

# 49. Gerhard Krüss: Ueber das Atomgewicht des Goldes.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Trotzdem schon eine grössere Anzahl von Chemikern sich mit Atomgewichtsbestimmungen des Goldes beschäftigte, ist das Aequivalent dieses Metalles bis jetzt immer noch nicht genau ermittelt worden, denn nach den bisherigen Untersuchungen sind wir ebenso berechtigt, für das Gold den Werth 196, wie 197 oder 198 anzunehmen; Mendelejeff hielt es bei der Aufstellung seines periodischen Systems sogar für nicht unmöglich, dass dem Gold ein Atomgewicht von 199 zukäme. Die grossen Differenzen zwischen den bisher erhaltenen Resultaten ersieht man leicht aus folgender Zusammenstellung der früheren Atomgewichtsbestimmungen des Goldes:

Autor	Zeit	Methode	Zahl der Atomgewichtsbestimmungen	Gefundenes Atomgewicht
Proust	1806	Analyse des Aurioxydes	1	77.2 <sup>1)</sup>
Oberkampf	1806	» » »	3	234.5
Dalton	1812	Aurichlorid mit Ferrosulfat titirt . . . . .	4	217.6
Thomson	1812	Löslichkeit des Goldes in Königswasser bekannter Concentration . . . . .	1	191.5
Berzelius	1813	Zersetzung von AuCl <sub>3</sub> -Lösung durch metallisches Quecksilber . . . . .	2	196.7
Pelletier	1819	Analyse des Aurojodides	1	238.2
Juval	1821	Analyse des Aurioxydes	1	201.0
Juval	1821	Analyse des Kaliumgoldchlorides . . . . .	1	104.4
Figuier	1823	Analyse des Natriumgoldchlorides . . . . .	1	179.0
Berzelius	1844	Analyse des Kaliumgoldchlorides . . . . .	5	196.2
Levol	1850	Oxydation von SO <sub>2</sub> mittelst AuCl <sub>3</sub> . . . . .	2	195.8

Seit Levol's Untersuchungen liegen keine neueren Atomgewichtsbestimmungen des Goldes vor, und wenn man von allen mitgetheilten

<sup>1)</sup> Allen Berechnungen ist der Werth für Sauerstoff gleich 15.96. zu Grunde gelegt.

Resultaten nur diejenigen von Berzelius und Levol als die zuverlässigsten in Betracht zieht, so erscheint die Zahl 196,2 als Mittelwerth am wahrscheinlichsten. Diese wurde deshalb auch meist als Atomgewicht des Goldes angenommen, jedoch immer mit einem Gefühl der Unsicherheit, zumal diejenigen Werthe, welche geringere Abweichungen von einander zeigen, aus verhältnissmässig wenigen Versuchen resultiren<sup>1)</sup>. Deshalb nahm ich die Atomgewichtsbestimmung des Goldes wieder auf, da ausserdem eine möglichst genaue Ermittlung dieses Werthes auch deshalb erwünscht erschien, weil wir zum Theil gute Methoden kennen, durch welche die Atomgewichte anderer Elemente auf das des Goldes bezogen werden können. Ist Letzteres genau bestimmt, so haben wir ein neues Mittel zur Hand, auch jene mit Exactheit festzustellen.

Der Verlauf der folgenden Arbeit zeigte, dass die Ermittlung des Atomgewichtes des Goldes ziemliche Schwierigkeiten darbot, da fast alle Verbindungen dieses Metalles entweder nicht absolut rein darstellbar waren, oder sich als durch Licht, geringe Temperaturerhöhung zersetzlich, zum Theil wegen ihrer Hygroskopicität schwer wägbare zeigten; es war deshalb erforderlich, diejenigen Verbindungen, welche zu Atomgewichtsbestimmungen als am geeignetsten erschienen, einem genaueren Studium zu unterwerfen, als dieses bisher geschehen. Hierbei gelang es zugleich neue Atomgewichtsbestimmungsmethoden des Goldes zu finden. Schliesslich wurde die möglichste Sorgfalt auf die Darstellung reinen Goldes verwandt, und ich versuchte dasselbe auch vollständig frei von jeglicher Beimengung von Platinmetallen zu erhalten, was schwieriger war, als es nach früheren Untersuchungen scheinen mochte<sup>2)</sup>. Während ausführlichere Mittheilungen über diese Untersuchungen an anderem Orte erscheinen, sei hier nur kurz über die Gesamtergebnisse der Atomgewichtsbestimmungen selbst berichtet.

Es kamen lediglich Halogenverbindungen des Goldes zur Verwendung, von denen bisher nur zwei Doppelchloride, das Natrium- und Kaliumaurichlorid, sowie das Aurojodid zu Atomgewichtsbestimmungen benutzt worden waren<sup>3)</sup>. Das Aurojodid ist zweifellos zu derartigen Untersuchungen nicht geeignet, denn nach kurzer Zeit schon beginnt ein Aufbewahrungsgefäss desselben sich zu vergolden und die Substanz stark nach Jod zu riechen. Aber auch die vollständige Analyse der beiden genannten Doppelchloride eignet sich nicht für

<sup>1)</sup> So wiesen schon Mendelejeff (Ann. Chem. Pharm.: Suppl. 8, 133), Clarke (Constants of Nature 5, 164), Sebelien (Beiträge zur Geschichte der Atomgewichte, 169), Ostwald (Stöchiometrie, 70) wiederholt auf die Dringlichkeit einer genaueren Bestimmung des Atomgewichtes des Goldes hin.

<sup>2)</sup> Siehe L. Hoffmann und G. Krüss: »Quantitative Bestimmung des Goldes und seine Trennung von den Platinmetallen«, Ann. Chem. Pharm. 1887.

<sup>3)</sup> Siehe oben.

Atomgewichtsbestimmungen, denn das Kalium- wie Natriumaurichlorid verwittern ziemlich leicht beim Aufbewahren bei Temperaturen über 6 bis 8° und sind zugleich hygroskopisch.

Hingegen konnte durch die Analyse des neutralen Aurichlorides, sowie durch die des Kaliumauribromides

das Verhältniss von Au:Cl <sub>3</sub>		
»	»	» Au:KBr, Br <sub>3</sub>
»	»	» Au:Br <sub>4</sub>
»	»	» Au:Br <sub>3</sub>
»	»	» Au:KBr

festgestellt werden.

#### Verhältniss von Au:Cl<sub>3</sub> durch Analyse neutraler Aurichloridlösung.

Leitet man Chlor über fein vertheiltes Gold, so bildet sich unter von J. Thomsen<sup>1)</sup> angegebenen Bedingungen fast ausschliesslich Auroaurichlorid; es ist dieses mit geringen Mengen von krystallisirtem, rothbraunem Aurichlorid, sowie mit etwas zeisiggrünem Aurochlorid verunreinigt. Die directe Analyse eines derartigen Productes muss deshalb zu wechselnden Resultaten führen. Da jedoch Aurochlorid, ebenso wie Auroaurichlorid bei Behandlung mit lauwarmem Wasser in Gold und Aurichlorid zerfällt, so muss ein nach Thomsen bereitetes Auroaurichlorid nach Behandlung mit Wasser in allen Fällen eine Lösung von reinem Aurichlorid geben, falls dasselbe frei von nichtgebundenem Chlor zu erhalten ist.

Es wurde deshalb durch die verschiedenen Präparate von Auroaurichlorid, indem sie in den Röhren, in denen sie gebildet waren, verblieben, einen Tag lang eine durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknete Luft gesogen, wodurch schon fast alles freie Chlor aus ihnen entfernt werden konnte. Hierauf wurden die Präparate von Golddoppelchlorid in Schalen ausgebreitet, über Natronkalk gelegt und unter häufiger Erneuerung des Letzteren vor der Analyse zwei, sechs beziehungsweise acht Wochen über demselben liegen gelassen. Die Analysen der einzelnen, so verschieden lange mit Chlor entziehenden Mitteln behandelten Substanzen ergaben sehr übereinstimmende Werthe, da der Goldgehalt im Aurichlorid nur zwischen 64.946 und 64.956 Procenten schwankte, ein Zeichen, dass alles freie Chlor aus dem Doppelchlorid entfernt worden war.

Zur Analyse wurde dieses Auroaurichlorid mit Wasser zersetzt und in der erhaltenen neutralen Goldchloridlösung, welche ungewogene Mengen von Aurichlorid enthielt, das Verhältniss von Au:Cl<sub>3</sub> bestimmt. Das Gold wurde nach Reduction mit schwefliger Säure als

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 13, 337 (1876).

solches, das Chlor als Chlorsilber gewogen. Im Ganzen wurden acht Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt, bei denen in Summa folgende Gewichtsmengen zur Bestimmung gelangten:

Aus der neutralen Aurichlorid- lösung gefällte Gramm	Berechnete Gramm Chlor	Angewandte Gramm Aurichlorid
Gold	Ag = 107.66	
Chlorsilber	Cl = 35.368	
37.91316	20.459290	58.37236
Gefundene Procente	Verhältniss	Gefundenes Atom- gewicht des Goldes
Gold im	von	Cl <sub>3</sub> : H = 106.104 : 1
Aurichlorid	Au : Cl <sub>3</sub>	
64.9505	1.85311 : 1	196.622.

Die Correction auf den leeren Raum ergab den Werth 196.594, der noch etwas grösser als der durch den Versuch gefundene Minimalwerth 196.568 war, weshalb es nicht angebracht erschien, die Zahl 196.622 durch Reduction auf den leeren Raum zu corrigiren.

#### Kaliumauribromid. Verhältniss von Au : KBr, Br<sub>3</sub>.

Das Kaliumauribromid gehört zu den beständigsten Verbindungen des Goldes. Nach v. Bonsdorff<sup>1)</sup> wurde demselben bisher die Zusammensetzung (K Au Br<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 5 H<sub>2</sub> O zugeschrieben, während Verfasser fand, dass auf dem auch von v. Bonsdorff eingeschlagenen Wege zur Darstellung von Kaliumgoldbromid durch Zusammenbringen von feinstvertheiltem Gold, Bromkalium und Brom in wässriger Lösung nur wasserfreies Salz K Au Br<sub>4</sub> erhalten wird. Dasselbe zeigte sich im frischen Zustande nur sehr wenig hygroskopisch, indem z. B. 3.4972 g nach halbstündigem Liegen an der Luft nur 0.0002 g Wasser angezogen hatten. Dieses Salz war also gut wägbare und zeigte sehr constante Zusammensetzung; so schwankte der Goldgehalt bei neun Analysen des Kaliumauribromides nur zwischen 35.44 und 35.47 Procenten. Es wurde die Goldmenge in eingewogenen Gramm Kaliumauribromid bestimmt und zwar wurde die Reduction des Metalles bei einem Theil der Analysen auf wässrigem Wege durch schweflige Säure, bei anderen auf trockenem Wege durch vorsichtiges Erhitzen der in einem Porzellanschiffchen befindlichen Substanz im Wasserstoffstrom und nachheriges Auslaugen des Bromkaliums aus dem zurückbleibenden Gemische von Gold und Bromkalium bewirkt. Bei neun Atomgewichtsbestimmungen kamen folgende Gewichtsmengen insgesamt zur Verwendung:

<sup>1)</sup> Präparate, welche nur vier Mal aus Wasser umkrystallisirt worden waren, zeigten dieselbe Zusammensetzung, wie solche, bei denen die Umkrystallisation sechs, acht oder selbst zwölf Mal vorgenommen war.

Angewandte Gramm	Gefundene Gramm	Gefundene Procente Gold im Kaliumauribromid
Kaliumauribromid	Gold	
69.83523	24.76558	35.4629
Verhältniss von Au : KBr, Br <sub>3</sub>	Gefundenes Atomgewicht des Goldes KBr, Br <sub>3</sub> : H = 358.04 : 1	
0.54950 : 1		196.741.

Eine Reduction dieser Summengewichte auf den luftleeren Raum liess keine Aenderung des gefundenen Werthes 196.74 erwarten.

#### Verhältniss von Au : Br<sub>4</sub>.

Bei fünf Atomgewichtsbestimmungen, welche das Verhältniss von Au : KBr, Br<sub>3</sub> feststellten, war die Reduction des Goldes mittelst schwefliger Säure ausgeführt worden. Im Filtrate vom Metall wurde in diesen Fällen der Gesamtbromgehalt des Kaliumauribromides durch Fällung mit Silbernitratlösung und Wägung des Bromsilbers bestimmt. Die Summen der erhaltenen Resultate waren folgende:

Gefundene Gramm	Berechnete Gramm	Gefundene Gramm	Verhältniss von	Gefundenes Atomgewicht des Goldes
Bromsilber	Brom	Gold	Au : Br <sub>4</sub>	Br <sub>4</sub> : H = 319.00 : 1
52.58506	22.37692	13.80086	0.61675 : 1	196.743.

Die corrigirte Zahl 196.718 war noch grösser als das gefundene Minimum 196.625, weshalb eine Reduction auf den leeren Raum nicht nothwendig ist.

#### Verhältniss von Au : Br.

Bei Feststellung des Verhältnisses von Au : KBr, Br<sub>3</sub> (siehe oben) war in vier Fällen das Kaliumauribromid durch Wasserstoff in einem Schiffchen reducirt worden. Es bleibt bei dieser Operation ein Gemenge von Bromkalium und Gold zurück, und man kann aus dem Gewicht des in ihm enthaltenen Goldes und dem Gewichtsverlust des Schiffchens bei der Reduction das Verhältniss von Au : Br<sub>3</sub> bestimmen. Die einzelnen Versuche lieferten zusammen folgende Resultate:

Gefundene Gramm	Gewichtsverlust des Schiffchens (Br <sub>3</sub> )	Verhältniss von Au : Br <sub>3</sub>	Gefundenes Atomgewicht des Goldes Br <sub>3</sub> : H = 239.25 : 1
Gold			
10.96472	13.34209	0.82181 : 1	196.619.

Der erhaltene Werth 196.619 stimmt gut mit der durch die Analyse des Aurichlorides gefundenen Zahl 196.622 überein.

#### Verhältniss von Au : KBr.

Der bei der Reduction des Kaliumgoldbromides im Wasserstoffstrome verbleibende Rückstand von Gold und Bromkalium wurde in vier Fällen mit heissem Wasser behandelt und so in seine beiden Bestandtheile zerlegt. Das Gold sowohl wie das Bromkalium wurden gewogen und in Summa folgende Gewichte und Verhältnisse gefunden:

Gefundene Gramm Gold	Gefundene Gramm Bromkalium	Verhältniss von Au : KBr	Gefundenes Atomgewicht des Goldes KBr : H = 118.79 : 1
10.96472	6.62186	1.65584 : 1	196.697.

Der grosse Unterschied zwischen den specifischen Gewichten des Goldes einerseits und des Bromkaliums andererseits erforderte eine Reduction der gefundenen auf wirkliche Gewichte, welche für das Atomgewicht des Goldes die Zahl 196.620 ergab. Diese Correction ist grösser als die Differenz zwischen den gefundenen Minimal- und Maximalwerthen, weshalb aus dem Verhältniss Au : KBr die Grösse 196.62 für das Atomgewicht des Goldes folgt.

Stellt man alle Endresultate der nach den fünf verschiedenen Methoden ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen dem relativen Werthe nach zusammen, welchen man ihnen gemäss der Differenz zwischen den in den einzelnen Fällen gefundenen Maximal- und Minimalwerthen zuschreiben muss, so erhält man folgende Uebersicht:

Anzahl der bei den einzelnen Methoden ausgeführten Versuche	Durch die Analyse von	Gefundenes Atom- gewicht	Differenz zwischen den gefundenen Maximal- und Minimalwerthen
8	neutraler Aurichloridlösung	196.622	0.101
4	Kaliumauribromid Au : Br <sub>3</sub>	196.619	0.110
4	» Au : KBr	196.620	0.134
5	» Au : Br <sub>4</sub>	196.743	0.225
9	» Au : KBr, Br <sub>3</sub>	196.741	0.306
30	Mittel . . . .	196.669	0.175

Die Mittelzahlen von sechszehn Versuchen ergaben unter dem Werthe 196.669 liegende Grössen, während vierzehn Versuche ein höheres Atomgewicht verlangten. Die Resultate von nur zwei Methoden forderten höhere Werthe als die Mittelzahl, während drei Methoden kleinere Grössen verlangten und zu gleicher Zeit haben gerade diese drei Methoden die geringsten Differenzen zwischen den bei den Analysen gefundenen Maximums- und Minimums-Zahlen aufzuweisen. Es ist ihnen deshalb mehr Gewicht beizumessen, weshalb ich für das Atomgewicht des Goldes die Zahl 196.64 vorschlagen möchte; dasselbe ist hierdurch auf ungefähr vier Zehntausendstel seines eigenen Werthles genau bestimmt.

In Bezug auf alle Einzelheiten obiger Versuche, sowie die theoretische Verwendung ihrer Resultate verweise ich auf ausführlichere Mittheilungen in Liebig's Annalen der Chemie.