

Die freie Base, aus dem Salz mit kohlensaurem Kalium abgeschieden und getrocknet, siedet constant bei  $239^0$  (corr.  $243^0$ ); sie stellt ein hellgelbes, stark riechendes Oel vor, das sich in Aether, Alkohol und verdünnter Salzsäure leicht löst, von kaltem Wasser kaum aufgenommen wird und sich an der Luft roth färbt.

Beim Versetzen der stark salzsauren Lösung mit Eisenchlorid fallen gelbe, in Wasser leicht lösliche Blättchen aus.

Die Platinchloriddoppelverbindung krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in rothen, ausgezackten Nadeln, welche bei ca.  $212^0$  unter Zersetzung schmelzen.

Strassburg, den 9. Januar 1888.

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

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

(Eingegangen am 13. Januar.)

Vor ungefähr einem Jahre veröffentlichte Verfasser in Liebig's Annalen »Untersuchungen über das Gold«<sup>1)</sup>, in denen mehrere Reihen von Atomgewichtsbestimmungen des Goldes mitgetheilt wurden; als mittleres Atomgewicht ergab sich die Zahl 196.64. Einige Zeit darauf publicirten T. E. Thorpe und A. P. Laurie<sup>2)</sup> ebenfalls Atomgewichtsbestimmungen des Goldes, durch welche diese Autoren zu dem Werth 196.8 gelangten; auch sie hatten ebenso wie der Verfasser zu ihren Bestimmungen sich des Kaliumauribromides bedient. Wenn die Zahl 196.8 auch nur um ein Geringes von 196.64 abwich, so glaubte Verfasser doch auf eine Vermuthung über den Grund dieser Differenz aufmerksam machen zu dürfen<sup>3)</sup>.

Wie nämlich schon in meiner ausführlichen Abhandlung mitgetheilt, war es trotz Beobachtung aller möglichen Vorsichtsregeln nie gelungen, ein Kaliumauribromid zu erhalten, welches absolut frei von beigemengtem Gold war, selbst wenn das Doppelsalz aus über Permanganat destillirtem Wasser umkrystallisirt wurde. Stets gelangten kleine Mengen von Staubpartikelchen aus der Luft in die Flüssigkeit, so dass Spuren von Gold ausgeschieden und vom auskrystallisirenden Salze eingeschlossen wurden. Hierauf machte ich von

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, S. 274; 238, S. 30; 238, S. 241.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Trans. 1887, 565.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2365.

vornherein aufmerksam<sup>1)</sup> und theilte mit, dass dieser Goldgehalt nach verschiedenen Versuchen im Mittel 0.0499 pCt. betrug; diese Grösse wurde deshalb bei Berechnung des Atomgewichtes gleich in Rechnung gebracht.

Nun hatten Thorpe und Laurie ebenfalls das Kaliumauribromid zu ihren Bestimmungen benutzt und dieses Doppelsalz, wie aus ihrer Mittheilung zu ersehen war, in der gleichen Weise wie der Verfasser dargestellt. Es war deshalb zu vermuthen, dass es ähnliche Eigenschaften habe und auch einen minimalen, nicht zur Zusammensetzung des Salzes gehörigen Goldgehalt besitze, vielleicht von ähnlicher Grösse, wie vom Verfasser früher gefunden. Hierauf machte ich vor einigen Monaten in diesen Berichten aufmerksam, da ich vermuthete, dass hierdurch die geringe Differenz zwischen den beiden für das Atomgewicht des Goldes ermittelten Werthen 196.64 und 196.8 veranlasst sein könnte.

Vor Kurzem<sup>2)</sup> theilten nun Thorpe und Laurie mit, dass dieses nicht der Grund jener Differenz sein könne, da ihr Kaliumgoldbromid kein freies Gold enthalte. Zugleich sind in jener Mittheilung auch einige auf meine Goldarbeit bezügliche Bemerkungen enthalten, durch welche meine Untersuchungen in ein falsches Licht gestellt werden. Da ich nicht annehmen darf, dass jeder Leser dieser Berichte die einschlägige Litteratur von Anfang an verfolgt hat, so bin ich gezwungen, auf die Unrichtigkeit dieser Thorpe-Laurie'schen Auslassungen aufmerksam zu machen. Jene Autoren können zu diesen Ansichten wohl nur dadurch gekommen sein, dass sie meine ausführlichen Abhandlungen »Untersuchungen über das Gold« in Liebig's Annalen<sup>3)</sup> nicht lasen, sondern dass ihnen nur das kurze Referat in diesen Berichten<sup>4)</sup> zur Verfügung stand; sie citiren auch nur das Letztere und nie die ausführliche Abhandlung.

Zunächst weisen Thorpe und Laurie darauf hin, dass das wasserhaltige Kaliumgoldbromid durch Erhitzen nicht entwässert werden könne, ohne zugleich auch etwas Brom zu verlieren. Da ich nun bei meinen Atomgewichtsbestimmungen von eingewogenen Mengen wasserfreien Kaliumauribromids ausging, so wären auch wohl die Resultate meiner Bestimmungen durch den zu geringen Bromgehalt des Salzes beeinflusst<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Untersuchungen über das Gold, München 1886. Ann. Chem. Pharm. 238, S. 265.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3036.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 205.

<sup>5)</sup> Falls diese Thorpe-Laurie'sche Annahme richtig wäre, so müsste der von mir gefundene Werth 196.64 zu hoch sein; es wäre also die Thorpe-Laurie'sche Zahl 196.8 demnach noch unrichtiger.

In Bezug hierauf verweise ich auf meine ausführliche Abhandlung<sup>1)</sup>, aus der ersichtlich ist, dass das wasserfreie Kaliumauribromid garnicht durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes dargestellt wurde. Es ist dort genau beschrieben, wie das  $\text{KAuBr}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd gelegt wurde, bei dieser Behandlung an Gewicht abnahm und nach drei Tagen gewichtsconstant wurde. Nachdem 35.42974 g dieses Salzes auch noch fernere sechs-zehn Tage über Phosphorpentoxyd gelegen, hatten sie nicht mehr an Gewicht verloren; die Substanz war absolut wasserfrei. Es heisst in jener Abhandlung ferner: »Ueber Phosphorpentoxyd getrocknetes Kaliumauribromid verliert nicht merklich an Gewicht, selbst wenn es bis auf  $110^\circ$  erhitzt wird; erst bei  $120^\circ$  beginnen Spuren von Brom zu entweichen, was aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Gewichte d. $\text{KAuBr}$	nach dem Trocknen über $\text{P}_2\text{O}_5$	=	12.4315 g
»	» nach 3 stünd. Erhitzen auf	$60^\circ$	= 12.4315 g
»	»	» $80-90^\circ$	= 12.4314 g
»	» $2\frac{1}{2}$	» $100^\circ$	= 12.4315 g
»	» 2	» $108-112^\circ$	= 12.4314 g
»	» 2	» $120-124^\circ$	= 12.4313 g
»	» $1\frac{1}{2}$	» $128-130^\circ$	= 12.4312 g

Es ist ferner in der citirten Abhandlung ausdrücklich bemerkt, dass alle zu den Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Präparate nur über Phosphorpentoxyd vollständig entwässert wurden und hieraus ist ersichtlich, dass meine Präparate in anderer Weise bereitet wurden, als Thorpe und Laurie annehmen, dass also jene Autoren meine Abhandlung auch wohl nicht gelesen haben.

Bereitet man ferner das Kaliumauribromid in der Weise, dass man durch Umrühren der Flüssigkeit während der Krystallisation diese so weit stört, dass das Doppelsalz sich in kleineren Krystallen, jedoch nicht in sehr feinen verfilzten Nadeln ausscheidet, so erhält man nach dem Trocknen Präparate, die keine die Wägung beeinträchtigende Hygroskopicität zeigen. Beweise hierfür mit Zahlenbelegen sind in citirter Abhandlung mitgetheilt. Das auf diese Weise erhaltene wasserfreie Kaliumauribromid ist vorzüglich für Atomgewichtsbestimmungen geeignet, während es mir nach meinen früheren Versuchen leicht begreiflich ist, dass es Thorpe und Laurie nicht gelang, die Zusammensetzung des von ihnen verwendeten wasserhaltigen Salzes  $\text{KAuBr}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  direct als Ausgangspunkt für ihre Bestimmungen zu benutzen.

Auf einen weiteren Punkt der Thorpe-Laurie'schen Abhandlung bin ich gezwungen aufmerksam zu machen, da jene Autoren

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 256.

nämlich unrichtiger Weise sagen, dass ich in einer kürzlich veröffentlichten Mittheilung<sup>1)</sup> die Gegenwart von freiem Gold in meinem Goldkaliumbromid zugestanden habe. Wie aus Obigem, sowie aus meinen Publikationen in den Annalen ersichtlich, wurde dieser nicht zur Zusammensetzung des Salzes gehörige Goldgehalt schon bei Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen selbst und nicht nachträglich erkannt, und deshalb von vornherein in Rechnung gebracht. Der von Thorpe und Laurie benutzte Ausdruck »zugestanden« scheint sich um so weniger rechtfertigen zu lassen, als der richtige Thatbestand deutlich aus meiner von jenen Autoren selbst citirten Abhandlung in diesen Berichten ersichtlich ist.

Was nun schliesslich den minimalen Goldgehalt des Doppelbromides selbst anbetrifft, so war derselbe stets vorhanden, auch wenn unter den verschiedensten Vorsichtsmaassregeln gearbeitet und zur Darstellung und zum Umkrystallisiren des Salzes Wasser, welches über angesäuertes Permanganat destillirt war, verwendet wurde. Letztere Thatsache war wohl vor Allem ein Zeichen, dass der reducirende Einfluss von Staubpartikelchen aus der Luft nie absolut ferngehalten werden konnte. Thorpe und Laurie geben diesen übrigens allbekannten, reducirenden Einfluss der Atmosphärien auf Goldsalze zu<sup>2)</sup> und sagen bezüglich der Darstellung ihres Kaliumgoldbromides in der gleichen Abhandlung: »Wir können natürlich nicht behaupten, dass wir den Staub ganz ausgeschlossen haben«. Hiernach geben jene Autoren zu, dass auch ihre Präparate etwas freies Gold enthielten; allerdings meinen sie, dass in denselben nicht ein Goldgehalt bis zu der Grösse von 0.0499 pCt. vorhanden gewesen sei, wie Verfasser einen solchen als Durchschnitt in den zu den Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Präparaten ermittelte. Nähere Bestimmungen dieser Grösse führten Thorpe und Laurie bei ihren Untersuchungen nicht aus.

Zu bemerken ist, dass man beim Auflösen geringerer Mengen von Kaliumauribromid — Thorpe und Laurie verwandten zu ihren Versuchen 8 bis 19 g Salz — das beigemengte Gold leicht übersehen kann. Es fiel mir diese constante Beimengung erst auf, als ich eine grössere Menge von ungefähr 40 g Doppelsalz in Arbeit nehmen wollte, und auch bei diesen nahmen die 0.0449 pCt. Verunreinigung vermöge des grossen specifischen Gewichtes des Goldes ein nur kleines Volumen ein. Um deshalb nicht auf geringere Mengen von Material beschränkt zu sein, wurden bei der ersten Darstellung von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2365.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3037.

Präparaten für die Atomgewichtsbestimmungen gleich ungefähr 500 g Kaliumauribromid dargestellt.

Aus Obigem ist also ersichtlich, dass die Thorpe-Laurie'schen Einwände gegen das vom Verfasser gefundene Atomgewicht 196.64 ungerechtfertigt sind und wohl nur dadurch hervorgerufen wurden, dass jene Autoren sich nicht mit meinen ausführlichen Abhandlungen in den Annalen, sondern nur mit dem später eingelieferten kurzen Referat in diesen Berichten bekannt machten.

Uebrigens möchte ich darauf aufmerksam machen, dass der Thorpe-Laurie'sche Werth 196.8 nur ein  $\frac{1}{1230}$  von dem vom Verfasser gefundenen Atomgewichte 196.64 abweicht, während zum Beispiel der Mittelwerth aller von Stas für das Chlor<sup>1)</sup> gefundenen Werthe: 35.367 von dem Mittel der durch Marignac gefundenen Zahlen, von 35.336 um  $\frac{1}{1141}$ , also um einen grösseren Werth abweicht. Man kann deshalb das Atomgewicht des Goldes mit zum mindesten dem gleichen Rechte wie jenes des Chlors zu den besser bestimmten Atomgewichten zählen.

Die Werthe 196.64 wie 196.8 haben vornehmlich theoretisches Interesse. Durch beide ist endgültig festgestellt, dass das Gewicht des Goldes auf keinen Fall kleiner als das des Platins ist.

Wie bei gewöhnlicher Analyse von Platinverbindungen, z. B. von Kaliumplatinchlorid, aus bekannten Gründen jedoch das Seubert'sche Atomgewicht für Platin mit 194.4 nicht verwendbar ist, sondern besser ein höherer Werth benutzt wird<sup>2)</sup>, so wird auch bei der Analyse von Goldsalzen, die nicht unter besonderen Vorsichtsmaassregeln dargestellt wurden, besser für das Gold das Atomgewicht 197 als 196.64 bezw. 196.8 benutzt werden, da durch Analyse aller unreinen Goldverbindungen stets ein grösserer Werth für Gold als 196.64 bezw. 196.8 gefunden werden muss.

<sup>1)</sup> Nach Lothar Meyer und K. Seubert.

<sup>2)</sup> Siehe auch R. Fresenius: Zeitschrift für analyt. Chemie 21, 234.