

welcher demnach ein Molekül Alkohol weniger enthält. Er besitzt den Schmelzpunkt 89—90° und giebt in alkoholischer Lösung die rothe Eisenchloridreaction. Die von ihm sich durch stufenweise Verseifung ableitenden Säuren zeigen eigenthümliche reducirende Eigenschaften. Das Kupfersalz wird beim Kochen sofort reducirt. Fügt man zur Lösung des Natriumsalzes Quecksilberchlorid, so wird letzteres beim Kochen zu Calomel reducirt, während die Lösung eine intensiv dunkelrothe Farbe annimmt.

Vor Kurzem hat Knorr¹⁾ eine neue Reihe von Abkömmlingen des Diacetbernsteinsäureesters dargestellt. Die zuerst von ihm erhaltene Verbindung, der Isocarbopyrotritorsäureester, entsteht aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Austritt von einem Molekül Alkohol und besitzt ebenfalls stark reducirende Eigenschaften. Es ist anzunehmen, dass hier eine Analogie vorliegt, die in meinem Fall freilich nicht zu Pentamethylenderivaten führen kann, wie dies bei den Knorr'schen Verbindungen als möglich erscheint (a. a. O. S. 167).

Die Versuche zur Darstellung des Dioxalbernsteinsäureesters und die Untersuchung der bereits erhaltenen Körper beabsichtige ich fortzusetzen.

183. Clemens Winkler: Zur Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem ist durch Gerhard Krüss und F. W. Schmidt²⁾ die Mittheilung erfolgt, dass im Kobalt und Nickel ein dritter elementarer Körper enthalten sei, dessen weiteres Studium sich die genannten Autoren vorbehalten haben. Dieser Vorbehalt lässt eine Meinungsäußerung über jene, erklärliches Aufsehen erregende Mittheilung nicht statthaft erscheinen, da diese letztere jedoch an eine von mir herührende Arbeit anknüpft, welche die Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel zum Gegenstand hat und diese Arbeit in wenig vortheilhaftem Lichte erscheinen lässt, so kann ein rechtfertigendes Wort meinerseits unmöglich als Eingriff in fremdes Gebiet betrachtet werden.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 158.

²⁾ Diese Berichte XXII, 11.

Im Jahre 1867 habe ich die Atomgewichte von Kobalt und Nickel dadurch zu bestimmen gesucht, dass ich bekannte Mengen dieser Metalle auf eine säurefreie, concentrirte Lösung von Natriumgoldchlorid einwirken liess und das durch sie abgeschiedene Gold zur Wägung brachte. Auf die Reindarstellung der genannten Metalle war grosse Sorgfalt verwendet worden, sie befanden sich in der Gestalt jenes dünnen, glänzenden Bleches, wie es sich an die Wandung glasierter Tiegel oder Röhren aus Porzellan anlegt, wenn man ihre in der Verdampfung begriffenen Chloride bei starker Glühhitze der Reduction durch reines Wasserstoffgas unterwirft. Das Natriumgoldchlorid, welches mir damals in der Quantität von mehreren hundert Grammen zur Verfügung stand, war vielfach umkrystallisirt und dadurch vollkommen von anhaftender Säure befreit worden; neutrales Goldchlorid war zu jener Zeit, welche lange vor die Veröffentlichungen Thomsen's¹⁾ über diesen Gegenstand fällt, noch unbekannt. Das mittlere Ergebniss war, wenn $Au = 196.0$ gesetzt wird, für Kobalt 58.992, für Nickel 59.054, und ich zog daraus den berechtigten Schluss, dass die Streitfrage, ob die chemischen Werthe dieser beiden Elemente nahezu gleich oder merklich verschieden seien, zu Gunsten der erstgenannten Ansicht entschieden werden müsse.

Das inzwischen erstandene Gesetz von der Periodicität der Elemente macht es nun allerdings wahrscheinlich, dass zwischen den Atomgewichten von Kobalt und Nickel eine kleine Abweichung besteht, und dies veranlasste Clemens Zimmermann²⁾, ihre Bestimmung auf's Neue und zwar nach anderer Methode vorzunehmen, wobei sich für Kobalt die Zahl 58.742, für Nickel die Zahl 58.557, die also erwartete Abweichung ergab.

Aber auch das Atomgewicht des Goldes hat inzwischen eine Aenderung erfahren. G. Krüss³⁾ bestimmte dasselbe neuerdings zu 196.64, während es im Jahre 1867 noch zu 196.0 angenommen wurde. Im Hinblick auf diese bedeutende Abweichung erachteten G. Krüss und F. W. Schmidt es für nothwendig, die Ermittlung der Atomgewichte von Kobalt und von Nickel nach der von mir befolgten Methode nochmals vorzunehmen, und zwar bedienten sie sich dabei des von Clemens Zimmermann hinterlassenen reinsten Kobalt-Nickel-Materials und des nach Thomsen's Angabe durch Einwirkung von Chlorgas auf feinzertheiltes Gold dargestellten Goldchlorids. Der Erfolg war jedoch ein gänzlich anderer, als der von mir geschilderte, denn es zeigte sich, dass es nicht möglich sei, aus neutraler Goldchloridlösung durch Kobalt- oder Nickelmetall eine

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 13, 337.

²⁾ Ann. chem. Pharm. 232, 324.

³⁾ Ann. chem. Pharm 238, 273.

äquivalente Menge reinen Goldes auszufällen, vielmehr erwies sich das erhaltene Gold immer als kobalt- bzw. nickelhaltig, und beim Wiederauflösen und Ausfällen desselben durch schweflige Säure zeigten sich jene befremdlichen Erscheinungen, aus welchen G. Krüss und F. W. Schmidt auf das Vorhandensein eines noch unbekanntes Körpers im Kobalt und Nickel geschlossen haben.

Wer den darüber erstatteten vorläufigen Bericht liest, muss zu der Ansicht kommen, dass ich mich zur Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel einer gänzlich unbrauchbaren Methode bedient, überhaupt die Sorgfalt, welche derartige Arbeiten fordern, in geradezu unverzeihlicher Weise ausser Acht gelassen hätte. Nun bin ich mir aber voll des Gegentheils bewusst, und deshalb habe ich mich veranlasst gefühlt, das Verhalten, welches Kobalt und Nickel säurefreier Goldchloridlösung gegenüber äussern, nochmals zum Gegenstande der Untersuchung zu machen. Allerdings standen mir die genannten Metalle nicht mehr, wie früher, im Zustande vollkommener Reinheit zu Gebote, doch handelte es sich im vorliegenden Falle auch nicht um die Wiederholung der mühevollen und zeitraubenden Atomgewichtsbestimmungen, sondern nur um die Erlangung einer Aufklärung darüber, auf welche Ursache die von G. Krüss und F. W. Schmidt geschilderte Abweichung von meinen Beobachtungen wohl zurückzuführen sei.

I. Darstellung neutraler Goldlösung.

Zunächst suchte ich eine neutrale, d. h. säurefreie Goldchloridlösung darzustellen und verfuhr dabei auf verschiedene Weise:

1. Darstellung von Goldchlorid durch Erhitzen von Gold im Chlorstrom.

Ueber durch schweflige Säure gefälltes, ausgewaschenes und zuletzt bei 180° getrocknetes Gold wurde mehrere Stunden lang bei 140° reines, wiederholt mit saurem kohlen-saurem Natrium und Wasser gewaschenes und dann durch Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas geleitet, das im Porzellanschiffchen befindliche Product sodann mehrere Tage hindurch im Exsiccator über Aetzkali stehen gelassen und hierauf in Wasser gelöst. Nach längerem Erhitzen im Wasserbade wurde die Lösung filtrirt. Sie besass bei einem Goldgehalte, der bei verschiedenen Bereitungen zwischen 12 und 30 g pro Liter wechselte, tiefbraune Farbe und zeigte schwach saure Reaction. Auffällig war ihr Verhalten gegen schweflige Säure, welches namentlich dann deutlich zu Tage trat, wenn man sie bis auf einen Goldgehalt von etwa 0.4 g pro Liter verdünnte. Fügte man nämlich einer derartig verdünnten, noch immer gelbgefärbten Lösung tropfenweise verdünnte wässrige schweflige Säure zu, so färbte sie sich intensiv kirschroth,

erschien dabei im durchfallenden Lichte vollkommen durchsichtig, im auffallenden aber braun und undurchsichtig, einer von basischem Eisenoxydsalz getrübten Flüssigkeit ähnlich. Diese Färbung, welche auch von G. Krüss und F. W. Schmidt¹⁾ schon beobachtet worden ist, besitzt grosse Beständigkeit, denn die rothe Lösung lässt sich kochen und verdünnen und verändert ihre Farbe auch bei tagelangem Stehen an der Luft nicht. Bei der Aufbewahrung in verschlossenen Flaschen setzt sie allmählich braunes Gold, sowie eine Art Purpur ab, der die Gefässwandung mit einem dünnen, durchsichtigen, kirschrothen Hauch überzieht. Bisweilen zeigt aber die Lösung auch nur geringe Haltbarkeit, und das scheint namentlich dann der Fall zu sein, wenn man die schweflige Säure etwas zu reichlich zugesetzt hatte. Essigsäure lässt die rothe Flüssigkeit gänzlich unverändert, während die kleinste Menge Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure eine Farbwandlung derart bewirkt, dass das Kirschroth erst in Purpur, dann in Blau übergeht und gleichzeitig braunes, feinzertheiltes Gold zur Abscheidung gelangt. In gleicher Weise wirkt ein Zusatz von Chlornatrium oder Cyankalium, und in allen diesen Fällen wird die Zersetzung durch Erwärmen sehr beschleunigt.

Die Ursache dieser auffallenden Rothfärbung dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach darin zu suchen sein, dass Goldchloridlösungen, welche nach dem vorstehend mitgetheilten Verfahren dargestellt worden sind, eine kleine Menge Goldchlorür enthalten. Mit wenig schwefliger Säure setzt sich dieses zu rothgefärbtem schwefligsaurem Goldoxydul²⁾ um, während ein grösserer Zusatz die totale Ausfällung des gelösten Goldes zur Folge hat. Diese Vermuthung wird durch verschiedene Reactionen bestätigt. Chlorwasser entfärbt die kirschrothe Lösung sehr bald, Chlorgas bewirkt die Entfärbung fast augenblicklich, und die Flüssigkeit giebt nun bei erneutem Zusatz von schwefliger Säure keine Rothfärbung mehr, weil das Chlorür in Chlorid übergegangen ist. Versetzt man die ursprüngliche, concentrirte, tiefbraune Goldchloridlösung mit Chlorwasserstoffsäure oder erwärmt man sie mit Chlornatrium, so nimmt sie sogleich helle, reingelbe Farbe an und beim Arbeiten mit grösseren Mengen beobachtet man, dass dabei etwas Gold als dichter, fast schwarzer Staub zur Abscheidung gelangt, offenbar weil das vorhandene Chlorür eine Spaltung in Chlorid und Metall erleidet, z. B.: $3 \text{ AuCl} + \text{NaCl} = \text{NaCl}_3 + 2 \text{ Au}$. Demzufolge vermag auch eine derartig behandelte Goldchloridlösung beim tropfenweisen Versetzen mit verdünnter schwefliger Säure die erwähnte kirschrothe Färbung nicht mehr zu geben, sondern es tritt in solchem Fall sogleich Abscheidung von Gold ein. Entscheidend end-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2636.

²⁾ Vergl. A. Haase, Ztschr. f. Chem. 1869, 535; Jahresberichte 1869, 292.

lich für die gedachte Annahme war die Feststellung des in der Goldchloridlösung obwaltenden Verhältnisses von Gold zu Chlor, welches immer auf einen Goldüberschuss hinwies und sich bei der Untersuchung der von verschiedenen Bereitungen herrührenden Lösungen ergab, wie folgt:

| | Berechnet | | Gefunden | | | |
|------|-----------|--------|----------|--------|--------|------|
| | | | a | b | Mittel | |
| Au | 196.64 | 64.95 | 65.63 | 65.31 | 65.47 | pCt. |
| 3 Cl | 106.11 | 35.05 | 34.37 | 34.69 | 34.53 | » |
| | 302.75 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | » |

Hiernach würde die fragliche Goldlösung im Durchschnitt auf je 23 Mol. AuCl_3 1 Mol. AuCl enthalten haben, woraus sich ergibt, dass die Anwendung derselben zur Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel, wie G. Krüss und F. W. Schmidt sie beabsichtigt hatten, überhaupt nicht zulässig ist.

2. Darstellung von Goldchlorid durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Gold.

Das angewendete Gold war ebenfalls und zwar in der Kälte durch schweflige Säure gefällt, sehr gut ausgewaschen und als nasser Schlamm in eine Volhard'sche Vorlage gebracht worden, durch die man sodann 10 bis 12 Stunden lang einen langsamen Strom von reinem, durch wiederholtes Waschen mit saurem kohlen-saurem Natrium und Wasser sorglich befreitem Chlorgas leitet. Das Absorptionsgefäss befand sich, von Wolle dicht umhüllt, in einem geschlossenen Pappkasten, ausserdem wurde bei Nacht, überhaupt unter vollem Ausschluss des Tageslichtes gearbeitet, so dass Bildung von Chlorwasserstoff nicht eintreten konnte. Unter Beobachtung der gleichen Vorsichtsmaassregel brachte man sodann den Inhalt der Vorlage, dem noch freies Gold beigemischt war, in eine Porzellanschale und verdampfte ihn auf dem Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und die Lösung filtrirt; dieselbe besass schwach saure Reaction und zeigte sich braunroth gefärbt, doch erwies sich diese Farbe bei gleichem Goldgehalte nur etwa halb so dunkel, wie diejenige der unter 1 aufgeführten Goldlösung.

Die so entstandene Lösung enthielt alles Gold in Gestalt von Trichlorid und demgemäss gab sie beim Zusatz von schwefliger Säure keine kirschrothe Färbung, vielmehr erlitt sie eine rasch verlaufende Bleichung, auf welche unmittelbar die Fällung rothbraunen, feinvertheilten Goldes folgte. Verdünnte man die Lösung soweit, dass 1 L derselben etwa 0.4 g Gold enthielt, so bewirkte tropfenweiser Zusatz von verdünnter schwefliger Säure den Eintritt einer rein grünen Färbung, während sich im auffallenden Lichte eine braunschillernde,

rasch zunehmende Goldtrübung bemerkbar machte. Aber auch diese Lösung würde nicht zu Atomgewichtsbestimmungen der gedachten Art zu verwenden gewesen sein, weil sie im Gegensatz zu der unter 1 genannten einen Ueberschuss von Chlor enthielt, der wohl kaum als Chlorwasserstoff vorhanden sein konnte. Bei der Untersuchung der von verschiedenen Bereitungen herrührenden Lösungen ergab sich folgendes Verhältniss zwischen Gold und Chlor:

| | Berechnet | | Gefunden | | | |
|------|-----------|--------|----------|--------|--------|------------|
| | | | a | b | c | Mittel |
| Au | 196.64 | 64.95 | 62.78 | 62.36 | 62.51 | 62.55 pCt. |
| 3 Cl | 106.11 | 35.05 | 37.22 | 37.64 | 37.49 | 37.45 » |
| | 302.75 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 » |

demgemäss enthielt die so bereitete Goldlösung auf je 3 Mol. AuCl_3 1 Atom Chlor (= $\text{Au}_3\text{Cl}_{10}$).

3. Darstellung von Natriumgoldchlorid.

Reinstes, durch schweflige Säure gefälltes Gold wurde mit überschüssiger Salzsäure erwärmt und tropfenweise so lange Salpetersäure zugefügt, bis die Auflösung eben erfolgt war. Hierauf dampfte man im Wasserbade zur Trockne, löste den Abdampfrückstand in Wasser, dampfte aufs Neue ab und wiederholte dies zu möglichster Entfernung der freien Salzsäure drei bis viermal. Sodann setzte man auf je 1 g Gold 0.3 g reinstes, frischgeglühtes Chlornatrium zu, löste in wenig heissem Wasser und brachte zur Krystallisation. Nach dem Abtropfenlassen des Krystallbreies wurde derselbe auf Filtrirpapier von anhaftender Mutterlauge befreit und sodann in gleicher Weise dreimal umkrystallisirt, worauf man das nun salzsäurefreie Salz auf einer Papierunterlage im Exsiccator trocknete.

Mit noch grösserer, ja unbedingter Zuverlässigkeit erhält man ein säurefreies Präparat, wenn man sich zunächst nach der unter 1. beschriebenen Methode eine Auflösung von neutralem Goldchlorid darstellt, deren Goldgehalt bestimmt und ihr sodann die berechnete Menge reinen Natriumchlorids zusetzt. Man erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbad und filtrirt die kleine Menge abgeschiedenen Goldes ab, worauf man die Lösung ohne Weiteres verwenden oder auch durch Abdampfen concentriren und zur Krystallisation bringen kann. Eine nach diesem Verfahren bereitete Natriumgoldchloridlösung war es, die bei den meisten der unten erwähnten Versuche in Anwendung kam. Sie besass gelbe Farbe, reagirte schwach sauer und enthielt das Gold ausschliesslich in Gestalt von Trichlorid. Demgemäss gab sie mit schwefliger Säure keine kirschrothe Färbung, sondern zeigte ihr gegenüber das Verhalten der Goldchloridlösung 2, doch war auch kein

Chlorüberschuss in ihr enthalten, denn ihre Bestandtheile standen, wie die Untersuchung zeigte, in folgendem Verhältniss:

| | Berechnet | | Gefunden |
|------|---------------|---------------|--------------------|
| Na | 22.99 | 6.37 | 6.48 pCt. |
| Au | 196.64 | 54.45 | 54.39 » |
| 4 Cl | 141.48 | 39.18 | 39.13 » |
| | <u>361.11</u> | <u>100.00</u> | <u>100.00 pCt.</u> |

Nach Abzug des Chlornatriums berechnet sich hieraus die Zusammensetzung des Goldchlorids, wie folgt:

| | Berechnet | | Gefunden |
|------|---------------|---------------|--------------------|
| Au | 196.64 | 64.95 | 65.09 pCt. |
| 3 Cl | 106.11 | 35.05 | 34.91 » |
| | <u>302.75</u> | <u>100.00</u> | <u>100.00 pCt.</u> |

II. Einwirkung von Kobalt und Nickel auf neutrale Goldchloridlösung.

Die Umsetzung von Kobalt und Nickel mit einer säurefreien Auflösung von Natriumgoldchlorid ist früher von mir als eine vollkommen glatte, von keinerlei Nebenreaction begleitete, beschrieben worden. Dass ich mich, bevor ich sie zur Grundlage von Atomgewichtsbestimmungen wählte, von ihrem normalem Verlauf überzeugt hatte, brauche ich wohl kaum besonders auszusprechen, und wenn G. Krüss und F. W. Schmidt bei Wiederholung meiner Arbeiten zu anderem Ergebniss kamen, so liegt der Grund einzig darin, dass sie kein reines Kobalt- und Nickelmetall verwendeten. Allerdings arbeiteten sie nach ihrer Angabe mit dem von Clemens Zimmermann hinterlassenen »reinsten Atomgewichtsmaterial«, über dessen Darstellung nach dem Tode des leider so früh Abgerufenen Georg Alibegoff und Gerhard Krüss¹⁾ berichtet haben.

Aber die Schilderung des Verhaltens, welches jene im Uebrigen zweifellos sorglichst gereinigten Metalle neutraler Goldchloridlösung gegenüber äusserten, lässt kaum einen Zweifel darüber aufkommen, dass dieselben einen kleinen Alkaligehalt besessen haben. Diese Annahme setzt allerdings voraus, dass gedachte Metalle nur im schlammigen oder gesinterten, nicht aber in wirklich geschmolzen gewesenem, regulinischem Zustande, also etwa so, wie die Reduction ihrer sorglichst gereinigten Oxyde durch reinstes Wasserstoffgas²⁾ sie liefert, zur Anwendung gelangt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 232, 324.

²⁾ Es sei hierbei die Bemerkung eingeschaltet, dass man Wasserstoffgas, welches derartigen Reductionszwecken dienen soll, in einfachster Weise dadurch reinigen kann, dass man es ein glühendes, mit zusammengerolltem Eisendrahtgewebe gefülltes Rohr passiren lässt.

sind. Alles auf solche Weise dargestellte Kobalt und Nickel reagirt, welches Fällungsmittel man auch angewendet haben möge, alkalisch und erzeugt bei längerem Liegen auf befeuchtetem rothem Lackmuspapier an der Auflagestelle blaue Flecken. Es gilt das keineswegs allein von denjenigen Metallen, die durch Reduction ihrer durch Alkalien gefällten Oxyde erhalten worden waren, sondern auch von denjenigen, die durch Reduction der aus saurer Lösung abgeschiedenen Oxalate oder der Chloride oder selbst des wiederholt umkrystallisirten Purpureokobaltchlorids dargestellt worden sind. Welcher Art das Alkali ist und bis zu welcher Menge es auftritt, habe ich auch durch spectralanalytische Untersuchung noch nicht mit Sicherheit feststellen können, Thatsache ist nur, dass dasselbe seiner Entfernung den hartnäckigsten Widerstand leistet. Auffallend erscheint es dabei, dass die alkalische Reaction auch dann immer wiederkehrt, wenn man die fraglichen Metalle in Chloride übergeführt und diese auf's Neue durch Wasserstoff reducirt hatte. Hiernach können es nicht wohl Alkalien sein, welche dieselbe verursachen. Aber auch Calcium, Baryum und Strontium, obwohl durch das Spectroskop nachweisbar, können unmöglich in nennenswerther Menge zugegen sein. Schwammförmiges Kobalt und Nickel von grösster Reinheit, aber behaftet mit der erwähnten alkalischen Reaction, wurden z. B. mehrere Stunden hindurch mit verdünnter Essigsäure behandelt, dann ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Zu der durch Abdampfen von Säureüberschuss befreiten Lösung jedes einzelnen der Metalle wurde tropfenweise Ammoniak gefügt bis zur Bildung eines geringen, bleibenden Niederschlages und darauf etwa der zwanzigste Theil des Kobalts bezw. Nickels, mit diesem aber voraussichtlich alles Calcium, durch oxalsaures Ammonium ausgefällt. Am nächsten Tage wurden die Lösungen in Platinschalen filtrirt und bei Siedehitze mit einer Oxalsäure gefällt, die durch dreimalige Krystallisation aus Salzsäure und eben so oft umkrystallisiren aus Wasser so vollkommen gereinigt worden war, dass bei der Verflüchtigung von 20 g derselben keine Spur eines Rückstandes hinterblieb. Die ausgewaschenen Oxalate wurden hierauf im Wasserstoffstrom reducirt; aber selbst die auf solche Weise erhaltenen schwammigen Metalle bewirkten beim Auflegen auf rothes Lackmuspapier und Befeuchten mit Wasser die Entstehung blauer Flecken, sie waren wiederum nicht frei von alkalischer Beimengung. Gleiches wird aber aller Voraussicht nach bei denjenigen Metallen der Fall gewesen sein, welche durch Reduction der nach Clemens Zimmermann durch reinstes Quecksilberoxyd gefällten Oxyde erhalten worden waren.

Bringt man nun derartiges Kobalt oder Nickel mit reiner säurefreier Goldchloridlösung zusammen, so vollzieht sich das, was G. Krüss und F. W. Schmidt beobachtet haben: Es ist nicht möglich, eine

ihnen äquivalente Menge reinen Goldes auszufällen, vielmehr erweist sich das erhaltene Gold immer kobalt- bzw. nickelhaltig. Aber nicht galvanische Polarisation, sondern einzig und allein der Alkaligehalt jener Metalle ist es, welcher die Mitfällung geringfügiger Mengen Kobalt und Nickel zur Folge hat. Derselbe pflegt sich schon dadurch zu verrathen, dass neben dem als ziemlich dichter, brauner Schwamm zur Ausscheidung gelangenden Golde kleine Mengen eines dunkelfarbigem, staubartigen, leichteren Niederschlages entstehen, der sich, während das Gold sofort wieder zur Ablagerung gelangt, beim Umschwenken der Flüssigkeit einige Zeit schwebend erhält und bei der hinterherigen Filtration als dunkler Hauch auf dem Papier zur Ablagerung kommt. Ja es scheint, dass, so befremdlich dies klingen mag, selbst elektrolytisch gefälltes Kobalt und Nickel alkalihaltig sein können, denn als diese Metalle auf Elektroden aus reinem Goldblech niedergeschlagen und letztere sodann in Natriumgoldchloridlösung eingestellt wurden, erwies sich das nach längerer Einwirkung freiwillig abfallende schwammförmige Gold etwas kobalt- bzw. nickelhaltig, und auf der blossgelegten Goldelektrode wurde ein bräunlicher oder mattgelber, hauchartiger Ueberzug bemerkbar, der sich in Salzsäure mit grünlicher Farbe zu einer Flüssigkeit löste, in welcher Gold und Kobalt, bzw. Nickel, sonst aber kein anderer Körper nachgewiesen werden konnte.

Zahlreiche Versuche, die ich über die Einwirkung des vermeintlich reinen, aber nur schwammförmigen oder auch stark gesinterten Kobalts und Nickels auf neutrale Goldlösung durchgeführt habe, zeigten immer das nämliche Ergebniss. Das ausgefällte Gold erwies sich als kobalt- oder nickelhaltig, und wenn dasselbe wieder in Königswasser gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht und das Gold durch schweflige Säure ausgefällt wurde, so betrug sein Gewicht etwas weniger als vorher. Dagegen habe ich das Auftreten der von G. Krüss und F. W. Schmidt erwähnten grünlichen Lösungen, überhaupt das Vorhandensein eines dritten Elementes nie beobachten können.

Die geschilderten Erscheinungen bleiben nun mit einem Male aus, wenn man die alkalisch reagirenden schwammförmigen Metalle auf eine Kalkunterlage vor der mit Sauerstoff angefachten Leuchtgasflamme einschmilzt oder wenn man technisch dargestelltes regulinisches Kobalt oder Nickel am besten in Draht- oder Blechform mit neutraler Goldchloridlösung zusammenbringt, dann erhält man bei 12—24stündiger Einwirkung, die man zweckmässig durch gelindes Erwärmen unterstützt, ohne dass das Auftreten des erwähnten leichten, dunkelfarbigem Staubes bemerkbar würde, dichtes braunes, bisweilen wohl auch mattgelbes Gold, welches vollkommen frei von den zur Fällung verwendeten Metallen ist und nach dem Auflösen und Wiederfällen, mit schwefliger Säure auch keine Gewichtsabnahme zeigt. Nur wenn

die genannten Metalle eisenhaltig waren, findet sich ein Theil des Eisens im Goldniederschlage wieder, wie denn Goldchlorid, mit blossem Eisen in Berührung gebracht, neben gelöstem Eisenchlorid immer, und namentlich beim Erwärmen, basisches Eisenoxydsalz liefert. Auch der etwa vorhanden gewesene Kohlenstoff gesellt sich dann dem Golde bei. Alkalifreie und dabei nichtregulinische Metalle von vollkommener Reinheit erhält man endlich durch Sublimation ihrer mit grösster Sorgfalt dargestellten Chloride im Chlorstrom und hinterherige Reduction des Sublimates durch Wasserstoffgas. Auf solche Weise gewann ich im Jahre 1867 jene dünnen Kobalt- und Nickelbleche, deren ich mich zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen bediente, und hieraus erklärt es sich, dass ich nicht allein übereinstimmende Resultate, sondern auch Resultate erhalten habe, die, mag ihre Bestätigung auch wünschenswerth erscheinen, mindestens nicht durch eine Fehlerhaftigkeit der angewendeten Methode beeinflusst waren.

Endlich sei noch erwähnt, dass die von G. Krüss¹⁾ befürwortete, an sich sehr bequeme Methode der Ausfällung des Goldes durch schweflige Säure keine Anwartschaft auf unbedingte analytische Genauigkeit erheben kann und mindestens einer weiteren Durchprüfung empfohlen werden möchte. (Vergl. hierüber die Angaben in Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. III, 1019). Dagegen hat sich mir eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin als ein höchst zuverlässiges, rasch und sicher wirkendes Reductionsmittel für Goldlösungen erwiesen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt dieselbe langsam ein, aber beim Erhitzen scheidet sie unter Entweichen von Stickoxydulgas in kürzester Zeit alles Gold in Gestalt eines glänzend-gelben, krystallinischen Pulvers ab, welches sich auf das Leichteste auswaschen lässt.

Freiberg (Sachsen), den 21. März 1889.

Laboratorium der Königl. Bergakademie.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 87.