

50. Gerhard Krüss: Ueber sublimirtes Aurichlorid.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. k. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Leitet man Chlor über Blattgold, so sublimiren nach Debray¹⁾ beim gleichzeitigen Erhitzen auf ungefähr 300° geringe Mengen von voluminösen Aurichloridkrystallen, während nach einer ein Jahr später erfolgten Mittheilung von Prat²⁾ Auro- wie Aurichlorid beim Erhitzen im Chlorstrome chlorreichere Krystalle liefern³⁾. Die Zusammensetzung, sowie Eigenschaften dieses »höheren Goldchlorides von Prat« sind bisher nicht ermittelt worden, weshalb folgende Versuche hierüber Aufschluss geben sollen.

Ein Glasrohr wurde zum Theil mit feinem, bei 180° getrocknetem Goldpulver gefüllt und der mit Metall gefüllte Theil des Rohres mit einem Luftbade umgeben, hierauf ein lebhafter, trockener Chlorstrom über das Gold geleitet und mit der Erhitzung des Metalles langsam begonnen. Bei 140—150° gingen geringe Mengen von rothbraunen Dämpfen fort, welche sich im kälteren Theile des Rohres als gelbrother Anflug niederschlugen; liess man das Gold auf ca. 140° erwärmt, so hörte die Sublimation schnell auf, und die ganze Masse verwandelte sich fast ausschliesslich in rothbraunes Auroaurichlorid. Wurde die Hitze allmählich auf 180—190° gesteigert, so zersetzte sich, trotzdem fortwährend Chlor durchgeleitet wurde, das Auroaurichlorid in zeisiggrünes Aurochlorid und geringe Mengen des flüchtigen Goldchlorides, während die Hauptmasse des bei der Zersetzung des Auroaurichlorides freiwerdenden Chlors als solches entwich. Steigerte man schliesslich die Temperatur auf 220—230°, so ging wiederum ein geringer Theil Chlorid über, während die Gesammtmenge des zurückbleibenden Chlorüres unter starker Chlorentwicklung Gold ausschied. Es wurde noch bis 300° erhitzt, bis zu der Temperatur, bei welcher nach Debray das Gold im Chlorstrome ein flüchtiges Chlorid abgibt, wobei jedoch das Gold unverändert blieb. Während langsamem Erkaltens begann bei 220° wiederum die Bildung von Chlorür, dessen zeisiggrüne Farbe bei 180° in rothbraun überging, indem sich Auroaurichlorid bildete. Nachdem Letzteres vollends zurückgebildet war, konnte von Neuem mit der Erhitzung im Chlorstrome auf 220° begonnen werden; es gingen abermals bei ca. 185° und 220° kleine Antheile von flüchtigem Chlorid in den kalten Theil des Rohres über. Man liess abermals die Temperatur auf ca. 150 sinken, erwärmte

¹⁾ Compt. rend. 69, 985; J. B. 1869, 291.²⁾ Compt. rend. 70, 840.³⁾ Siehe auch Gmelin-Kraut, anorganische Chemie 3, 1017.

wiederum u. s. w., und so konnten durch hundertmalige Wiederholung dieser Operation ungefähr 0.12 g des flüchtigen Goldchlorides erhalten werden; dasselbe hatte sich in glänzenden, rothbraunen Nadeln abgesetzt.

Mehrfahe Versuche wurden angestellt, durch constante Erhitzung des Goldes im Chlorstrome auf irgend eine Temperatur zwischen 140 bis 230° eine ständige, wenn auch langsame Sublimation hervorzurufen, es zeigte sich jedoch, dass dieselbe immer nur bei der Zersetzung des Auroaurichlorides beziehungsweise Aurochlorides in geringen Mengen eintrat. Deshalb konnten nur durch häufige Wiederholung der oben beschriebenen Operation für Analysen genügende Mengen des flüchtigen Goldchlorides beschafft werden.

Das trockene pulverförmige Gold wurde in ungefähr 30—35 cm langer Schicht zwischen Glaswolle in ein Rohr gebracht, das Rohr auf der einen Seite des Goldes durch mehrfaches Ausziehen verengt, wodurch das erste Sublimat sich besonders an den engeren Stellen des Rohres festsetzte, und ferneres verhinderte, in die Waschflaschen überzugehen. Die dem Golde zunächst befindliche verengte Stelle des Rohres war mit einer Thonröhre umgeben, welche gerade so stark erhitzt wurde, dass kein Goldchlorid sich absetzen konnte; auf gleiche Weise wurde am anderen Ende des Rohres eine Stelle vom Sublimat freigehalten. Nachdem die häufige Wiederholung der Sublimation beendet war, wurde durch das Rohr stunden-, beziehungsweise tagelang Luft hindurchgesogen, wobei die Mündungen des Rohres zunächst mit Natronkalk-, dann mit Phosphorpentoxydröhren und anderen Trockenapparaten versehen waren.¹⁾ Schliesslich wurde der Theil des Rohres, welcher das Sublimat enthielt, an den freien Stellen abgeschnitten, der Inhalt mit Wasser behandelt, worin er sich vollkommen löste, ein Beweis, dass kein Auro-, oder Auroaurichlorid mit übergegangen war, und die Lösungen analysirt, indem das Gold durch schweflige Säure reducirt und aus dem Filtrat desselben das Chlor als Chlorsilber gefällt wurde.

I. 60malige Wiederholung der oben beschriebenen Sublimation lieferte 0.05784 g Chlorid, denn aus der Lösung wurden gefällt 0.03756 g Gold und 0.08203 g Chlorsilber.

II. 100malige Wiederholung ergab 0.11558 g flüchtiges Chlorid; gefunden 0.07514 g Gold und 0.16355 g Chlorsilber.

III. 160malige Sublimation lieferte 0.16608 g Chlorid; gefunden 0.10777 g Gold und 0.23579 g Chlorsilber.

IV. 450mal wurde sublimirt und 0.36804 g des flüchtigen Chlorides erhalten; gefunden 0.23826 g Gold und 0.52483 g Chlorsilber.

¹⁾ Wurde die Luft nur durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet, so zerfloss das sublimirte Goldchlorid allmählich.

Hieraus berechnen sich die gefundenen Procente für Gold in sublimirtem Goldchlorid wie folgt:

Gefunden	Berechnete Procente Gold für
	AuCl_2 AuCl_3 AuCl_4
I. 64.94	
II. 65.01	
III. 64.89	
IV. 64.74	
	{ 73.54 64.95 58.15 pCt.

Aus diesen Analysen folgt, dass das sublimirbare Goldchlorid nicht nach Prat ein höheres Chlorid, sondern neutrales, wasserfreies Aurichlorid ist, dass das Gold selbst bei der Behandlung im Chlorstrom nicht im Stande ist, ein AuCl_4 oder AuCl_5 zu bilden. Die höchste Chlorirungsstufe des Goldes AuCl_3 entspricht demnach dem Aurioxyd Au_2O_3 , welches nach früherer Mittheilung an diesem Orte zugleich die höchste Oxydationsstufe dieses Metalles bildet.

51. Karl Hasebroek: Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Wismuthoxydhydrat, eine neue leichte Darstellungsweise der Wismuthsäure und eine neue Farbenreaction des Wismuths.

(Eingegangen am 27. Januar.)

Bei Untersuchungen über Wasserstoffhyperoxyd hatte ich Gelegenheit, eine Einwirkung desselben auf Wismuthoxydhydrat zu beobachten, von der ich weder in den Lehrbüchern, noch in der weiteren Literatur etwas angegeben finde. Bei dem Interesse, das sowohl dem Wasserstoffhyperoxyd, als auch den höheren Sauerstoffverbindungen des Wismuths stets entgegengebracht worden ist, glaube ich den Gang und das Resultat der folgenden Untersuchung hier mittheilen zu dürfen.

Fügt man in einem Probirrohre zu Wismuthsubnitrat in Substanz eine mit Natron oder Kalilauge alkalisch gemachte, schwache Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, so geht das weisse Nitrat beim Erwärmen in einen bräunlichgelben Körper über; zugleich beginnt eine lebhafte Entwicklung von freiem Sauerstoff aus dem sich zersetzenden Wasserstoffhyperoxyd. Ich glaubte anfangs, es mit einer reinen Alkaliwirkung zu thun zu haben, weil Wismuthoxydhydrat in alkalischen Flüssigkeiten beim Sieden in gelbes, wasserfreies Oxyd übergeht; da jedoch schon in der Kälte, ferner in ammoniakalischer Lösung — Ammoniak vermag Wismuthoxydhydrat nicht zu verändern — die