

Tritt der Fall ein, dass schwer siedende und sich leicht verdichtende Mittel zur Extraction angewendet werden sollen, so kann über F_1 ein Küblermantel geschoben werden, durch den dann zwecks Erwärmung Wasserdämpfe geleitet werden.

Die einzelnen Dichtungen sind durch guten Kork hergestellt, da sie einestheils, wenn unbrauchbar geworden, leicht ersetzt werden können, andererseits aber auch bequem die Erneuerung schadhafte gewordener Glasteile gestatten. Die Verwendung von Schliffverschlüssen statt der Korke ist selbstverständlich auch möglich.

Ein weiterer Vortheil des Apparates ist der, dass er jeder Zeit erlaubt, das Extractionsmittel vollständig abzulassen und neues zuzufügen, ohne die zu extrahirende Substanz daraus zu entfernen.

Die Anfertigung und den Alleinverkauf haben wir der Firma C. Desaga in Heidelberg übertragen¹⁾.

452. Richard Willstätter: Ueber Betaïnchloraurat.

[Mitth. aus d. chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 16. Juli 1902).

Zwischen den Beobachtungen über das Betaïngoldsalz, welche von Hrn. E. Fischer²⁾ und andererseits von Hrn. L. Brieger³⁾ und von mir⁴⁾ angegeben wurden, bestehen erhebliche Abweichungen. Hr. E. Fischer hat nun vor Kurzem⁵⁾ das Aurat eingehender untersucht und gefunden, dass die Krystallisationen des Salzes, welche den von Brieger und von mir angegebenen niedrigeren Schmelzpunkt (209°) besitzen, einen wesentlich zu niedrigen Goldgehalt aufweisen. (Differenz ca. 2.5 pCt.)

Da indessen zufolge den Analysen von Brieger und mir auch normal zusammengesetzte Krystallisationen des Salzes existiren, welche denselben niedrigen Schmelzpunkt zeigen, so klärt Hrn. Fischer's Untersuchung den Widerspruch nicht auf. Die Lösung desselben glaube ich in der Beobachtung zu finden, dass das normal zusammengesetzte Betaïnchloraurat dimorph ist; es tritt in einer rhombischen Modification auf (hochschmelzendes Salz von E. Fischer) und in

das das in das Gefäß hineinragende Ende mit seiner Mündung ca. 1 cm über dem Kork steht. Kleine Mengen Quecksilber oder sonst einer passenden Substanz schützen dann diesen vor der Berührung mit dem Extractionsmittel.

¹⁾ Der Apparat ist gesetzlich geschützt.

²⁾ Diese Berichte **27**, 167 [1894].

³⁾ Ueber Ptomaine, III, Berlin 1886, S. 77.

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 597 [1902]. ⁵⁾ Diese Berichte **35**, 1593 [1902].

einer um 40—50° niedriger schmelzenden regulären (oktaëdrischen) Form. Ausserdem aber existiren die von Hrn. Fischer beschriebenen Krystallisationen von zu niedrigerem Goldgehalt, deren häufiges Auftreten die Untersuchung erschwerte.

Für die Dimorphie des goldchlorwasserstoffsauen Betaïns lässt sich wohl die nämliche Erklärung heranziehen wie für die bei mehreren anderen Tetraalkylammoniumsalzen beobachtete Isomerie (Le Bel, Schryver, Wedekind, Aschan). Am ähnlichsten dürfte der neue Fall der von Le Bel¹⁾ aufgefundenen Isomerie des Trimethylisobutylammoniumchlorids sein, welche sich durch die Dimorphie des Chloroplatinats verriet.

Wahrscheinlich sind auch bei dem Platinat des Betaïns die Widersprüche zwischen den Angaben²⁾ der Literatur auf die nämliche Ursache zurückzuführen, wie bei dem Golddoppelsalz.

1) Reguläre (oktaëdrische) Modifikation des Betainchloraurats.

Diese Form des Goldsalzes kann unter den verschiedenartigsten Bedingungen erhalten werden, beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser, aus äusserst verdünnter Salzsäure (weniger als 1 Th. Salzsäure : 1000 Tb. Wasser enthaltend) namentlich aber aus Lösungen, welche etwas überschüssiges Goldchlorid oder ein wenig freies Betaïn enthalten; die Bildung ist von der Temperatur beim Auskrystallisiren und besonders von der Concentration der Lösung abhängig. Ich gewann die Modification in reinem Zustand nur bei Krystallisationen, die sich bei mässiger Wärme aus verdünnten Lösungen abschieden. Bei 32 Krystallisationsversuchen erwiesen sich für die Darstellung des oktaëdrischen Chloraurats die folgenden Bedingungen als besonders günstig, wenn auch nicht als ganz zuverlässig.

a) 1 g Goldsalz (gleichviel welcher Form) wird in 21 g heissem Wasser unter Zusatz von 0.02 g bis 0.04 g Aur. chlorat. kryst. aufgelöst; nach 50 bis 70 Minuten wird die Krystallisation, welche sich in einem ruhig stehenden, verschlossenen Gefäss gebildet, abgesaugt und mit einigen Tropfen Wasser gewaschen. (Prp. für Analys. 1—5, von 5 verschiedenen Darstellungen).

b) 1 g Aurat wird in 20 bis 30 g heissem Wasser unter Zusatz von 0.04 bis 0.06 g Betaïn aufgelöst und die Ausscheidung abgesaugt, wenn die Lösung auf ca. 25° abgekühlt ist. (Prp. für Analys. 6 und 7, verschiedene Darstellungen.)

¹⁾ Compt. rend. 110, 144 [1890].

²⁾ Das Platinat krystallisirt in wasserfreien Nadeln, aber auch in tafelförmigen Krystallen, welche nach Liebreich und nach Willstätter 4 Mol., nach Jahns, 3 Mol. Wasser enthalten. Cfr. O. Liebreich, diese Berichte 3, 162 [1870], E. Jahns, diese Berichte 26, 1495 [1893], R. Willstätter, diese Berichte 35, 598 [1902].

So erhält man mattgelbe Ausscheidungen, bestehend aus mikroskopischen Spiessen und keilförmigen Kryställchen, gewöhnlich aus sternförmigen Aggregaten, namentlich aus sechsstrahligen Sternen. Diese Formen gehören dem regulären System an, sie sind Oktaäderskelette¹⁾; Würfelskelette beobachtete ich in den reinen Krystallisationen nicht. Der Schmelzpunkt (unter Zersetzung) liegt je nach der Art des Erhitzens zwischen 200° und 209° (uncorr.). Das Salz ist wasserfrei.

I. 0.1590 g Sbst.: 0.0685 g Au. — II. 0.1607 g Sbst.: 0.0691 g Au. — III. 0.1797 g Sbst.: 0.0774 g Au. — IV. 0.2058 g Sbst.: 0.0886 g Au. — V. 0.1904 g Sbst.: 0.0820 g Au. — VI. 0.1972 g Sbst.: 0.0849 g Au. — VII. 0.2309 g Sbst.: 0.0989 g Au.

$C_5H_{12}O_2NCl_4Au$. Ber. Au. 43.14.

Gef. Au I. 43.08, II. 43.00, III. 43.07, IV. 43.05, V. 43.07, VI. 43.05, VII. 42.83.

Durch Salzsäure wird die beschriebene Modification in die rhombische übergeführt. Versetzt man die Oktaäderskelette auf dem Objektträger mit einem Tröpfchen Wasser und einer Spur Salzsäure, so findet nach mehreren Minuten, während der Tropfen eintrocknet, die Umwandlung statt; die Krystalle zerspringen und gehen in flache Blätter und Nadeln der doppelbrechenden Form über; stellenweise erscheint die Veränderung unter dem Mikroskop explosionsartig.

2) Rhombische Modification des Betaïnchloraurats.

Die von Hrn. E. Fischer beschriebene Form des Goldsalzes ist doppelbrechend, parallel auslöschend, also rhombisch; sie ist glänzend goldgelb und besteht oft aus unregelmässig begrenzten Blättern, aber auch aus schönen Prismen und aus charakteristischen vierseitigen, an einer Ecke abgestumpften Tafeln. Den Schmp. (unter Zersetzung) fand ich stets bei 248—250° (uncorr.).

Diese Modification entsteht unter den von Hrn. E. Fischer angegebenen Bedingungen (Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure), ausserdem auch als letzte Fraction beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser oder aus Wasser unter Zusatz von Goldchlorid.

3) Betaïnaurochlorat von zu niedrigem Goldgehalt.

Arbeitet man bei der Darstellung der regulären Modification in concentrirter oder in zu verdünnter Lösung, kühlt man zu rasch ab oder lässt man die Ausscheidung längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, so enthalten die Krystallisationen den Oktaäderskeletten

¹⁾ Hr. Herm. Steinmetz hatte die Liebenswürdigkeit, meine krystallographischen Angaben zu vervollständigen, wofür ich ihm auch hier meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

Würfelskelette oder vierseitige Blättchen beigement und weisen dann einen etwas zu niedrigen Goldgehalt auf.

0.1400 g, 0.1610 g, 0.1502 g, 0.1699 g Sbst.: 0.0592 g, 0.0685 g, 0.0639 g, 0.0720 g Au.

Gef. Au 42.29, 42.55, 42.54, 42.38.

Krystallisationen mit erheblich geringerem Goldgehalt erhält man, wie Hr. E. Fischer gezeigt hat, gewöhnlich beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser: namentlich gilt dies bei Anwendung concentrirter Lösungen. Es entstehen dann mattgelbe Krystallisationen verschiedener Art: mitunter vierseitige Blättchen, mitunter Nadelchen, federfahnenartig angeordnet, besonders aber reguläre, dendritische Aggregate von Hexaëdern und Hexaëderskelette. Der Schmelzpunkt liegt wie bei der normal zusammengesetzten oktaëdrischen Form bei 200—209°; über Schwefelsäure oder bei 105° wird kein Wasser abgegeben.

0.1926 g, 0.1486 g, 0.1659 g, 0.1812 g, 0.1877 g Sbst.: 0.0782 g, 0.0606 g, 0.0687 g, 0.0741 g, 0.0776 g Au.

Gef. Au 40.60, 40.78, 41.41, 40.89, 41.34.

In einigen Fällen, z. B. beim Umkrystallisiren unter Zusatz von Betaïnchlorhydrat und freiem Betaïn, erhielt ich schöne, einheitliche Krystallisationen von glänzend goldgelber Farbe, welche die hexaëdrischen Skelette anscheinend vollkommen rein enthielten und bei 214—215° unter Zersetzung schmolzen. Vielleicht liegt hier die Verbindung $C_5H_{11}O_2N \cdot HCl \cdot Au \cdot 2H_2O$ vor, wofür sich 39.98 pCt. berechnet; das Wasser wurde allerdings, da bei 105° keine Gewichts-minderung eintrat, nicht direct bestimmt.

0.1842 g, 0.1615 g Sbst.: 0.0737 g, 0.0642 g Au.

Gef. Au 40.01, 39.75.

Nachtrag bei der Correctur. Hr. Geh. Rath Prof. Dr. E. Fischer, dem ich mir erlaubt habe, zur Erleichterung der Nachprüfung meiner Angaben zwei Präparate des oktaëdrischen Salzes zu übersenden, hat sich zufolge freundlicher Privatmittheilung meinen Ausführungen angeschlossen.

Es erübrigt, noch darauf hinzuweisen, dass es sich, wie Hr. E. Fischer angerathen, zum Zwecke der analytischen Identificirung von Betaïn empfehlen wird, das Goldsalz aus verdünnter Salzsäure umzu-krystallisiren, und die beständigere, hochschmelzende Form darzustellen.