der Wärme mit schwefliger Säure gefällt (die Fällung tritt erst allmählich ein), im Filtrat das Ammoniak

- Ia. 0,2139 g gaben 0,0915 g Au und 19,1 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃.
 0,1814 g „ beim Verbrennen mit CuO (nach Dumas)
 34,1 ccm Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.
 Ib. 0,1731 g gaben ebenso 32,5 ccm Stickgas bei 18° und
 745 mm Druck.
 II. 0,1866 g gaben 0,0812 g Au und 16,65 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃.
 III. 0,0880 g „ 0,0346 g „ „ 7,1 ccm „ „
 IV. 0,1693 g „ 0,0736 g „ „ 15,2 ccm „ „
 V. 0,1524 g „ 0,0662 g „ „ 13,6 ccm „ „
 VI. 0,2738 g „ 0,1195 g „ „ 23,75 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃ und nach
 der Reduktion weiter 17,5 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃.
 VII. 0,1417 g gaben 0,0623 g Au und 12,7 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃.

	Ber. für			Gef.						
	[Au(NH ₃) ₄](NO ₃) ₃	Ia	Ib	II	III	IV	V	VI	VII	
Au	43,68	42,78	—	43,52	43,25	43,47	43,45	43,64	43,97	
NH ₃	15,08	15,19	—	15,17	15,09	15,26	15,17	14,74	15,24	
Gesamt-N	21,73	21,48	21,27	—	—	—	—	—	—	
saurer N	9,31	—	—	—	—	—	—	8,95	—	

Die genaue *Löslichkeit in Wasser* wurde bei 25° bestimmt. Zwei Bestimmungen, die eine 3, die andere 6 Stunden im Thermostaten geschüttelt, ergaben übereinstimmend: in 1 g Lösung 0,0126 g Au oder 0,0288 g Komplexsalz.

In $\frac{n}{10}$ -Kaliumnitrat ist die Löslichkeit bereits erheblich geringer; nach 4 stündigem Schütteln im Thermostaten bei 25°: in 1 g Lösung 0,0094 g Au. Der Bodenkörper ist noch unverändertes Nitrat.

Doppelnitrate, [Au(NH₃)₄](NO₃)₃.NO₃Me.

Eine nicht zu verdünnte Lösung von Tetramminaurinitrat gibt mit den Lösungen fast sämtlicher Nitrate krystallinische Niederschläge, in der Regel feine, flache (nach dem Absaugen asbestartig glänzende) Nadeln von unverändertem Tetramminsalz. Mit den Nitraten von Kalium, Natrium und Ammonium entstehen aber, oberhalb einer bestimmten Konzentration der letzteren, Doppelkomplexe der Zusammensetzung [Au(NH₃)₄](NO₃)₃ + MeNO₃.

durch Lauge überdestilliert und im Rückstand davon event. noch die Salpetersäure durch Reduktion zu Ammoniak bestimmt.

Das Kalium- und das Ammoniumsalz ist sehr schwer löslich, so daß die Fällung des Golds fast vollständig ist. Durch Wasser werden die Produkte vollständig in die Komponenten gespalten, und auf der gleichen Spaltung beruht es wohl auch, daß die Doppelverbindungen sich beim gelinden Erwärmen in der Mutterlauge auflösen.

Das *Kaliumsalz* ist am leichtesten rein zu erhalten. Mit mäßig gesättigter kalter Kaliumnitratlösung ausgefällt. Feine, lange Nadeln. Die Substanz von Analyse I war kurz mit Wasser gewaschen; die meisten anderen Präparate waren bei dieser Behandlung schon mehr oder weniger zersetzt (z. B. gef. 38,5 Proz. Au), darum wurde bei II nur auf einem gehärteten Filter scharf abgesaugt und dann an der Filterpresse abgepreßt. Wenn man die Krystalle noch unter der Mutterlauge hat, so kann man beim tropfenweisen Zufügen von Wasser sehr schön beobachten, wie bei einer ganz bestimmten Konzentration die klaren Krystalle trüb werden.

I. 0,1535 g, exsiccator trocken, gaben 0,0552 g Au und 11,3 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃.

II. 0,3921 g, exsiccator trocken, gaben 0,1983 g Au. Filtrat auf 250 ccm verdünnt: in 100 ccm 11,4 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃, in 125 ccm 0,0339 g K₂SO₄ (nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure).

	Ber. für	Gef.	
	[Au(NH ₃) ₄](NO ₃) ₃ ·KNO ₃	I	II
Au	35,70	35,96	35,28
NH ₃	12,32	12,51	12,35
K	7,07	—	7,75

Natriumsalz. Nur bei ganz hoher Konzentration fällt der Doppelkomplex aus, die in verdünnter Lösung erzielten Fällungen sind unverändertes Tetramminsalz. Zur Darstellung des analysierten Produkts waren die etwas warmen Lösungen von 0,8 g Tetramminnitrat in 25 ccm Wasser und von 30 g Natriumnitrat in 25 ccm Wasser vermischt worden: fein krystallinischer, aus kurzen Nadeln bestehender Niederschlag; abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet.

0,4005 g gaben 0,1436 Au.

Ber. für $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{NaNO}_3$	Gef.
Au	36,76
	35,85

Ammoniumsalz. Auch hier fällt aus verdünnter Lösung unverändertes Tetramminsalz, aus den kalt gesättigten Lösungen der Komponenten hingegen erhält man den Doppelkomplex in langen Nadeln, ähnlich der Kaliumverbindung. Aus der konzentrierten Lösung nimmt er beim Abpressen so viel Ammonsalz mit, daß die Analysenresultate ziemlich schlecht werden.

Ber. für $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	Gef.
Au	38,41
	36,20

Aus dem Blindwerden beim Waschen folgt aber, daß jetzt zweifellos eine Doppelverbindung vorliegt. Bei der Darstellung des Tetramminnitrats ist dieses komplexe Ammonsalz das ursprüngliche Produkt, es wird aber durch Wasser so leicht zersetzt, viel leichter als die Kaliumverbindung¹⁾, daß nach dem üblichen Waschen reines Tetramminsalz vorliegt.

Mit Silbernitrat entstehen allmählich körnige Krystalle, die wohl auch ein analoges Silbersalz darstellen. Die Isolierung aus der konzentrierten Silberlösung war aber unerfreulich.

Salpetersäure (bereits verdünnte) bewirkt gleichfalls sofort eine Fällung von feinen Nadeln. Ob darin die freie komplexe Säure $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{NO}_3\text{H}$ vorliegt, ist zweifelhaft, bei der Flüchtigkeit der einen Komponente ist jedenfalls an eine Isolierung nicht zu denken. Hingegen eignet sich die Ausfällung mit Salpetersäure hervorragend zur absoluten Reindarstellung des Tetramminnitrats.²⁾ In reiner, ganz konz. (98proz.) Säure ist dasselbe wiederum leicht löslich, und die Lösung bleibt bei Lichtabschluß monatelang klar und farblos, d. h. unzersetzt.

¹⁾ Quantitative Versuche wären durch Anwendung der Phasenregel leicht auszuführen.

²⁾ Vielleicht sogar des Goldes überhaupt.

Daß die mit den *Nitraten zweiwertiger Basen* ausgefallten Niederschläge keine Doppelverbindungen sind, wurde z. B. am Magnesium direkt nachgewiesen (in einem trocken abgepreßten Produkt gef. 43,13 Proz. Au, ber. für Tetramminnitrat 43,68 Proz., Mg nur Spuren), und bei den gefärbten Nitraten von Kupfer, Nickel, Kobalt zeigte es sich daran, daß die Fällungen durchaus farblos waren.

Phosphat, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Fällt als feinkrystallinischer, weißer Niederschlag beim Versetzen der Nitratlösung mit sek. oder tert. Natriumphosphat und wurde mit Wasser ausgewaschen. Es ist darin sehr schwer löslich, leicht dagegen in verdünnter Salz- oder Salpetersäure. Durch besondere Versuche wurde festgestellt¹⁾, daß sowohl bei der Fällung mit sek. als mit tert. Phosphat sämtliche Salpetersäure in dem goldfreien Filtrat zu finden ist, daß also alle drei Nitratreste abionisieren. Das Phosphat verpufft schwach beim trocknen Erhitzen. Zur Analyse wurde es einige Tage über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet; die Konstanz war nicht sehr gut (vgl. unten); immerhin scheint der Gehalt von 1 Mol. Wasser festzustehen.

I. 0,1631 g gaben 0,0834 g Au, 16,7 ccm $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$ und 0,0493 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

II. 0,2562 g gaben 0,1356 Au.

	Ber. für	Gef.	
	$[\text{R}]\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^2)$	I	II
Au	52,12	51,13	52,93
NH_3	17,99	17,40	—
PO_4	25,13	25,79	—

Bei der Reduktion mit schwefliger Säure tritt zuerst eine merkwürdige intensive Gelbfärbung ein. Das Salz

¹⁾ Bestimmte Volume Tetramminnitrat- und Natriumphosphatlösung wurden vermischt und nach dem Absitzen in einem abpipetierten Teil der klaren Lösung der Nitratgehalt bestimmt. Dadurch ist auch eine etwaige Veränderung beim Auswaschen ausgeschlossen. Vgl. Sulfatperchlorat weiter unten.

²⁾ [R] bedeutet das Radikal $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]$.

wird beim längeren Aufbewahren gelblich und gibt Ammoniak ab; daher wohl auch die etwas mangelhafte Konstanz. Es wurden zwei Produkte nach 3- bzw. 4 wöchigem Stehen über Schwefelsäure analysiert:

- I. 0,1152 g gaben 0,0614 g Au und 10,8 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃.
 II. In ungewogener Menge 0,0579 g Au und 10,65 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃.

Gef.	I	II
NH ₃ : Au	3,5	3,6

Oxalatnitrat, [Au(NH₃)₄](COO)₂.NO₃.

Wird durch Ammonoxalat als feinkrystallinischer, farbloser, schwerlöslicher Niederschlag gefällt und wurde mit Wasser ausgewaschen. In trockenem Zustande ist es — trotz der gemeinsamen Anwesenheit von Oxalsäure und Gold im gleichen Molekül — recht beständig, auch unter der oxalathaltigen Mutterlauge hält es sich tagelang unverändert, solange dieselbe nicht sauer ist. Daß das Salz einen Nitratre rest enthält, wurde außer durch die direkte Analyse auch dadurch festgestellt, daß im Filtrat nur $\frac{2}{3}$ der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure zu finden sind. Die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz ist wasserfrei.

- I. 0,1294 g gaben 0,0608 g Au und 12,55 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃.
 II. 0,2575 g „ 0,1216 g „ , 23,55 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃ und nach der Reduktion wieder 6,2 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃.

	Ber. für	Gef.	
	[R](COO) ₂ .NO ₃	I	II
Au	47,47	46,98	47,22
NH ₃	16,39	16,48	15,54
NO ₃	14,94	—	14,93

Ein normales Oxalat darzustellen, gelang nicht. Vgl. auch später.

Perchlorat, [Au(NH₃)₄](ClO₄)₃.

Aus dem Nitrat durch Abdunsten mit einem geringen Überschuß von 20prozentiger Überchlorsäure im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk. Zur Vertreibung der letzten Reste von Salpetersäure wird

die Behandlung mit verdünnterer Säure wiederholt. Ein Überschuß schadet nichts. Es bleiben derbe prismatische Krystalle, die mit sehr wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Beim Abdunsten der wäßrigen Lösung im Vakuum erhält man anfangs z. T. dicke, flache Krystalle mit Krystallwasser; sie verlieren dasselbe im Vakuum vollständig, langsam auch an der Luft und werden trüb.

Eine ungewogene Probe gab auf 0,0631 g Au 12,95 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃,
also $\text{Au:NH}_3 = 3,2:12,95 = 1:4$ unverändert.

0,2512 g, vakuumtrocken, gaben 0,0872 Au u. 12,5 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl.¹⁾

	Ber. für $[\text{R}](\text{ClO}_4)_3$	Gef.
Au	34,99	34,71
ClO ₄	52,97	49,51

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, 1 g in 0,55 ccm von Zimmertemperatur, auch in Alkohol nicht unbeträchtlich löslich, namentlich in wasserhaltigem; die wäßrige Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt. Es zersetzt sich beim trockenen Erhitzen unter Dunkel-färbung und schließlich schwachem Verpuffen.

Das Perchlorat ist vorzüglich geeignet, um daraus durch Umsetzen mit Kaliumsalzen andere lösliche Tetramminsalze zu erhalten, so z. B. das Chlorat (s. unten).

Oxalatperchlorat, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{COO})_2 \cdot \text{ClO}_4$.

Fällt beim Vermischen der Lösung des Perchlorats mit Ammonoxalat als schwerlöslicher, voluminöser Niederschlag, bestehend aus flimmernden, sehr kleinen Blättchen. Mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknet.

Für die Analyse wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ein gemessenes Quantum $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure zu-

¹⁾ Zur Bestimmung der Überchlorsäure wurde das von der Reduktion des Golds her oxalsäurehaltige Filtrat mit Natriumcarbonat eingedampft, geglüht und das Chlor titriert. Die Methode ist ungenau, daher das schlechte Resultat. Das Perchlorat selbst ist rein, wie die Goldbestimmung zeigt.

gesetzt, erwärmt und im Filtrat vom gefällten Gold die unverbrauchte Oxalsäure mit Permanganat zurücktitriert.

0,2155 g gaben 0,0925 g Au (d. i. 0,47 mg-Atome) und verbrauchten noch 4,7 ccm $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure. Da die Reduktion von 0,47 mg-Atomen Aurigold 14,1 ccm $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure erfordert¹⁾, waren 9,4 ccm $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure also bereits in dem Salz enthalten.

	Ber. für $[\text{R}](\text{COO})_2 \cdot \text{ClO}_4$	Gef.
Au	43,54	42,92
$(\text{COO})_2$	19,45	19,22

Chlorat, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Erhalten aus der Lösung des Perchlorats in wenig Wasser mit der berechneten Menge von Kaliumchlorat, am besten in festem Zustande, fein gepulvert. Nach einiger Zeit saugt man vom Kaliumperchlorat ab, wäscht mit etwas verdünntem Alkohol nach und dunstet im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne. Es hinterbleiben eisblumenähnliche Krystalle. Zur Reinigung nimmt man in möglichst wenig Wasser auf, saugt von wenig ungelöstem Kaliumperchlorat ab und versetzt vorsichtig mit Alkohol bis zur eben bleibenden Trübung. Die geringe, nach einiger Zeit abgesetzte Fällung, wohl meist noch Kaliumperchlorat, wird verworfen, und zum Filtrat nunmehr Alkohol bis zur kräftigen Trübung gegeben. Allmählich kommen Büschel von sehr dünnen blättrigen Nadeln heraus; einen geringen im Alkohol verbleibenden Rest kann man noch mit Äther ausfällen.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, aber doch schwerer als das Perchlorat, seine Neigung zur Krystallisation ist gering. Merkwürdigerweise ist es immer schwach gelblich. In Alkohol ist es ziemlich schwer löslich. Zur Analyse wurde es einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, es enthält dann noch 2 Mol. Wasser. Die Chlorsäure wurde durch schweflige Säure gemeinsam mit dem Gold reduziert und dann nach Volhard titriert.

¹⁾ 1 Mol. Aurisalz oxydiert $1\frac{1}{2}$ Mol. Oxalsäure.

0,2531 g gaben 0,0899 g Au und 13,95 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl.

	Ber. für $[R](ClO_3)_3 \cdot 2H_2O$	Gef.
Au	35,72	35,52
ClO_3	45,41	46,03

Durch *Fällung mit Ammoniumoxalat* entstand ein feinkrystalliner Körper, der aber wieder (wie beim Nitrat) nicht das normale Oxalat vorstellte, sondern noch chlorathaltig war. In einem ausgewaschenen Produkt wurde gefunden $Au:ClO_3 = 1:0,62$; in einem nur abgepressten $Au:ClO_3 = 1:0,57$. Die Einheitlichkeit der Präparate ist zweifelhaft.

Jodat

Fällt als schwerlöslicher krystallinischer Körper beim Versetzen der Tetramminnitrat-Lösung mit Kaliumjodat. Verfährt man bei der Fällung umgekehrt, so entsteht ein kleisterartiger Niederschlag. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

Sulfate.

Die Verhältnisse liegen hier sehr kompliziert. Als 0,45 g (1 M.Mol) Tetramminnitrat mit 1 ccm 3n-Schwefelsäure (3 Äquiv.) und etwas Wasser im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk eingedunstet wurden, blieb nach 2 Tagen eine noch etwas feuchte, farblose Krystallmasse, die, kurz ausgewaschen und aus wenig¹⁾ warmem Wasser umkrystallisiert, vierseitige Täfelchen bildete. Salpetersäure wurde qualitativ nachgewiesen.

0,1593 g, luftkonstant, gaben 0,0719 Au²⁾ und 0,0834 $BaSO_4$;
d. h. $Au:SO_4 = 1,0:0,98 = 1:1$.

	Ber. für		Gef.
	$[R](SO_4)(NO_3)$	$[R](SO_4)(NO_3) \cdot H_2O$	
Au	46,58	44,68	45,13
SO_4	22,70	21,77	21,53

Es liegt also ein *Sulfatnitrat* (1:1)

¹⁾ Das Salz ist wesentlich leichter löslich als das Nitrat.

²⁾ Bei sulfathaltigen Verbindungen wurde das Gold immer mit Oxalsäure reduziert.

Läßt man mit der Schwefelsäure nur so weit eindunsten, daß das Ganze noch ein steifer Krystallbrei ist, so erhält man bei der Aufarbeitung fast unverändertes Nitrat zurück, die Salpetersäure entweicht also erst bei hoher Konzentration. Treibt man hingegen das Eindunsten (wieder mit 3 Äquiv.) so weit (4—5 Tage), bis die Masse ganz trocken erscheint, dann erhält man ein in Wasser recht schwer lösliches Reaktionsprodukt. Dasselbe wurde nicht umkrystallisiert, sondern nur auf der Filterplatte einigemal mit Wasser gewaschen und hernach über Schwefelsäure getrocknet.

0,1993 g gaben 0,0921 g Au, 0,1380 g BaSO₄ und 18,85 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃;

d. h. Au:NH₃:SO₄ = 1,0:4,01:1,255.

Es ist also der Rest Au(NH₃)₄ noch unversehrt erhalten und das Verhältnis Au:SO₄ ist gleich 4:5. Nitrat wurde qualitativ nachgewiesen. Da das Salz neutral ist, muß es auf 4 Atome Gold noch zwei Nitratreste enthalten.

Es liegt also ein zweites *Sulfatnitrat* (5:2) vor. Aus den absoluten Werten folgt, daß es 2 Mol. Krystallwasser enthält. (Für wasserfreies Salz ber. 47,35 Proz. Au.)

Ber. für [Au(NH ₃) ₄] ₄ (SO ₄) ₅ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Gef.
Au	46,35
NH ₃	16,01
SO ₄	28,23
	28,47

Die Formel ist recht kompliziert, wie sich aber im folgenden ergeben wird, existieren noch andere ähnlich unförmig zusammengesetzte Salze mit absolut scharfen Atomverhältnissen; um zufällige Gemenge handelt es sich also jedenfalls nicht. Auf eine „Konstitutionsformel“, die man sich ähnlich der Boraxformel konstruieren könnte, sei hier verzichtet. Wenn man will, kann man übrigens das Salz auch auffassen als „Assoziationsprodukt“ von normalem Sulfat mit dem oben beschriebenen Nitrat-sulfat (1:1), [R]₂(SO₄)₃ + 2{[R](SO₄)NO₃·H₂O}, womit jedoch nichts gewonnen ist.

In der Hoffnung, durch energischere Mittel doch

noch zu dem normalen Sulfat, ohne fremde Säurereste, zu gelangen, wurde die *Einwirkung von überschüssiger konz. Schwefelsäure* auf das Nitrat untersucht.

1. 1 g desselben wurde allmählich in schätzungsweise 3 ccm konz. Säure eingetragen, dabei trat Erwärmung und starke Entwicklung von Salpetersäure ein. Um das Lösen zu vervollständigen, wurde etwas auf dem Wasserbade erwärmt¹⁾, dann in den Vakuumexsiccator über Ätzkali gestellt. Am andern Tage war die Lösung zum großen Teil erfüllt von einer einzigen schönen Stufe wasserklarer, fast rechtwinkliger, rhomboederähnlicher Tafeln, die im Lauf der nächsten Tage allmählich auf Kosten kleinerer scharfkantiger, diamantglänzender Krystalle verschwanden. Aus der nach 4 Tagen abgegossenen und mit Wasser verdünnten Mutterlauge fiel durch Alkoholzusatz nur eine geringe Menge amorpher Substanz aus.

Die Krystalle selber wurden durch rasches Waschen mit wasserfreiem Eisessig und Äther isoliert, wobei jedoch eine geringe Trübung derselben nicht zu vermeiden war. Sie reagierten stark sauer, wurden an der Luft unter Wasseranziehung sofort feucht und dann auch über Schwefelsäure und Ätzkali nicht mehr trocken. Um wenigstens die relative Zusammensetzung zu bestimmen, wurde eine ungewogene Probe analysiert.

Gef. 0,0950 g Au, 0,4207 g BaSO₄ und 19,55 ccm ⁿ/₁₀-NH₃;

d. h. Au:SO₄:NH₃ = 4,8:18,0:19,55 = 1,0:3,75:4,07.

2. Bei späteren, ganz analogen Versuchen, z. B. mit 1,5 g Tetramminnitrat in 4 ccm konz. Schwefelsäure, bildeten sich auch wieder die tafligen Krystallstufen, die nachträgliche Umwandlung in die andere Form trat hingegen nicht ein. Als nach 14tägigem Verweilen unter der Mutterlauge die Krystalle wie früher durch schnelles Waschen mit absolutem Eisessig und Äther isoliert werden sollten, wurden sie trübe, klebrig und zerfielen schließlich zu einem Pulver, das ganz wie das Produkt von 1. stark

¹⁾ Bei höherem Erwärmen wird die Lösung erst intensiv gelb, und schließlich braun unter Goldabscheidung.

sauer war und an der Luft begierig Wasser anzog. Auch hier wurde eine ungewogene Probe analysiert.

Gef. 0,1328 g Au auf 0,5921 g BaSO₄;

d. h. Au:SO₄ = 1:3,76.

Es scheint demnach, daß die beiden Präparate identisch sind. Über die Zusammensetzung können nur Vermutungen ausgesprochen werden, vielleicht darf man aber, da jedenfalls bei 1. die Anzeichen einer Zersetzung bemerkt wurden, den SO₄-Gehalt noch auf 4 erhöhen und die Verbindung formulieren als *komplexe Schwefelsäure* {[Au(NH₃)₄](SO₄)₄}H₆, in Anlehnung an die beschriebenen Nitrat-Doppelkomplexe.

Durch Wasser werden die beiden Präparate (1. und 2.) zersetzt: sehr viel Schwefelsäure und ein Teil des Tetrammingoldes gehen in Lösung (Lösung A), der Rest bleibt als weißer pulveriger, schwer löslicher Körper (B) zurück. Aus der Lösung A fällt durch Alkohol ein kristalliner farbloser Körper (A) aus. Derselbe wurde zuerst mit verdünntem, dann mit reinem Alkohol und Äther gewaschen. Obwohl aus wäßriger Lösung erst durch Alkoholzusatz gefällt, erweist er sich nunmehr als in Wasser recht schwer löslich. Auch in verdünnter Schwefelsäure löst es sich schwer, viel leichter in verdünnter Salz- oder Salpetersäure. Er reagiert stark sauer. Das analysierte Produkt (A₁) stammte aus der komplexen Schwefelsäure 1.

Die ungelösten Rückstände B von 1. und 2. (vgl. oben) wurden durch Auswaschen mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther isoliert (jeder für sich). Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie bei A. Ebenso reagieren sie sauer.

Zur Analyse wurden die drei Körper über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

A₁. 0,2283 g gaben 0,1047 Au und 0,2055 BaSO₄.

B₁. 0,0703 g „ 0,0327 „ „ 0,0620 „

B₂. 0,2795 g „ 0,1294 „ „ 0,2509 „

$$\text{Au:SO}_4 \begin{cases} \text{A}_1. 1,0:1,66 \\ \text{B}_1. 1,0:1,60 \\ \text{B}_2. 1,0:1,64 \end{cases}$$

3. Läßt man auf das Tetramminaurinitrat konz. Schwefelsäure in noch größerem Überschuß einwirken, über 5 ccm auf 1 g, so scheidet sich selbst nach mehrtägigem Stehen über Natronkalk nichts Festes aus. Die wasserhelle Lösung wurde darum schließlich in Wasser gegossen und durch Alkoholzusatz ein erst flockiger, allmählich krystallinisch werdender weißer Körper (C) gefällt; er wurde mit Alkohol und Äther gewaschen. Aussehen, Löslichkeit und saure Reaktion waren ganz wie bei Körper A.

C. 0,1071 g, über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,0487 g Au, 0,0974 g BaSO_4 und 10,2 ccm $\frac{2}{10}\text{-NH}_3$;

d. h. $\text{Au:NH}_3:\text{SO}_4 = 1,0:4,06:1,69$.

Die drei Produkte A, B, C sind nach ihrer relativen und prozentischen (s. unten) Zusammensetzung identisch. Das scharf ausgeprägte¹⁾ Verhältnis $\text{Au:SO}_4 = 3:5$ führt wiederum zu einer komplizierten Formel für das neue Sulfat. Dasselbe enthält mehr Schwefelsäure als für ein neutrales Salz erforderlich, es ist darum, im Einklange mit seiner sauren Reaktion, ein *saures Sulfat*, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]_3(\text{SO}_4)_4(\text{SO}_4\text{H})$. Darauf stimmen auch die Analysenwerte.

	Ber.	Gef.			
		A	B ₁	B ₂	C
Au	46,31	45,85	46,50	46,30	45,46
SO ₄	37,61	37,03	36,27	36,92	37,41
NH ₃	15,99	—	—	—	16,19

Natürlich kann man auch hier wieder die zusammengezogene Formel zerlegen in die eines Assoziationsproduktes $[\text{R}]_2(\text{SO}_4)_3 + [\text{R}](\text{SO}_4)(\text{SO}_4\text{H})$.

Zwei weitere Sulfate wurden aus dem Perchlorat erhalten, aber wieder nicht das normale: Wenn man die

¹⁾ Der etwas niedrige Wert bei B₁ (ein wenig BaSO_4 ging verloren) könnte vielleicht dazu verleiten, in dem Salz das normale Sulfat $\text{Au:SO}_4 = 1:1,5$ zu erblicken. Dagegen spricht aber hauptsächlich die saure Reaktion, im übrigen die vollständige Ähnlichkeit mit A, B₂ und C. Für $[\text{R}]_2(\text{SO}_4)_3$ ber. 48,17 Proz. Au, für dasselbe + $2\text{H}_2\text{O}$ ber. 46,14 Proz. Au.

konz. Lösung des Perchlorats mit verdünnter Schwefelsäure oder Natriumsulfatlösung versetzt, so fallen bereits nach Zusatz der ersten Tropfen schöne Krystallblätter aus. Dieselben wurden einigemal mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und Äther. Das so erhaltene Produkt war recht schwer löslich in Wasser und reagierte neutral. Zur Analyse wurde einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2315 g gaben 0,1015 Au und 0,1604 BaSO₄;
d. h. Au:SO₄ = 1:1,33 = 3:4.

Überchlorsäure wurde qualitativ nachgewiesen. Aus den absoluten Werten folgt außerdem noch der Gehalt von 4 Mol. Krystallwasser. Es liegt also ein *Sulfatperchlorat* (4:1) [Au(NH₃)₄]₃(SO₄)₄(ClO₄).4H₂O vor.

	Ber.	Gef.
Au	43,76	43,84
SO ₄	28,43	28,50

Das Verhalten des eben beschriebenen Sulfatperchlorats beim Auswaschen erweckte den Verdacht, daß dabei eine Veränderung des primären Produkts eingetreten war: denn es ging ziemlich viel Tetramminsalz in Lösung, während doch der zum Schluß übrigbleibende und analysierte Rest recht schwer löslich war. Darum wurde eine Probe nicht ausgewaschen, sondern nur scharf abgepreßt, getrocknet und analysiert:

0,2354 g, exsiccator trocken, gaben 0,0943 Au und 0,1086 BaSO₄;
d. h. Au:SO₄ = 1:1.

Die ursprünglich aus dem Perchlorat durch Schwefelsäure gefällten Krystalle sind also ein einfaches *Sulfatperchlorat* (1:1); dasselbe enthält noch 2 Mol. H₂O.

Ber. für	[Au(NH ₃) ₄](SO ₄)(ClO ₄).2H ₂ O	Gef.
Au	39,69	40,05
SO ₄	19,34	18,98

Durch Wasser wird die Verbindung unter Trübung und teilweiser Lösung zersetzt, vgl. oben, das Ungelöste macht zunächst den Eindruck der Unlöslichkeit. Trägt man jedoch das Salz in ganz kleinen Portionen in ein

größeres Quantum Wasser ein, indem man die kleinsten Brocken sehr sorgfältig zerdrückt und eifrig umrührt, dann löst es sich — merkwürdig langsam — auf, aber schließlich doch relativ reichlich. Aus der Lösung scheiden sich nach längerem Stehen klare körnige Krystalle ab, die wahrscheinlich mit dem unten beschriebenen Sulfatperchlorat (4:1) mit 2 Mol. Krystallwasser identisch sind. Das Verhalten erinnert sehr an das der Sulfate von manchen seltenen Erden, wie vielleicht auch die beschriebene komplexe Schwefelsäure mit den bekannten Doppelsulfaten der Erdmetalle in Parallele zu stellen ist.

Wenn die aus der Perchloratlösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällten blättrigen Krystalle längere Zeit (etwa 2 Tage) unter der Mutterlauge liegen bleiben, verwandeln sie sich in körnige, anscheinend würfelförmige Krystalle. Dieselben wurden nicht gewaschen, sondern nur scharf abgesaugt und abgepreßt. Sie reagieren neutral. Nach zweitägigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure waren sie gewichtskonstant. Auf Grund der Analyse liegt wieder das *Sulfatperchlorat* (4:1), aber mit nur 2 Mol. *Krystallwasser*, vor:

0,2717 g gaben 0,1224 Au und 0,1992 BaSO ₄ ;		
d. h. Au : SO ₄ = 1 : 1,37 = 3 : 4		
Ber. für [Au(NH ₃) ₄] ₃ (SO ₄) ₄ (ClO ₄).2H ₂ O		Gef.
Au	44,96	45,05
SO ₄	29,21	30,16

Aus der Lösung des Chlorats wurde durch Schwefelsäure oder Sulfate kein analoges Sulfatchlorat gefällt.

Chromat, [Au(NH₃)₄]₂(CrO₄)₃.

Der aus einer Lösung des Tetramminnitrats durch neutrale Kaliumchromatlösung gefällte hellgelbe, feinflockige Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und dann auf Ton und zuletzt im Vakuum getrocknet. Er ist in Wasser fast unlöslich und wird von verdünnter Salz- oder Salpetersäure in feuchtem Zustande glatt, in trockenem hingegen nur mehr sehr langsam gelöst.

I. 0,2073 g gaben 0,0949 Au und 0,0524 Cr_2O_3 .

II. 0,2067 g „ 0,0950 Au.

	Ber. für $[\text{R}]_2(\text{CrO}_4)_3$	Gef.	
Au	44,87	45,78	45,95
Cr	39,63	39,09	—

Es liegt also das normale Chromat vor. Nach den Erfahrungen beim Sulfatperchlorat erschien es nicht unmöglich, daß die primäre Fällung irgend ein Chromatnitrat war, welches erst beim Waschen unter Zersetzung das Chromat lieferte. Die Untersuchung der unverdünnten, über dem Niederschlag befindlichen Mutterlauge ergab aber, daß von vornherein sämtliche drei Nitratreste frei in Lösung sind.

B. Die Umwandlungen der Tetramminsalze.

In wäßriger Lösung.

Durch Erwärmen der wäßrigen Lösung gegen 100° tritt ziemlich schnelle Zersetzung ein unter Bildung sehr explosiver, schmutzigbrauner Produkte, die weniger als $1,5 \text{ NH}_3$ auf 1 Au enthalten.

Verhalten gegen Alkalien und gegen Ammoniak.

Wie schon erwähnt, ist das Nitrat in Alkalilauge oder Ammoniak leichter (1 g in weniger als 10 ccm) löslich als in Wasser; daraus folgt, daß die Tetramminbase selber leicht löslich ist. Sie läßt sich jedoch nicht isolieren, denn die zuerst farblose Lösung zersetzt sich, je nach der Menge des Alkalis mehr oder weniger schnell, unter Gelbfärbung¹⁾ und schließlicher Fällung von Knallgold. Mit Ammoniak tritt die Zersetzung bei gleicher Konzentration langsamer ein. Auf die Dauer bewirkt bereits das Alkali des Glases (wie sehr gut an einzelnen

¹⁾ Wenn man im Anfange der Gelbfärbung wieder ansäuert, so erhält man noch unverändertes farbloses Tetramminsalz. Vielleicht geht die Base, die selbst farblos ist, zunächst in eine gelbe Hydroxoverbindung über, die dann entweder zu Knallgold zerfällt oder mit Säure wieder das Tetramminsalz (über ein nicht isoliertes Hydratsalz) liefert.

an den Wänden hängenden Tropfen beobachtet werden konnte) die Zersetzung der wäßrigen Lösung. Geringer Säurezusatz macht dieselbe darum wesentlich haltbarer. Das mit Alkalilauge gebildete Produkt (I) ist flockig voluminös, braungelb, enthält weniger als 1,5 Ammoniak und ist sehr explosiv; das durch Ammoniak gefällte (II) ist pulverig, lebhaft ziegelgelb gefärbt, gehört dem Typus $\text{Au:N} = 1:1,5$ an und ist normal explosiv.

I. In ungewog. feuchter Probe auf 0,1899 g Au gef. 12,8 ccm $\frac{2}{10}\text{-NH}_3$.

$$\text{Au:N} = 9,6:12,8 = 1,0:1,33.$$

II. In ungewog. Probe, lufttrocken, auf 0,1247 g Au gef. 10,4 ccm $\frac{2}{10}\text{-NH}_3$.

$$\text{Au:N} = 6,3:10,4 = 1,0:1,6.$$

Außerdem enthalten die Präparate noch NO_3 . Als 0,964 g (2,14 M.Mol) Tetramminnitrat mit 2prozentigem Ammoniak auf 30,0 ccm aufgefüllt wurden, ergab sich durch Bestimmung des Nitratgehalts der Lösung (17,5 ccm $\frac{2}{10}\text{-NO}_3$ in 10,0 ccm) ein Gehalt des Niederschlags von 11,7 ccm $\frac{2}{10}\text{-NO}_3$, d. h. $\text{Au:NO}_3 = 1,0:0,55$. Durch Einwirkung frischen Ammoniaks wird die Salpetersäure ebenso allmählich entzogen wie das Chlor aus dem Chloridknallgold.

Mit *Natriumcarbonat* gibt das Tetramminnitrat keinen Niederschlag, es scheint also auch das Carbonat leicht löslich zu sein. Isolieren läßt es sich jedoch nicht, weil die (alkalische) Lösung sich allmählich gelb färbt und unter Knallgoldbildung zersetzt.

Verhalten gegen heiße verdünnte Säuren.

Die in der Kälte so beständige Lösung des komplexen Nitrats in verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure wird beim längeren Erwärmen auf dem lebhaft siedenden Wasserbad trüb (aber viel langsamer als die neutrale Lösung) und scheidet allmählich ein ganz *hellgelbes* Knallgold ab. Nach etwa 1 stündigem Erwärmen ist die Fällung vollständig; die Niederschläge wurden

dann abgesaugt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Sie explodierten nur durch direktes Erhitzen und enthielten, wenn nicht zu lange erhitzt war, $\text{Au:N} = 1:1,5$, wie z. B. die Analyse eines mit Salpetersäure dargestellten Produkts ergab:

Auf 0,1534 g Au gef. 11,5 ccm $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$ und 3,6 ccm $\frac{n}{10}\text{-NO}_3$
(als NH_3);

d. h. $\text{Au:NH}_3:\text{NO}_3 = 1,0:1,48:0,46$.

Absolute Zusammensetzung eines Nitratknullgolds.

Dieselbe wurde festgestellt, um zu entscheiden, welchem Verbindungstypus der nitrathaltige Anteil eines Nitratknullgolds (aus Tetramminnitrat mit heißer verdünnter Salpetersäure dargestellt) angehört. Nachdem eine Vorprobe ergeben hatte, daß dies bei einiger Vorsicht angängig war, wurde eine gewogene lufttrockene Probe ohne Beimischung im verschließbaren Wägegglas über Phosphor-pentoxyd im Vakuum getrocknet — dabei wich die auffallend hellgelbe Farbe der gewöhnlichen braungelben — und dann in der ganzen Portion das Gold, Ammoniak und Nitrat bestimmt.

0,1896 g, lufttrocken, verloren 0,0132 g beim Trocknen, entsprachen also 0,1764 g Trockensubstanz und gaben 0,1311 g Au, 10,0 ccm $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$ und 3,5 ccm $\frac{n}{10}\text{-NO}_3$ (als NH_3);

d. h. $\text{Au:NH}_3:\text{NO}_3 = 6,65:10,0:3,5 = 1,0:1,50:0,53$.

Die Summe von Au, NH_3 und NO_3 ist 0,1698, als Differenz bleiben noch 6,6 mg für Sauerstoff, d. i. 0,4 mg-At. O auf 0,665 mg-At. Au, also lange nicht 1 O auf 1 Au.

Nimmt man wieder, wie früher (Abschn. I) beim chlorhaltigen Knallgold an, daß der nitrathaltige Anteil oxydsauerstofffrei ist, so erhält man:

	Au	NH_3	NO_3
im ganzen (mg-At. bzw. -Mol.)	0,665	1,00	0,35
auf $\text{Au}_4(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_2)_2\text{NH}$. .	0,35	0,525	0,35
nitratfreier Rest	0,315	0,475	0

Setzt man den neuen Wert $\Sigma(\text{NH}_3 + \text{NH}_2 + \text{NH}) = 0,0163$ g ein, so gibt die Gesamtsumme 0,1691 g, als Differenz bleiben jetzt 0,0073 g = 0,456 mg-At. Sauerstoff. Dies auf die 0,315 mg-At. Gold verteilt, gibt recht genau $\text{Au:O} = 2:3$;

d. h. der *nitrathaltige Teil* ist wirklich ein oxydfreies *Substitutionsprodukt*, das *Diamidoimidodaurinitrat* oder *Imido-bis-amidogoldnitrat*,

und das Nitratknallgold ein Gemisch dieses Körpers mit dem Sesquiamminaurioxyd $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Die auffallend gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten (im Gegensatz zum Chlorid-Knallgold) erklärt sich daraus, daß die dort in Betracht kommenden Verunreinigungen, zunächst anhaftendes Ammoniak, dann Kieselsäure und Kohlensäure aus dem Ammoniak, durch die Art der Darstellung ausgeschlossen sind. Das hier beschriebene Nitrat-Knallgold stellt darum wohl das reinste — wenn auch nicht einheitliche, so doch genau „detaillierte“ — Knallgoldpräparat vor, das im Lauf dieser Arbeit und überhaupt je dargestellt worden ist.

Das durch Erhitzen der verdünnt schwefelsauren Lösung der komplexen Schwefelsäure oder des sauren Sulfats (s. oben) hergestellte *Sulfatknallgold* gab ganz analoge Resultate.

Einwirkung von Halogeniden usw.

Die Einwirkung von Halogeniden in bestimmten molekularen Verhältnissen auf das Tetramminnitrat wurde ursprünglich untersucht in der Hoffnung, daß bei den von vornherein wohldefinierten Ausgangsprodukten und der anfänglichen Homogenität des Reaktionsgemisches — Bedingungen, die bei der Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid nicht erfüllt sind — auch wohldefinierte, einheitliche Knallgoldpräparate erhalten würden. Wie schon erwähnt, entstehen aber auch hier genau wie nach den andern Methoden direkt immer Gemische von säurehaltigem und -freiem Produkt.

Die *Methode* war im allgemeinen die folgende: 20,0 ccm $\frac{n}{20}$ -Tetramminnitratlösung (= 1 M. Mol) wurden in einem 50 ccm-Meßkolben mit einem abgemessenen Volum normal-

Halogenidlösung versetzt, dann sofort mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gut umgeschüttelt und nach dem vollständigen Absitzen die Bestandteile der Lösung in einer (oder mehreren) herauspipettierten Probe bestimmt.¹⁾ Der Gehalt des Niederschlags²⁾ ergibt sich als Differenz. Die angewandte Goldsalzlösung entspricht jedesmal 10,0 ccm $\frac{n}{10}$ -Au, 40,0 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₃ und 30,0 ccm $\frac{n}{10}$ -NO₃. Der Goldgehalt des Niederschlags ist, da die Fällungen immer (mit einer Ausnahme) vollständig waren, konstant = 10,0. Die angegebenen Zahlen bedeuten, wenn nichts anderes angegeben, immer ccm $\frac{n}{10}$.

Chlorkalium.

a) 1 Mol. (4,0 ccm $\frac{n}{4}$). Die Lösung wird langsam gelb, dann trüb; erst nach mehreren Tagen ist alles klar abgesetzt. Die Fällung des Golds ist praktisch quantitativ, durch Schwefeldioxyd wurden aus der Lösung eben Spuren des Metalls gefällt. Lösung neutral.

In 24,9 ccm Lösung 12,1 NH₃ und 3,7 Cl;
im Niederschlag Au : NH₃ : Cl = 10 : 15,8 : 2,6.

b) 1 Mol. (2,0 ccm $\frac{n}{2}$). Verhalten wie bei a).

In 20,0 ccm Lösung 9,7 NH₃ und 11,1 NO₃ (als NH₃), ferner in 20 ccm Lösung 2,9 Cl;
im Niederschlag Au : NH₃ : Cl : NO₃ = 10 : 15,75 : 2,75 : 2,25.

c) 2 Mol. (4,0 ccm $\frac{n}{2}$). Wird schnell gelb, nach einiger Zeit trüb, sitzt ziemlich schnell ab. Fällung des Golds quantitativ. Lösung neutral.

In 20,0 ccm Lösung 9,75 NH₃ und 11,3 NO₃, ferner in 20,0 ccm Lösung 6,6 Cl;
im Niederschlag Au : NH₃ : Cl : NO₃ = 10 : 15,6 : 3,5 : 1,75.

¹⁾ Zur Vermeidung von verschiedenartiger Bestrahlung, damit nicht durch das Umdestillieren des Wassers Konzentrationsänderungen an der Oberfläche eintreten, wurden die Gefäße im Dunkeln aufbewahrt. Außerdem wurde einige Zeit vor der Probeentnahme für eine möglichste Durchmischung der oberen Schichten gesorgt.

²⁾ Die Niederschläge waren im allgemeinen nicht locker, sondern sofort pulverig; in der Farbe gelb bis braungelb.

d) 2 Mol. (8,0 ccm $\frac{n}{4}$). Verhalten wie bei c).

In 20,0 ccm Lösung 9,8 NH_3 und 11,15 NO_3 , ferner in 20,0 ccm Lösung 6,5 Cl;

im Niederschlag $\text{Au} : \text{NH}_3 : \text{Cl} : \text{NO}_3 = 10 : 15,5 : 3,75 : 2,1$.

e) 3 Mol. (6,0 ccm $\frac{n}{2}$). Wird schnell gelb und trüb und sitzt prompt ab. Lösung neutral.

In 20,0 ccm Lösung 9,75 NH_3 und 11,8 NO_3 , ferner in 20,0 ccm Lösung 10,2 Cl;

im Niederschlag $\text{Au} : \text{NH}_3 : \text{Cl} : \text{NO}_3 = 10 : 15,65 : 4,5 : 0,5$.

f) 5 Mol. (10,0 ccm $\frac{n}{2}$). Gelbfärbung und Trübung noch schneller. Lösung neutral.

In 20,0 ccm Lösung 9,65 NH_3 und 12,25 NO_3 , ferner in 10,0 ccm Lösung 8,9 Cl;

im Niederschlag $\text{Au} : \text{NH}_3 : \text{Cl} : \text{NO}_3 = 10 : 15,9 : 5,5 : 0$.

g) 8 Mol. (16,0 ccm $\frac{n}{2}$). Verhalten ähnlich f).

In 20,0 ccm Lösung 9,5 NH_3 ;

im Niederschlag $\text{Au} : \text{NH}_3 = 10 : 16,25$.

h) 8 Mol. (16,0 ccm $\frac{n}{2}$). Wie bei g).

In 20,0 ccm Lösung 9,55 NH_3 und 12,05 NO_3 , ferner in 5,0 ccm Lösung 7,45 Cl;

im Niederschlag $\text{Au} : \text{NH}_3 : \text{Cl} : \text{NO}_3 = 10 : 16,15 : 5,5 : 0$.

i) 12 Mol. (24,0 ccm $\frac{n}{2}$). Sofort gelb, Niederschlag schnell absitzend. Lösung neutral.

In 20,0 ccm Lösung 9,5 NH_3 und 12,2 NO_3 , ferner in 5,0 ccm Lösung 11,38 Cl;

im Niederschlag $\text{Au} : \text{NH}_3 : \text{Cl} : \text{NO}_3 = 10 : 16,25 : 6,2 : 0$.

Chlorammonium.

a) 2 Mol. (2,0 ccm $\frac{n}{1}$). Gelbfärbung tritt schnell ein, allmählich Fällung.

In 15,0 ccm Lösung 13,5 NH_3 und 4,9 Cl, ferner in 10,0 ccm Lösung 5,4 NO_3 ;

im Niederschlag $\text{Au} : \text{NH}_3 : \text{Cl} : \text{NO}_3 = 10 : 14,85 : 3,55 : 3,0$.

b) 4 Mol. (4,0 ccm $\frac{n}{1}$). Verhalten ähnlich a).

In 10,0 ccm Lösung 12,9 NH_3 und 5,7 NO_3 , ferner in 10,0 ccm Lösung 7,0 Cl;

im Niederschlag $\text{Au} : \text{NH}_3 : \text{Cl} : \text{NO}_3 = 10 : 15,2 : 4,7 : 1,5$.

c) 6 Mol. (6,0 ccm $\frac{n}{1}$). Verhalten wie vorher.

In 10,0 ccm Lösung 16,95 NH_3 und 5,75 NO_3 , ferner in 10,0 ccm Lösung 10,8 Cl;

im Niederschlag $\text{Au} : \text{NH}_3 : \text{Cl} : \text{NO}_3 = 10 : 15,25 : 5,55 : 1,25$.

d) etwa 20 Mol. Dieser Versuch fällt aus dem Rahmen der übrigen heraus: In 25,0 ccm $\frac{n}{20}$ -Tetramminnitratlösung (= 1,25 M.Mol) wurden 1,39 g festes Chlorammonium eingetragen, so daß bei einem Gesamtvolum von 26,0 ccm die Lösung — vor eingetretener Zersetzung — gerade 1normal war in bezug auf Chlorammonium. Die Fällung trat schnell ein. Zur Analyse kamen abpipettierte Proben der klaren Lösung.

In 2,0 ccm Lösung 22,3 NH_3 und 19,05 Cl; ferner in 4,92 ccm Lösung 7,08 NO_3 , d. h. alle Salpetersäure ist in Lösung;

im Niederschlag $\text{Au} : \text{NH}_3 : \text{Cl} = 10 : 16,1 : 9,9 = \text{etwa } 1 : 1,5 : 1$.

Das abgepreßte Produkt (nicht ausgewaschen) explodiert beim Erhitzen nur schwach und in einzelnen Teilen. In ihm liegt offenbar der chlorhaltige Bestandteil des Chlorid-Knallgolds, das *Diamidoimidodiaurichlorid* oder *Imido-bis-amidogoldchlorid*

in verhältnismäßig reinem Zustande vor. Unter der Einwirkung von stärkerer Salmiaklösung (etwa halb gesättigt) nimmt dasselbe wieder Ammoniak auf: Zur Analyse wurde nur scharf abgesaugt und (ohne Auswaschen) abgepreßt.

0,2690 g, lufttrocken, gaben 0,1812 g Au, 17,8 ccm $\frac{n}{10}$ - NH_3 und 9,9 ccm $\frac{n}{10}$ -Cl;

d. h. $\text{Au} : \text{N} : \text{Cl} = 9,2 : 17,8 : 9,9 = 1,0 : 1,93 : 1,08$.

Zieht man, für anhängendes Chlorammon, wie früher 0,08 NH_3 und Cl ab, so bleibt

$\text{Au} : \text{N} : \text{Cl} = 1,0 : 1,85 : 1,0$,

d. h. nahezu 1:2:1. Das Chlorid-Knallgold geht also durch konz. Salmiaklösung in Diamidogoldchlorid über, aus dem es selber durch Einwirkung von Ammoniaklösung entsteht.

Eine Zusammenstellung der bei der Einwirkung von Chlorkalium und von Chlorammonium auf das Tetraminnitrat erhaltenen Produkte findet sich im theoretischen Teil.

Die weiteren Versuche sind wieder nach dem alten Schema ausgeführt.

Bromkalium.

a) 1 Mol. (5,0 ccm $\frac{n}{5}$). Sofort Bräunung und sehr schnell braungelbe Fällung.

In 20,0 ccm Lösung 9,8 NH_3 und 11,15 NO_3 ; ferner in 20,0 ccm Lösung 2,38 Br;

im Niederschlag $\text{Au}:\text{NH}_3:\text{Br}:\text{NO}_3 = 10:15,5:4,05:2,15$.

b) 3 Mol. (15,0 ccm $\frac{n}{5}$). Verhalten wie bei a).

In 20,0 ccm Lösung 9,85 NH_3 und 11,6 NO_3 ; ferner in 20,0 ccm Lösung 9,65 Br;

im Niederschlag $\text{Au}:\text{NH}_3:\text{Br}:\text{NO}_3 = 10:15,4:5,9:1,0$.

Beide Produkte explodieren beim Erhitzen wie das Chlorid-Knallgold.

Jodkalium.

a) 1 Mol. (5,0 ccm $\frac{n}{5}$). Fällt sofort dunkelbraun. Anfangs bleibt eine hartnäckige bräunliche Trübung, die nach längerem Stehen klar absitzt. Die Lösung ist dann farblos, also frei von elementarem Jod.

In 20,0 ccm Lösung 11,2 NH_3 und 12,0 NO_3 ; ferner in 20,0 ccm 0,3 J;

im Niederschlag $\text{Au}:\text{NH}_3:\text{J}:\text{NO}_3 = 10:12,0:9,25:0$.

Der abfiltrierte, ausgewaschene Niederschlag explodiert (mäßig stark) beim trockenen Erhitzen, nicht aber durch Reiben, obwohl sein Ammoniakgehalt kleiner als 1,5! Er enthält kein freies Jod und löst sich in Salzsäure ohne wesentlichen Rückstand.

b) 3 Mol. (15,0 ccm $\frac{n}{5}$). Sofort dunkelbraune Fällung, rasch klar absitzend. Lösung gelb von (wenig) freiem Jod, enthält kein Gold.

In 20,0 ccm Lösung 11,45 NH_3 und 12,1 NO_3 ; ferner in 10,0 ccm Lösung (mit Thiosulfat) 0,1 freies J und in 10,0 ccm Lösung (nach Reduktion mit SO_2) 3,65 Gesamt-J;

im Niederschlag $\text{Au}:\text{NH}_3:\text{J}:\text{NO}_3 = 10:11,4:11,74:0$.

Der abfiltrierte Niederschlag enthält nur Spuren von freiem Jod. Er explodiert beim Erhitzen nur schwach.

In überschüssigem, konz. Jodkalium löst sich das jodhaltige (und überhaupt ein jedes) Knallgold wieder auf zu Aurijodidjodkalium AuJ_4K ; mit verdünntem Jodkalium geht selbst bei Anwendung eines großen Überschusses kaum etwas in Lösung.

Rhodanammonium.

1 Mol. (10,0 ccm $\text{n}/_{10}$). Bereits mit dem ersten Tropfen tritt sofort Fällung ein. Der Niederschlag hat die gewöhnliche braungelbe Farbe, wurde aber beim Stehen unter der farblosen Flüssigkeit allmählich an der Oberfläche dunkel. Das in trockenem Zustande dunkel gefärbte Rhodan-„Knallgold“ explodiert *nicht* beim Erhitzen.

In 20,0 ccm Lösung 1,45 Rhodan;

daraus würde sich berechnen $\text{Au}:\text{CNS} = 10:6,4$. Es ist aber bereits nicht unerheblich Gold in Lösung, als Doppelrhodanid $\text{Au}(\text{CNS})_4\text{NH}_4$, — und nicht etwa als unzersetztet Tetramminsalz, denn durch weiteren Rhodanidzusatz wird nichts gefällt. Das bedeutet also eine besonders große Tendenz zur Bildung des komplexen Anions, d. h. eine besonders große Radikalaffinität zwischen Gold und Rhodan (d. h. wohl Schwefel).

Dem entsprechend löst sich ein aus Tetramminsalz mit konz. Ammoniumrhodanid-Lösung gefälltes Knallgold im Überschuß des Fällungsmittel glatt auf. Die Lösung ist erst gelb, wird aber allmählich farblos. Sogar mit verdünnter ($\text{n}/_{10}$) Rhodanidlösung kann man das gefällte Knallgold wieder in Lösung bringen (Unterschied von Jodid), allerdings braucht man davon einen großen Überschuß. Die Lösung reagiert stark alkalisch, von den freigemachten 4 Mol. Ammoniak.

Mit *Cyanid*, *Sulfit* und *Thiosulfat*, die sich im Verhalten ganz dem Rhodanid anschließen, wurden keine quantitativen Versuche angestellt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. V. Kohlschütter (Bern, früher Straßburg), auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit vor einer Reihe von Jahren begonnen wurde, und der mir jederzeit mit seinem Rate gerne zu Seite stand, sage ich auch an dieser Stelle herzlichen Dank.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Helsingfors.

Konstitutionsbestimmungen in der Camphen- gruppe;

von *Ossian Aschan*.

[Sechste Abhandlung.]

Über die Isomerie des Methylcamphenilols und Camphenhydrats.¹⁾

(Eingelaufen am 1. Mai 1915.)

Vom Campher bzw. dem damit genetisch eng verknüpften Camphen leiten sich bekanntlich vier isomere bicyclische Alkohole $C_{10}H_{17}.OH$ ab, nämlich das längst bekannte *Borneol* und *Isoborneol*, ferner das von Tschugaew entdeckte und von Moycho und Zienkowski²⁾

¹⁾ Frühere Abhandlungen s. diese Annalen 375, 336 (1910); 383, 1, 39, 52 (1911); 398, 299 (1913).

²⁾ Diese Annalen 340, 58 (1905).