

549. **Gerhard Krüss und F. W. Schmidt:** Beiträge zur Kenntniss der Goldhalogenverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Bezug auf frühere Untersuchungen der Goldhalogenverbindungen sei darauf hingewiesen, dass ein höheres Chlorid des Goldes als Aurochlorid ( $\text{AuCl}_3$ ), wie solches nach Prat bei Sublimation von  $\text{AuCl}_3$  im Chlorstrom sich bilden sollte<sup>1)</sup>, nach den Angaben des Einen von uns nicht existirt.<sup>2)</sup> Die Existenz eines  $\text{AuCl}_3$  ist jedoch durchaus nicht in Zweifel zu ziehen, und da ferner von Berzelius<sup>3)</sup>, Leuchs<sup>4)</sup> und Anderen Mittheilungen über ein Aurochlorid ( $\text{AuCl}$ ) vorliegen, sowie nach J. Thomsen<sup>5)</sup> ein Auroaurichlorid ( $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ ) existenzfähig sein soll, so scheinen allerdings alle drei Verbindungen von Chlor mit Gold, welche den drei bekannten Goldoxyden entsprechen, dargestellt zu sein; der Verlauf der folgenden Arbeit widerlegt nun die Existenz von Thomsen's  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ .

Ferner sollen nach den Angaben der genannten Autoren constante Verbindungen sein: das  $\text{AuBr}$ ,  $\text{Au}_2\text{Br}_4$ ,  $\text{AuBr}_3$ , sowie ein  $\text{AuJ}$  und  $\text{AuJ}_3$ . Ueber diese Halogenverbindungen liegen ebenso, wie über die Gold-Chloride bis jetzt noch zum Theil nur lückenhafte Mittheilungen vor, welche manche Widersprüche in sich schliessen. Dieses gab Veranlassung, die Untersuchung der Halogenverbindungen des Goldes erneut aufzunehmen, um so mehr, als vor längerer Zeit einige bei Gelegenheit der Atomgewichtsbestimmungen des Goldes<sup>6)</sup> vorgenommene Vorversuche Zweifel an verschiedenen Angaben Thomsen's über Gold-Chloride und -Bromide aufkommen liessen. Die Resultate dieser Untersuchungen seien im Folgenden mitgetheilt.

I. Versuche zur Darstellung von Aurochlorid ( $\text{AuCl}$ ) aus Thomsen's  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ .

Leitet man Chlor über Gold<sup>7)</sup>, so findet bei gewöhnlicher Temperatur zunächst keine Einwirkung statt, jedoch bei längerer Einwirkung

<sup>1)</sup> Compt. rend. 70, 842.

<sup>2)</sup> Gerhard Krüss, Diese Berichte XX, 211.

<sup>3)</sup> Schw. 7, 43; 34, 81; Ann. Chim. Phys. 18, 146.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 6, 156.

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 13, 337; Thermochem. Untersuchungen 3, 383.

<sup>6)</sup> G. Krüss: »Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes«, München 1886; diese Berichte XX, 205; diese Berichte XIX, 2541 und XX, 211. Ann. Chem. Pharm. 237, 274; 238, 30—77 und 242—275.

<sup>7)</sup> Das Gold war zu diesem Zweck durch schweflige Säure gefällt, mit kochender verdünnter Salzsäure, dann völlig mit Wasser gewaschen und schliesslich bei  $170^{\circ}$  getrocknet worden.

von Chlor erhitzt sich das Gold plötzlich und die beiden Körper vereinigen sich, den Eintritt der Reaction beschleunigt man am besten durch gelindes Erwärmen. Die Reactionsmasse sieht braun aus und ist von dunkelrothen Aurichloridkristallen durchsetzt. Dabei bildet sich nach Thomsen<sup>1)</sup> Golddoppelchlorid ( $\text{AuCl} \cdot \text{AuCl}_3$ ), mit wenig Aurichlorid ( $\text{AuCl}_3$ ) gemengt.

Ist dies nun thatsächlich der Fall, so konnte vielleicht, da vorauszusehen war, dass Aurochlorid ein in Wasser und Aether unlöslicher Körper ist, durch Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser oder Aether das Aurichlorid desselben sich entfernen lassen, denn letzteres ist in diesen Lösungsmitteln leicht löslich und nach Angaben von Thomsen ist das Auroaurichlorid leicht geneigt, in seine Bestandtheile zu zerfallen; Aurochlorid musste zurückbleiben. Zugleich waren die dem Reactionsproducte beigemengten Aurichloridkristalle ohne Einfluss auf diese Reaction.

Da nach Thomsen<sup>2)</sup> das Auroaurichlorid durch heißes Wasser schnell, durch solches von gewöhnlicher Temperatur jedoch langsamer vollständig zersetzt wird, so war anzunehmen, dass durch Operiren in einer Kältemischung eine Zersetzung des beim Behandeln von  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$  eventuell gebildeten  $\text{AuCl}$  sich vermeiden liesse.

1. Versuch. Ungefähr 30 g Gold wurden der Einwirkung von Chlor unterworfen, das Reactionsproduct fein zerrieben und noch zweimal chlorirt. Dies hatte den Zweck, sicher alles Gold in Gold-Chloride überzuführen, damit das resultirende Aurochlorid nicht etwa von vornherein durch metallisches Gold verunreinigt werde. Es wurde beobachtet, dass durch öfteres gelindes Erwärmen des schon chlorirten Goldes, während noch immer Chlor darüber ging, die Reaction besser verlief, als wie bei nur einmaligem Erwärmen. Das Reactionsproduct erkaltete im Chlorstrom und enthielt wenig Aurichloridkristalle.

Nachdem dasselbe einige Zeit über Natronkalk gelegen, um das überschüssige Chlor zu entfernen, wurde ein Theil davon mit eiskaltem Wasser behandelt. Nach mehrmaligem Decantiren war das zuletzt ablaufende Wasser farblos. Die Analyse des Rückstandes, welcher gelb bis olivengrün aussah, ergab 1.27 pCt. Chlor, während dem Aurochlorid ein Gehalt von 15.2 pCt. Chlor zukommt.

Die Analyse wurde so ausgeführt, dass der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure auf dem Wasserbad erwärmt, das abgeschiedene Gold durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und im Filtrate, nach dem Zerstören der noch vorhandenen schwefligen Säure mittelst weniger Tropfen Kaliumbichromat, der Chlorgehalt als Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Die angewandten

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 13, 338; Thermochem. Untersuchungen 3, 384.

Flüssigkeitsmengen waren natürlich derart gewählt, dass keine Salzsäure aus dem Filtrate beim Erwärmen entweichen konnte.

Bei starker Verdünnung bildeten sich bei dem Zusatz von schwefliger Säure zu dem mit Wasser überschichteten Rückstand »kirschrothe« Lösungen, die auch bei längerem Kochen beständig waren und nur durch Zufügen einiger Tropfen Salpetersäure das in Lösung gehaltene Gold niederfallen liessen. Leider war es unmöglich, die Ursache dieses Vorgangs zu ergründen, weil sich die kirschrothen Lösungen in keine analysirbare Form fassen liessen. Allerdings dürfte der Umstand, dass beim Eindampfen solcher Lösungen stets eine kleine Menge eines schwarzen Körpers ausfiel, der sich ganz so verhielt wie Aurooxyd — eine zur Analyse genügende Menge lässt sich schwer erhalten — darauf hinweisen, dass die rothe Farbe der Lösung vielleicht hervorgerufen wird durch die Bildung einer Verbindung von schwefliger Säure mit Goldoxydul; ein ziemlich beständiges, gefärbtes Doppelsalz von Aurosulfit mit Natriumsulfit ( $3\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Au}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) ist früher schon erhalten worden.<sup>1)</sup>

2. Versuch, auf gleiche Weise wie Versuch 1 ausgeführt, ergab 2.25 pCt. Chlor anstatt 15.2 pCt.

3. Versuch. Hier kam statt des Wassers wasserfreier Aether in Anwendung. Auch bei niedriger Temperatur konnte Wasser auf Aurochlorid vielleicht zersetzend einwirken und so wurde das Auri-chlorid, welches in Aether leicht löslich ist, durch, über metallischem Natrium destillirten Aether zu entfernen gesucht. Das bessere Resultat — es wurden 11.80 pCt. Chlor gefunden — ist aber nicht der Anwendung von wasserfreiem Aether zuzuschreiben, sondern dem Umstand, dass die Einwirkung nicht so lange fortgesetzt wurde, wie beim ersten und zweiten Versuch: die zuletzt abgegossene Flüssigkeit war noch deutlich gelb gefärbt.

Es war also unmöglich auf diese Weise Aurochlorid zu erhalten. Man konnte dieses nicht voraussehen, denn Thomsen sagt<sup>2)</sup>, Auro-aurichlorid »zersetzt sich durch Wasser in neutrales Aurochlorid und in Aurichlorid, welches durch schnelles Filtriren vom Chlorid getrennt werden kann; es (das Chlorür) zersetzt sich aber bald beim Auswaschen in Gold und Aurichlorid«. Bei obigen Versuchen 1 und 2 kam Eiswasser zur Verwendung und da dieses von den 1.27 bzw. 2.25 pCt. Chlor haltenden Rückständen aus Thomsen's  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ , welche also in der That etwas Aurochlorid enthielten, farblos ablief, so wird Aurochlorid durch eiskaltes Wasser nicht zersetzt. Hieraus

<sup>1)</sup> Haase: Inauguraldissertation, Rostock 1869; Himly: Ann. Chem. Pharm. 59, 96.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 13, 338; Thermochem. Unters. 3, 384.

geht hervor, dass kein  $\text{AuCl}$ , sondern nur Producte, denen 80—90 pCt. Gold beigemengt ist, erhalten werden konnten und zugleich liessen diese Resultate Zweifel an der Existenz eines  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$  aufkommen, worüber unten berichtet sei.

### II. Versuche zur Darstellung von Aurobromid ( $\text{AuBr}$ ) aus Thomsen's $\text{Au}_2\text{Br}_4$ .

In Bezug auf die Eigenschaften seines Auroauribromids ( $\text{AuBr} \cdot \text{AuBr}_3$ ) sagt Thomsen<sup>1)</sup>: »Es löst sich langsam in Wasser unter Wärmeabsorption und Bildung von Bromid und Bromür, welches letztere sich theilweise zersetzt. Durch wasserfreien Aether wird es schnell theilweise zersetzt, indem sich Bromid löst, während der Rest, wahrscheinlich grösstentheils Bromür, sich nur langsam zersetzt . . . .« Hieraus geht zwar nicht mit Sicherheit hervor, dass man durch Behandeln von  $\text{Au}_2\text{Br}_4$  mit Wasser oder Aether ein reines Aurobromid erhalten müsse, es stand jedoch nach Obigem zu erwarten, dass bei schneller Behandlung des Auroauribromids mit den Lösungsmitteln für Auribromid bei einer Temperatur von  $0^\circ$ , unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, sich ein Körper erhalten liesse von der ungefähren Zusammensetzung des Aurobromides.

Fein vertheiltes Gold wurde nach Thomsen's<sup>2)</sup> Vorschrift wiederholt mit Brom behandelt und das erhaltene fast schwarze Pulver, das »sogenannte« Auroauribromid, mit eiskaltem Wasser wiederholt digerirt. Es wurde die Digestion, bezw. das Waschen des Doppelbromides unterbrochen, als das ablaufende Waschwasser noch schwach gelblich roth gefärbt war, um hierdurch sicher eine eventuelle Zersetzung des Aurobromids zu vermeiden. Der Rückstand besass eine olivengrüne bis braune Farbe und zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 9.64 resp. 8.45 pCt. Brom, während Aurobromid einen solchen von 28.8 pCt. verlangt.

Daher ist es nicht möglich, auf diesem Wege ein Product von nur annähernd der Zusammensetzung des Aurobromides zu erhalten. Auch durch Behandeln von Thomsen's Auroauribromid mit eiskaltem Aether liess sich kein reines Aurobromid erhalten.

Der Ausfall dieser Versuche, ebenso wie das negative Resultat jener, welche zur Darstellung von Aurochlorid aus Golddoppelchlorid angestellt wurden, konnten durch zwei verschiedene Ursachen veranlasst sein. Es wäre möglich, dass

I. beim Behandeln der Auroaurihalogene mit Wasser oder Aether auch bei  $0^\circ$  sich das gebildete Aurochlorid, resp. Aurobromid zersetze, und

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 13, 342; Thermochem. Unters. 3, 387.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 13, 342; Thermochem. Unters. 3, 387.

II. konnten die chlorirten resp. bromirten Producte überhaupt nicht die von Thomsen denselben beigelegte Zusammensetzung  $\text{Au}_2\text{Cl}_4 = \text{AuCl} \cdot \text{AuCl}_3$  und  $\text{Au}_2\text{Br}_4 = \text{AuBr} \cdot \text{AuBr}_3$  besitzen, denn nur in diesem Falle wäre eine Spaltung derselben in oben angeführtem Sinne möglich.

Dass eine weitergehende Zersetzung der Aurohalogene durch eiskaltes Wasser oder Aether herbeigeführt würde, war zunächst nicht sehr wahrscheinlich. Allerdings zersetzte sich das Aurobromid auch bei dieser Temperatur in geringem Maasse, jedoch wurde die Digestion mit Wasser bezw. Aether schon verhältnissmässig bald unterbrochen, und trotzdem zumeist ungefähr 20 pCt. weniger Brom gefunden, als sich für  $\text{AuBr}$  berechnet<sup>1)</sup>.

Was das Aurochlorid anbetrifft, so wurde oben schon darauf hingewiesen, dass ein Product, welches einige Procente Chlor, also ungefähr 15 pCt.  $\text{AuCl}$  enthielt, mit eiskaltem Wasser behandelt werden konnte, ohne dass das abgegossene Waschwasser durch bei eventueller Zersetzung des Chlorürs in Gold und Chlorid gebildetes  $\text{AuCl}_3$  gefärbt war.

Diese Thatsachen schienen darauf hinzudeuten, dass die negativen Resultate obiger Versuche zur Darstellung von Aurochlorid resp. -Bromid vor Allem wohl dadurch veranlasst worden waren, dass die Ausgangsproducte, die Doppelhalogenverbindungen, gar nicht die von Thomsen gefundene Zusammensetzung hatten. Es wurde deshalb Thomsen's Auroaurichlorid, wie -Bromid direct einer Untersuchung unterworfen.

### III. Untersuchung von Thomsen's $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ .

Durch schweflige Säure gefälltes, fein vertheiltes Gold wurde ganz nach Thomsen's Vorschrift in ein Rohr eingefüllt, Chlor<sup>2)</sup> darübergeleitet, die eintretende Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt und schliesslich das chlorirte Gold im Chlorstrom erkalten lassen. Hierauf wurde das erhaltene, rothbraune Product, welches von Aurichloridkristallen durchsetzt war, um dasselbe keinesfalles

<sup>1)</sup> Der Versuch, das metallisch beigemengte Gold aus dem eventuell gebildeten Aurobromid durch Amalgamirung mittelst Quecksilber auszuziehen, erwies sich als hinfällig, indem ein Gemenge von Goldamalgam und Quecksilber entstand, während alles Brom als Mercuribromid in Lösung ging.

<sup>2)</sup> Das Chlor wurde gemäss einem Verfahren nach L. F. Nilson in der Weise entwickelt, dass ein Kolben mit gröblichen Stücken Braunstein zum Theil angefüllt, concentrirte Salzsäure über dieselben geschichtet, der Apparat in eine Porzellanschale gestellt und mit warmem Wasser umgeben wurde; durch Zogießen von heissem oder kaltem Wasser lässt sich der Chlorstrom beliebig reguliren. Das entwickelte Gas wurde durch Wasser, concentrirte Schwefelsäure und schliesslich durch Phosphorpentoxyd gereinigt und getrocknet.

zu kurze Zeit der Einwirkung von Chlor ausgesetzt zu haben, noch 1—2 Stunden im Chlorstrom liegen gelassen, selbst dann noch, als schon längere Zeit keine Chlorabsorption mehr zu bemerken war.

Nachdem durch das Rohr, in welchem die Operation vorgenommen, 10 Minuten lang Luft durchgesaugt worden war, um adhäsirendes Chlor zu verdrängen, wurde die Reactionsmasse über Natronkalk aufbewahrt.

**Versuch I.** Das Präparat sah rothbraun aus und enthielt fast gar keine Aurichloridkristalle; dieselben waren möglichst vollständig ausgelesen worden. Das Product wurde in gleicher Weise, wie die im 1. Abschnitt beschriebenen analysirt und lieferte nach der Reduction mittelst schwefliger Säure 5.6101 g Gold und Chlorsilber, entsprechend 0.5217 g Chlor<sup>1)</sup>.

**Versuch II.** Das Präparat war längere Zeit über Natronkalk gelegen und ausserdem frei von Aurichloridkristallen. Bei der Analyse zeigte es einen Gehalt von 1.3384 g Gold und von 0.1364 'g Chlor.

**Versuch III.** Präparat wie bei dem Versuch II. Bei der Analyse ergaben sich 1.3582 g Gold und 0.1536 g Chlor.

**Versuch IV.** Dem Präparat, welches ähnlich dem vom Versuch II. erhalten worden, entsprach ein Goldgehalt von 2.2582 g und ein Chlorgehalt von 0.2892 g.

**Versuch V.** Die dem chlorirten Golde beigemengten Aurichloridkristalle waren absichtlich nicht ausgesucht worden. Das Präparat enthielt 1.5823 g Gold und 0.3615 g Chlor.

**Versuch VI.** Das Reactionsproduct war mit vielen Aurichloridkristallen durchsetzt und hatte nach der Analyse folgende Zusammensetzung: 0.9989 g Gold auf 0.2676 g Chlor.

Die Präparate II., III., IV., V. waren bei verschiedenen, die Präparate I. und VI. bei derselben Darstellung erhalten worden. Aus obigen Versuchen berechnet sich in den verschiedenen Fällen nun folgende Zusammensetzung für das erhaltene »sogenannte Golddoppelchlorid«:

In 100 Theilen wurden gefunden						Berechnet		
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	für $\text{Au}_2\text{Cl}_4$	für $\text{AuCl}$	
Au	91.5	90.8	89.8	88.6	81.4	78.9	73.5	84.8 pCt.
Cl	8.5	9.2	10.2	11.4	18.6	21.1	26.5	15.2 »

Hieraus geht zunächst hervor, dass man nicht berechtigt ist, mit Thomsen anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Chlor auf fein

<sup>1)</sup> Die Wägungen wurden mittelst Schwingungsbeobachtung ausgeführt. Durch sorgfältiges Auswaschen, sowie Arbeiten in stark verdünnter Lösung war zugleich jeder Verlust an Chlorwasserstoffsaure vermieden.

vertheiltes Gold eine constante Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$  entsteht. Dass Thomsen bei der Analyse derartiger Reactionsproducte trotzdem Werthe erhielt, welche mit den für Auroaurichlorid berechneten ziemlich gut übereinstimmen, ist allerdings auffallend. Es kann dieses vielleicht nur dadurch Erklärung finden, dass Thomsen der Reactionsmasse adhäsirendes Chlor, welch' Letzteres in der That energisch zurückgehalten wird, nicht vollständig entzog; Thomsen erwähnt wenigstens nicht, dass er etwa trockene Luft durch das Chlorirungsrohr sog, oder das Reactionsproduct einige Zeit über Natronkalk legte. Auf solche Weise können 10—15 p.Ct. zu hohe Werthe für Chlor erhalten werden, und fügte es bei Thomsen's Analysen der Zufall, dass gerade die für  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$  berechneten Werthe sich ergaben.

In der That verläuft die Einwirkung von Chlor auf Gold in der Weise, dass sich zu Anfang der Reaction vielleicht geringe Mengen von Aurochlorid bilden, dass aber nach und nach alles Gold in Auri-chlorid übergeführt wird, wenn man nur die Einwirkung von Chlor lange genug fortsetzt. Diese Reaction ist schwer zu Ende zu führen, jedoch wurden, wenn man das Reactionsproduct von Chlor auf Gold im Chiorstrom erkalten liess, wiederum erwärmt, dann erkalten liess und diese Operation öfters wiederholte, für Chlor beträchtlich höhere Werthe erhalten.

Allerdings gestattet die Thomsen'sche Methode durch Ueberleiten von Chlor über Gold und Ausziehen der Reactionsmasse mit Wasser in bequemer und besonders schneller Weise grössere Mengen neutraler Aurichloridlösung darzustellen; die Bildung eines Golddoppel-chlorids ( $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ ), welches bei dieser Reaction entstehen soll, muss jedoch nach Obigem entschieden verneint werden. Ein Auroaurichlorid ist demnach bis jetzt nicht bekannt.

#### IV. Untersuchung von Thomsen's $\text{Au}_2\text{Br}_4$ und Darstellung von $\text{AuBr}_3$ .

Brom verbindet sich sehr begierig mit Gold; unter bedeutender Wärmeentwicklung tritt eine starke Reaction ein, welche bei raschem Zufügen von Brom zu fein vertheiltem Gold ein Umherspritzen der Masse bewirken kann. Es wird bei dieser Reaction ein schwarzer Körper gebildet, der spröde ist und sich leicht zerreiben lässt. Behandelt man denselben abermals mit Brom, lässt den Ueberschuss des letzteren verdampfen und wiederholt diese Operation, bis das Reactionsproduct keine Gewichtszunahme mehr zeigt, also kein Brom mehr aufnimmt, so besitzt dasselbe nach Analysen von Thomsen<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 13, 341; Termochem. Unters. 3, 386.

die Zusammensetzung eines Golddoppelbromids —  $\text{Au}_2\text{Br}_4$  — welcher Körper vor Thomsen noch nicht bekannt war.

Folgende Untersuchung zeigt nun, dass Thomsen's Angaben über diesen Gegenstand nicht richtig sind, dass bis jetzt noch keine Thatsache vorliegt, welche uns zur Annahme der Existenz eines Auroauribromides zwingt.

Um die Einwirkung von Brom auf Gold eingehender zu studiren, war es zunächst von Interesse, das Verhalten von Gold gegenüber Bromdampf zu untersuchen. Durch eine Retorte, in welcher sich Brom befand, wurde ein langsamer Luftstrom geleitet, der in einer Röhre befindliches Gold passiren musste. Das Gold wurde von dem, mit Luft gemischten Bromdampf nur oberflächlich angegriffen, und als nun das Brom in der Retorte erwärmt wurde, so dass eine grössere Menge von reinem, dampfförmigem Brom über das Gold ging, wurde dasselbe unter ganz gelindem Erwärmnen schwarz. Bei Temperaturen über  $110^\circ$  wird das bromirte Gold selbst im Bromdampf zersetzt und zerfällt in metallisches Gold und Brom. Es liess sich auf keine Weise ermöglichen, im Bromdampf aus dem bromirten Gold Auribromid oder sonst eine flüchtige Bromverbindung des Goldes herauszusublimiren. Dies ist um so bemerkenswerther, als nach früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> aus dem Reactionsproduct von Chlor auf Gold im Chlorstrom Aurichlorid heraussublimirt werden konnte. Sobald das bromirte Gold sein Aussehen nicht mehr änderte, wurde die Bromzufuhr abgeschnitten, durch die Röhre ein trockener Luftstrom gesaugt und das Product über Natronkalk gelegt. Beim Behandeln mit lauwarmem Wasser gab dasselbe die braunrothe Lösung von Auribromid, während der grösste Theil des Goldes unangegriffen zurückblieb. Die Analyse der Lösung zeigte, dass absolut reines Auribromid in ihr enthalten war:

<sup>1)</sup> G. Krüss: »Ueber sublimirtes Aurichlorid«; diese Berichte XX, 211. An dieser Stelle sei zugleich bemerkt, dass es uns durch längere Einwirkung von Chlor auf metallisches Gold bei ca.  $1100^\circ$  gelang, ebenfalls eine, wenn auch geringe Sublimation von Aurichlorid zu erhalten. Es wurde früher gezeigt (l. c.), dass alle Chlorverbindungen des Goldes im Chlorstrom schon bei einer Temperatur von ungefähr  $220^\circ$  vollständig zersetzt werden, dass bei einer höheren Temperatur Gold diesem Halogen gegenüber intact bleibt; erst über  $1000^\circ$  beginnt das Gold gegen Chlor wieder reactionsfähig zu werden. Es ist dieses schon deshalb interessant, da nach pyrochemischen Untersuchungen von Carl Langer und Victor Meyer, sowie von Troost und Hautefeuille »die Halogene, welche bei niederer Temperatur auf Platin lebhaft einwirken, von ca.  $300^\circ$  bis zur Gelbglühhitze dasselbe intact lassen, bei  $1300^\circ$  aber von Neuem das Metall anzugreifen beginnen«. (Carl Langer und Victor Meyer.) Ein ähnliches Verhalten zeigt das Jridium.

	Gefunden	Berechnet für $\text{AuBr}_3$
Au	45.15	45.11 pCt.
Br	54.85	54.89 >

zugleich jedoch aus der gefundenen Gewichtsmenge des gewogenen Goldes im Vergleich zu der grossen Menge Metall, welche beim Ausziehen mit Wasser zurückblieb, dass das Gold durch Bromdampf nur an der Oberfläche zu  $\text{AuBr}_3$  bromirt worden war.

Weit stärker wird das Gold angegriffen, wenn man es direct mit metallischem Brom übergiesst und nach Absorption desselben, diese Operation mehrmals wiederholt. Das Endproduct der Reaction soll, wie schon erwähnt, nach Thomsen: Auroauribromid —  $\text{Au}_2\text{Br}_4$  — sein. Dass dieses nicht der Fall ist, geht aus folgendem Versuch hervor.

35 g Gold wurden bromirt, dann fein zerrieben, wiederum der Einwirkung von Brom unterworfen u. s. w. und zeigten nach der jedesmaligen Behandlung mit Brom eine gesammte Gewichtszunahme von:

I. . . . .	20.5 g Brom	VII. . . . .	39.5 g Brom
II. . . . .	22.0 > >	VIII. . . . .	40.0 > >
III. . . . .	24.0 > >	IX. . . . .	40.5 > >
IV. . . . .	33.0 > >	X. . . . .	41.0 > >
V. . . . .	37.0 > >	XI. . . . .	41.5 > >
VI. . . . .	38.5 > >	XII. . . . .	41.5 > >

Anfangs wurde das Brom tropfenweise zugesetzt, bis die erste heftige Reaction vorüber war, und dann über das bromirte Gold so viel Brom gegossen, dass dasselbe eben bedeckt wurde. Während das Brom zuerst rasch absorbiert wurde, nahm das Gold die letzten Mengen nur schwierig auf.

Die Angabe Thomsen's, das Endproduct der Einwirkung von Brom auf Gold sei  $\text{Au}_2\text{Br}_4$ , ist durch diesen Versuch vollkommen widerlegt, denn die Gewichtszunahme des bromirten Goldes stieg nach der dritten Operation von 24.0 auf 33.0 g, während bei der Bildung von  $\text{Au}_2\text{Br}_4$  nur 28.48 g Brom hätten aufgenommen werden dürfen. Das Gold nahm also nicht »nur wenig mehr« Brom auf<sup>1</sup>), sondern im Ganzen noch ungefähr 17 g.

So wurden aus 35 g Gold 76.5 g Auribromid erhalten, während bei Entstehung von Auroauribromid das Reactionsproduct nur ein Gewicht von 63.48 g hätte besitzen dürfen; thatsächlich bestand dasselbe aus  $\text{AuBr}_3$ , dem nur 1.3 pCt. unangegriffenes Metall beigemengt waren. Immer bleibt bei der Operation etwas Gold unangegriffen, indem dasselbe, theils körnig-krystallin, von Brom überhaupt nicht angegriffen

<sup>1</sup>) Thomsen: Jonrn. für prakt. Chem. [2] 3, 342; Thermochemische Untersuchung 3, 387.

wird, theils durch Umbüllung mit schon gebildetem Auribromid der weiteren Einwirkung von Brom entzogen wird. Schon aus diesem Grunde musste Thomsen's Präparat von Aurobromid, welches er durch Erhitzen seines vermeintlichen Auroauribromids erhielt, unrein sein und metallisches Gold beigemengt enthalten.

Das Bestreben des Goldes, wenn man es mit Brom zusammenbringt, geht dahin, die höchste Bromirungsstufe zu erreichen, ohne dass die Bildung einer Zwischenstufe durch einen constanten Punkt angedeutet wäre.

Die Analyse des oben erhaltenen Auribromids wurde auf zwei verschiedenen Wegen ausgeführt:

I. Etwas mehr als  $1\frac{1}{2}$  g Substanz wurden genau abgewogen, mit kaltem Wasser behandelt, worauf fast vollständige Lösung der Substanz eintrat; dies zeigte schon, dass keine niedere Bromverbindung des Goldes vorliegen konnte. Aus der dunkel rothbraunen Lösung setzten sich einige wenige Goldflitterchen ab, welche das Brom als die grössten Partikelchen des angewandten Metalles nicht angegriffen hatte. Dieselben wurden abfiltrirt, nach dem Glühen gewogen und ihr geringes Gewicht von der eingewogenen Substanz abgezogen, und so die Menge des in Lösung gegangenen Goldbromides mit 1.5859 g berechnet. Aus dieser Lösung konnten durch schweflige Säure 0.7157 g Gold gefällt werden.

II. 5.6110 g des Goldbromides wurden in einem Tiegel anfangs gelinde, später stark erhitzt und, nachdem alles Brom verflüchtigt, ge-glüht; es hinterblieben 2.5325 g Metall<sup>2)</sup>.

Hieraus berechnet sich der Goldgehalt dieses Bromides in 100 Theilen gleich:

	I	II	Ber. für $\text{AuBr}_3$
Au	45.12	45.13	45.14 pCt.
Br	—	—	54.86 »

Auch aus diesen Analysen geht zur Genüge hervor, dass das Einwirkungsproduct von Brom auf Gold Auribromid ist und dass sich hierbei nicht nach Thomsen Auroauribromid bildet. Da Thomsen's Angaben die einzigen über die Existenz der letzteren Verbindung sind und diese durch obigen Versuch widerlegt werden, so erscheint es wohl berechtigt, das Auroauribromid, ebenso wie das Thomsen'sche Auroaurichlorid (siehe oben) einstweilen wieder aus der Reihe der Halogenverbindungen des Goldes zu streicheu.

<sup>2)</sup> Auch bei diesen Werthen der Gewichte für Goldbromid und rückständiges Gold wurde die kleine Correctur, welche durch die geringe Verunreinigung der Substanz durch metallisches Gold bedingt ist, angebracht.