

Lithiumbenzoat absorbierte bei mehrtägiger Einwirkung von Ammoniakgas bei Zimmertemperatur höchstens Spuren. —

Thallosalze addierten, wie bereits erwähnt, überhaupt kein Ammoniak. Über Ammoniak von Aurosalzen wird in der folgenden Abhandlung berichtet.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

**36. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen.  
XXI.: Goldverbindungen; Ammoniakate von Doppelsalzen:  
thermischer Zerfall von Doppelhalogeniden.**

(Eingegangen am 21. September 1918.)

Die vorliegende Untersuchung hatte, im Anschluß an die voranstehende, als erstes Ziel das Studium der Ammoniakate von Aurohalogeniden gehabt. Die großen Schwierigkeiten, die sich bei der Darstellung völlig reiner Aurohaloide einstellten, gaben dann die erste Veranlassung für weiter ausgedehnte Untersuchungen über die Stabilität verschiedener Verbindungen des ein- und dreiwertigen Goldes. Soweit diese Versuche nur notwendig waren, um Verbindungen als solche kennen zu lernen und ihre Herstellung durch Festlegung der Beständigkeitsgrenzen ihrer Ausgangsmaterialien zu ermöglichen, soll hier auf eine zusammenfassende Besprechung verzichtet und auf die unten beschriebenen Versuche verwiesen werden. Dagegen müssen zwei Punkte vorher kurz erörtert werden, deren Bedeutung außerhalb des speziellen Zweckes der vorliegenden Arbeit liegt.

1. Gibt es Ammoniakate von Auridoppelhalogeniden? Da die Frage zu verneinen ist: gibt es überhaupt Ammoniakate von Doppelsalzen?

Hydrate von Doppelsalzen sind außerordentlich häufig (z. B. Carnallit, Alaun usw.). Ob auch Ammoniakate von Doppelsalzen bekannt oder darstellbar sind, ist zunächst fraglich. Die meisten Doppelsalze, die wir kennen, enthalten als positiveres Metall Alkali. Nun sind aber die Alkalien sehr wenig geneigt, Ammoniak zu addieren. Andererseits hat das Ammoniak die Tendenz, sich, wenn überhaupt, nur an die positivste Stelle des Moleküls anzulagern. Somit besteht von vorn herein wenig Wahrscheinlichkeit, daß Ammoniak sich an Alkali-Doppelsalze addieren wird.

Im negativen Molekülteil findet sich Ammoniak nur in sehr festen Komplexen, wie  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_4]'$  oder  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]'$ . Solche Komplexe entstehen niemals durch direkte Anlagerung von

Ammoniak und spalten auch beim Erhitzen das Ammoniak nicht als solches ab; die Bewegung des Ammoniaks in und aus ihnen ist aus räumlichen Gründen gehemmt<sup>1)</sup>. Der Chromverbindung z. B. läßt sich das Ammoniak nicht einmal durch Säure entziehen. Sein Eintritt erfolgte hier höchst wahrscheinlich primär nicht in den negativen Molekülteil, sondern in einen positiven, der durch nachherige Veränderung zum negativen wurde und dabei eben wegen des Mangels an Reversibilität im Ammoniak austausch das einmal gebundene Ammoniak nicht mehr entweichen ließ. Der Grund, weshalb zwar viele Hydrate, aber kaum Ammoniakate von Doppelsalzen existieren, ist darin zu suchen, daß das Wasser im Gegensatz zum Ammoniak auch zu negativen Molekülteilen Affinität besitzt<sup>2)</sup>.

In der Literatur finden sich zwar einige als Ammoniakate von Doppelsalzen beschriebene Verbindungen, sie sind aber durchaus nicht mit Sicherheit als solche charakterisiert. Ein Teil von ihnen dürfte nur ein Gemisch von Ammoniakaten der Einzelkomponenten sein, ein anderer dürfte das Ammoniak als Aminrest oder in Ammoniumform aufgenommen haben. Ephraim und Millmann<sup>3)</sup> konnten zeigen, daß Doppelsalze, wie  $\text{KCuCl}_2$  oder  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ , bei der Behandlung mit gasförmigem Ammoniak in ihre Komponenten zerfallen, die dann einzeln Ammoniak addieren können. Die Ammoniak-tension der Produkte entsprach nämlich genau derjenigen der Ammoniakate ihrer Komponenten. Aus diesem Grunde kann die Existenz einer Reihe von Doppellammoniakaten, die Spacu<sup>4)</sup> erhalten haben will, nicht als erwiesen betrachtet werden, denn er stellte sie durch Kochen der Doppelsalze mit Pyridin und nachherige Behandlung der trocknen Produkte mit gasförmigem Ammoniak dar, also bei Abwesenheit von Lösungsmitteln, so daß der Rückstand natürlich die sämtlichen Bestandteile des Ausgangsmaterials mit enthalten haben muß. Der gleiche Einwand gilt für Ammoniakate von Doppelchloriden, -cyaniden und rhodaniden des Platins und Goldes, die Peters<sup>5)</sup> durch Stehenlassen dieser Doppelverbindungen in einer Atmosphäre von Ammo-

<sup>1)</sup> Ephraim und Wagner, B. 50, 1092 [1917].

<sup>2)</sup> Vorauszusehen ist, daß Doppelsalze, deren Kation nicht Alkali, sondern ein Schwermetall ist, eher geneigt sind, Ammoniak anzulagern, ohne dabei in die Komponenten zu zerfallen, besonders wenn die Doppelsalzbildung zu einem festeren Komplex geführt hatte. Eine Untersuchung hierüber ist im Gange.

<sup>3)</sup> B. 50, 532 [1917].

<sup>4)</sup> Ann. scient. Univ. Jassy 8, 169; 9, 117; 10, 175.

<sup>5)</sup> B. 41, 3178 [1908]; Z. a. Ch. 77, 155 [1912].

niakgas erhalten haben will. Quecksilberhaltige Doppelammoniakate<sup>1)</sup>, wie  $\text{CuHgJ}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ , können bei der bekannten Fähigkeit der Quecksilberverbindungen, Amine zu bilden, sicherlich nicht ohne näheren Beweis als Ammoniakate anerkannt werden. Das Gleiche gilt für die angebliche Auriverbindung  $3\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Au}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  von Rosenheim, Herzmann und Pritze<sup>2)</sup>, die gewiß auch als Auroverbindung  $3\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{Au}_2\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bezw. als isomorphe Mischung von Kalium-, Ammonium- und Aurosulfit gelten kann. Wenigstens stimmen die Analysen auch auf diese Verbindung vorzüglich<sup>3)</sup>.

Eine Nachprüfung der Petersschen Angabe, daß Kaliumaurichlorid,  $\text{KAuCl}_4$ , bei Zimmertemperatur 3 Ammoniakmoleküle anlagern kann, erwies nun diese Angabe als unvollständig. Das Doppelsalz addiert nicht 3, sondern 6 Mol. Ammoniak bei Zimmertemperatur, in einer Kältemischung sogar die ungewöhnlich hohe Zahl von 12. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem bisher noch nicht untersuchten Caesiumaurichlorid. Noch enormer gestaltet sich die Ammoniakaufnahme bei Bromiden; das Caesiumauribromid addiert bei Zimmertemperatur etwa 9 Mol., bei  $-18^\circ$  sogar 22 Mol. Ammoniak. Daß nicht etwa das Alkalimetall diese Ammoniakmengen aufnimmt, ist von vornherein anzunehmen, denn die Verbindungen der Alkalimetalle sind, wie erwähnt, zur Ammoniakaufnahme nur sehr wenig befähigt. Auch der negative Rest  $[\text{AuBr}_4]^-$  ist für die Bindung des Ammoniaks schwerlich verantwortlich zu machen; so ist die Deutung als Ammoniakat eines Komplexes überhaupt schwierig. Hinzu kommt der auffallend langsame Verlauf der Ammoniak-Anlagerung, der erst nach Wochen beendet ist und den Gedanken an eine der Anlagerung vorausgehende Reaktion nahe legt. Entscheidend ist aber, daß das Auribromid,  $\text{AuBr}_3$ , in kurzer Zeit die gleiche Ammoniakmenge anlagert, wie seine Doppelsalze, z. B.  $\text{CsAuBr}_4$ , daß das Aussehen in beiden Fällen sehr ähnlich ist und daß die Ausreibung von Ammoniak aus dem fertigen Produkt in gleicher Weise verläuft, gleichgültig, ob noch Alkalihalogenid im Ausgangsprodukt

<sup>1)</sup> Jørgensen, J. pr. [2] 2, 347 [1870]; Anderlini, G. 42, I 321 [1912]; 47, I 171 [1917].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 59, 199 [1908].

<sup>3)</sup> Rosenheim, Herzmann und Pritze fanden:

K 18.94—18.97, Au 31.36—31.62, S 14.91—15.04,  $\text{NH}_3$  5.53—5.78.

Ber. für  $3\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Au}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

K 18.75, Au 31.75, S 15.88,  $\text{NH}_3$  5.45.

Ber. für  $3\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{Au}_2\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

K 18.69, Au 31.47, S 15.34,  $\text{NH}_3$  5.43.

vorhanden war oder ob Ammoniak an reines Auribromid angelagert worden war. Der Schluß scheint nicht unberechtigt, daß sich die Doppelsalze unter der Einwirkung des Ammoniakgases zunächst unter Abspaltung von Alkalihalogenid zerlegen, während das dabei frei werdende Aurihalogenid gleichzeitig Ammoniak aufnimmt. Ammoniakate von Auridoppelhalogeniden gibt es demnach nicht.

Daß die Aurihalogenide so große Mengen von Ammoniak aufnehmen können, nämlich das Chlorid 12, das Bromid wohl doppelt soviel Moleküle, steht in Einklang mit der in der vorhergehenden Arbeit geäußerten Anschauung über die gesteigerte Aufnahmefähigkeit für Neutralteile mit gesteigerter Valenz. In der Tat sind auch schon früher bei Halogeniden hochwertiger Elemente besonders reichliche Ammoniak-Anlagerungen beobachtet worden; erinnert sei an das Thoriumchlorid, das 18 Mol. Ammoniak aufnimmt<sup>1)</sup>, sowie an ähnliche Produkte aus Stannijodid<sup>2)</sup>. Ob es sich bei diesen ausschließlich um Ammoniakate oder zum Teil um Amine handelt, ist zwar nicht ganz sicher, ein erheblicher Teil des Ammoniaks muß aber jedenfalls als unverändertes Molekül gebunden sein, da ja durch Umsetzung eine so große Molekülzahl nicht untergebracht werden kann und sich das Ammoniak durch Temperaturerhöhung auch sehr leicht wieder austreiben läßt, wobei sich gewisse Abbaustufen nachweisen lassen. Dies ist auch bei den Auriverbindungen der Fall. Zum Teil sind allerdings die Abbaustufen nicht scharf abgegrenzt, sondern der Ammoniakdruck der Verbindungen sinkt bei ihnen mit allmählichem Entzug des Ammoniaks regelmäßig, nicht sprungweise, nach Erreichung einer bestimmten Formel für den Bodenkörper (vergl. Beschreibung der Versuche), so daß man jedenfalls mit dem Auftreten von (festen) Lösungen beim Abbau zu rechnen hat. Man könnte auch daran denken, daß es sich bei diesen sehr ammoniakreichen Verbindungen um Adsorption des Ammoniaks an die feinsten, durch Krystallzerfall sich bildenden Partikel handelt. Bis jetzt wurden aber bei der Adsorption von Gasen an feste Körper günstigstenfalls Aufnahmen weniger hundert Volumina festgestellt, während eine Rechnung ergibt, daß es sich hier um die Aufnahme mehrerer tausend Volumina Ammoniak handelt. Immerhin könnten ja bei dem durch Reaktion entstehenden molekularen Zerfall der Krystalle bedeutend größere Oberflächen in Reaktion treten, als sie bei festen Körpern schon gegebener Form vorliegen. Aber die ganze Fragestellung wird wohl dadurch müßig, daß das Extrem der Adsorptionsbindung eben die gesättigte feste

<sup>1)</sup> Chauvenet, C. r. 151, 387 [1910].

<sup>2)</sup> Ephraim und Schmidt, B. 42, 3856 [1909].

Lösung ist. In ihr liegt Adsorption vor, die sich nicht nur auf die Oberfläche beschränkt, sondern auch das Innere der Masse gleichmäßig durchdrungen hat.

2. Thermische Zersetzung der Auri-Doppelhalogenide und anderer Halogenodoppelsalze. Ist eine Halogeno-Doppelverbindung durch Temperaturerhöhung spaltbar und das eine ihrer Spaltungsprodukte gasförmig, so kann sich beim Erhitzen im abgeschlossenen Raume ein mit Temperatur und Druck verschiebbares Gleichgewicht herstellen, indem sich bei Abkühlung das Halogenodoppelsalz zurückbildet. Diese Spaltung könnte sich nach verschiedenen Typen vollziehen. Entweder könnte, wie bei den Silico- oder Borfluoriden, Spaltung in Metallfluorid und gasförmiges Silicium- (Bor-)fluorid eintreten, d. h. die Spaltung würde nach den beiden Halogenidkomponenten erfolgen:



Oder es könnte sich, wie bei den Auri-Doppelhalogeniden, zunächst Halogen abspalten und Auro-Doppelhalogenid bzw. dessen sekundäre Zerfallsprodukte zurückbleiben, d. h. die Spaltung würde in einer Enthalogenerung — Reduktion — bestehen:



Beide Fälle sind zweifellos möglich und ihre Verwertung für Gleichgewichtsbestimmung würde ein fast unübersehbares Material für das Studium der Nebervalenzverbindungen, wie es in dieser Arbeitsserie betrieben wird, liefern. Im Folgenden sei über Versuche berichtet, die nach dieser Richtung hin unternommen wurden.

Spaltungsversuche an Silico- und Borfluoriden. — Schon Berzelius beobachtete, daß Silicofluoride beim Glühen mehr oder weniger leicht Siliciumtetrafluorid verlieren und Metallfluorid zurücklassen. Aus dem Kaliumsilicofluorid soll nach seinen Angaben bei mittlerer Rotglut Siliciumtetrafluorid unter Kochen entweichen. Margnac<sup>1)</sup> stellte das gleiche Verhalten für die Borfluoride fest. Diese Beobachtungen sind, wenigstens für die Alkaliverbindungen, nicht zutreffend, wenn für Ausschluß der Luft gesorgt wird und wenn in Kupfergefäßen gearbeitet wird, die von den geschmolzenen Doppelhalogeniden nicht angegriffen werden. Ob bei noch höheren Temperaturen günstigere Resultate erzielt werden, wird noch zu untersuchen sein.

Spaltungsversuche an Auri-Doppelchloriden. — Diese Verbindungen sind der Zerfallsmessung leichter zugänglich. Sie spalten

<sup>1)</sup> Fr. 1, 405 [1862].

das Chlor erst bei Temperaturen ab, die weit über der Zerfallstemperatur des Aurichlorides liegen; es handelt sich also sicher um individuelle Chlordrucke. Aber ihre Chlortension ist unabhängig oder nur sehr wenig abhängig von der Natur des in ihnen enthaltenen Alkalimetalles. Bei den Temperaturen, wo sie erhebliche Chlordrucke erreichen, sind sie schon geschmolzen und mit fortschreitendem Entzug des Chlors aus der Schmelze sinken die Chlordrucke regelmäßig. Man hat es also mit der Druckbestimmung von Lösungen zu tun, bei denen man keinen Anhalt für die chemische Formulierung hat. Die Resultate können z. B. dahin gedeutet werden, daß beim Schmelzen ein teilweiser Zerfall eintritt, derart, daß die Schmelze ein großes Lösungsvermögen für Chlorgas besitzt und daß dies Chlorgas erst bei höherer Temperatur wesentliche Dampfdrucke ausübt. Damit würde im Einklang stehen, daß die Schmelze des Kaliumsalzes den gleichen Dampfdruck hat, wie die des Caesiumsalzes, denn wenn es sich um denjenigen einer Lösung handelt, so wäre er von der Natur der Moleküle unabhängig und nur von der Konzentration abhängig. Aber es lassen sich für die gefundene Erscheinung noch soviel andere, mindestens ebenso plausible Erklärungen geben, daß eine Diskussion vorläufig wenig Wert hat. Die Ausführung des Arbeitsplanes wird dadurch erschwert, daß der zu zersetzende Körper schmilzt, bevor er wesentliche Drucke entwickelt und daß wir uns über die Natur dieser Schmelze schwer unterrichten können. Eine Verfolgung des Gegenstandes ist aber so wichtig, daß er noch nicht endgültig aufgegeben werden soll.

#### Versuche.

Darstellung von Auribromid. — Die einzige Methode, zu reinem, festem Auribromid zu kommen, besteht in der direkten Vereinigung der Elemente. Die Angaben der Literatur, daß diese Reaktion zu der Verbindung  $Au_2Br_4$  führt, sind unrichtig. Setzt man gefälltes Gold in einem verschließbaren Wägegöläschen bei Zimmertemperatur einer Atmosphäre von Bromdampf aus, so vollzieht sich die Bromaufnahme mit wenig nachlassender Geschwindigkeit im Laufe von etwa 10 Tagen, ohne daß dabei Anzeichen für die Bildung eines Zwischenproduktes auftreten.

7.52 g Au addierten 9.16 g Br; ber. für  $3Br$  9.16 g.

Etwas schneller gelingt die Darstellung durch Einschmelzen von gefälltem Gold mit überschüssigem Brom derart, daß das Gold sich im flüssigen Brom befindet, und Abtreiben des Broms nach einigen Tagen bei über  $100^\circ$ . Auch hierbei entsteht kein  $Au_2Br_4$ ; gegenteilige Literaturangaben sind auf unvollständige Bromierung zurückzuführen. Voraussetzung für die Darstellung eines einwandfreien Präparates ist, daß während des Abtreibens der Luftzu-

tritt völlig ausgeschlossen wird, so daß also das Auribromid in einer Bromatmosphäre liegt.

**Thermische Zersetzung des Auribromides.** — Zur Darstellung des Aurobromid-Ammoniakates wurde reines Aurobromid benötigt. Dieses läßt sich nur durch thermischen Abbau des Auribromides erhalten. Arbeitet man jedoch nach den Angaben der Literatur, so erhält man niemals reine Produkte, weil beim Erhitzen unter Luftzutritt immer auch schon ein Teil des Auribromides unter Bildung von Gold zerfallen ist, bevor alles Auribromid zersetzt ist. Die Dissoziationstemperaturen beider Bromide des Goldes liegen nämlich sehr nahe beieinander. Es wurde daher versucht, die Dissoziationstemperatur des Auribromides in einer Brom-Atmosphäre genau festzustellen und dann unter geringer Überschreitung seiner Zerfallstemperatur zu reinem Aurobromid zu kommen.

Zu diesem Zwecke wurde Goldpulver mit überschüssigem Brom in die Apparatur eingeschmolzen, die ich zur Bestimmung der Dissoziation der Alkalipolyhalogenide verwandt habe<sup>1)</sup>. Nach vierwöchentlichem Stehenlassen wurde das unverbunden gebliebene Brom in einem Bade von siedendem Wasser abgetrieben und von dem Rückstand eine Tensionskurve aufgenommen, wobei konzentrierte Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit diente. Nachdem sich zuerst etwas flach verlaufende Kurven eingestellt hatten, die ihre Herkunft beigemengten Fremdgasen und überschüssigem Brom verdankten, erhielt man nach wiederholtem Absaugen von entwickeltem Brom folgende Tensionskurve:

Temp.:	130.5	150	156.5	174°
Druck:	110	218	445	640 mm.

Diese regelmäßige Kurve würde bei 178° zu Atmosphärendruck führen. Die Druckeinstellung erfolgt sehr prompt, ebenso die Wiederaufnahme des Broms bei sinkender Temperatur. Nach nochmaligem Absaugen war der Druck nur wenig gesunken: er betrug bei 173° 545 mm, woraus Atmosphärendruck bei 181° folgt. Dann führte wiederholtes Absaugen stets zu Punkten, die auf Kurven lagen, die bei der gleichen Temperatur von 181° Atmosphärendruck erreichten. Diese Temperatur kann somit als die Dissoziationstemperatur des Auribromides angesehen werden. Ob die Dissoziation hier direkt zu Aurobromid führt, ist allerdings fraglich, der Bromdruck scheint schon nachzulassen, bevor die Zusammensetzung AuBr erreicht ist. Beim Abbau entsteht also vielleicht doch ein Zwischenprodukt. Weiteres hierüber vergl. unten beim Aurobromid-Ammoniakat.

**Auribromid mit Ammoniak.** — Goldpulver wurde mit Brom in eine kleine Glaskugel eingeschmolzen, die in ein enges T-Stück auslief. Die Treffstelle der beiden Glasröhren des T-Stückes befand sich dicht über der Kugel. Nach 14-tägigem Verweilen wurde der eine capillar zugeschmolzene T-Rohr-Schenkel abgebrochen und das überschüssige Brom bei 120° ausgetrieben, dann auch der andere Schenkel

<sup>1)</sup> B. 50, 1079 [1917].

geöffnet und Ammoniakgas durch den kleinen Apparat hindurchgeleitet, wobei, um Zersetzung zu vermeiden, für Wasserkühlung und äußerst langsamen Zutritt des Ammoniakgases gesorgt war. Dies Verfahren hatte den Vorteil, eine Berührung des hygroskopischen Auribromides mit der Luft vollständig auszuschalten. Da die Möglichkeit der Bildung Knallgold-ähnlicher Verbindungen vorlag, wurde nur mit kleinen Mengen gearbeitet; es ist aber weder bei diesem noch bei einem der anderen zahlreichen Versuche jemals eine explosive Verbindung beobachtet worden, natürlich solange Wasserzutritt vermieden wurde. Das schwarzbraune Goldbromid färbte sich beim Ammoniak-Zutritt sehr bald braungelb, die Ammoniak-Anlagerung verlief sehr rasch.

0.500 g  $\text{AuBr}_3$  addierten bei Zimmertemperatur 0.176 g  $\text{NH}_3$ ; ber. für 9 Mol. 0.175 g. In einer Kältemischung werden dann weitere 0.264 g aufgenommen, im ganzen also 0.440 g; ber. für 23 Mol. 0.449 g.

Mit dieser Substanz wurden dann Ammoniak-Tensionsbestimmungen vorgenommen. Da die addierte Ammoniakmenge wegen des geringen Quantum Goldbromid nur klein war, so geben die aufgenommenen Druckwerte kein sehr genaues Bild, sie zeigen aber ganz zweifellos, daß sich die Zusammensetzung und die Tension ganz gleichartig verhielt, wie die des unten beschriebenen Ammoniakates aus Caesium-auribromid. Da hier mit größeren Mengen gearbeitet worden war, somit genauere Resultate erzielt wurden, so soll auf die bei diesem Körper gemachten Angaben verwiesen werden.

Caesium-auribromid mit Ammoniak. — Das dunkel rotbraune Caesium-auribromid,  $\text{CsAuBr}_4$ , wird bei der Behandlung mit gasförmigem Ammoniak immer heller; die Absorption war bei Zimmertemperatur nach etwa 3 Tagen beendet und die Farbe war der des Kaliumbichromates ähnlich geworden. Nach Einsetzen in eine Eiskochsalz-Kältemischung fand dann enorme und schnelle Nachabsorption von Ammoniak statt.

9.17 g  $\text{CsAuCl}_4$  addierten bei Zimmertemperatur 1.93 g  $\text{NH}_3$ ; ber. für 9 Mol. 2.02 g. Bei  $-18^\circ$  addierten sie im ganzen 4.84 g  $\text{NH}_3$ ; ber. für 22 Mol. 4.93 g. Als sich die Kältemischung auf  $-15^\circ$  erwärmt hatte, war bei stetem Durchleiten von Ammoniak keine Mehraufnahme eingetreten, sondern es hatte im Gegenteil eine Abgabe von Ammoniak stattgefunden, die etwa 1 Mol. betrug.

Die Abbauversuche mit der in der Kältemischung erhaltenen Verbindung mit etwa 21 Mol. Ammoniak ergaben folgendes Resultat: Entfernt man allmählich Ammoniak durch Abpumpen aus der Verbindung, so sinkt der Druck ziemlich regelmäßig, bis der Rückstand die Zusammensetzung  $\text{CsBr} + \text{AuBr}_3, 18\text{NH}_3$  erreicht hat. Das Produkt dieser Zusammensetzung bildet demnach mit demjenigen höheren Ammoniakgehaltes feste Lösungen, und es ist anzunehmen, daß bei



Anwendung tieferer Temperaturen, als der in Eis-Kochsalz-Kältemischung erzielbaren, der Ammoniakgehalt noch über 21 Mol. hinaus gesteigert werden kann.

Der Zusammensetzung  $\text{CsBr} + \text{AuBr}, 18\text{NH}_3$  entspricht ein Körper, der bei etwa  $1^\circ$  Atmosphärendruck besitzt. Die aufgenommenen Tensionskurven zeigen einen so regelmäßigen Verlauf, daß auf ihre ausführliche Wiedergabe verzichtet werden kann. Sie gleichen durchaus denen normal zersetzbarer Ammoniakate. Entzieht man nun diesem Achtzehner-Ammoniakat mehr Ammoniak, so sinkt der Druck wesentlich weniger als vorher. Bei der Zusammensetzung eines Fünfzehner-Ammoniakates hat sich die Temperatur, bei der Atmosphärendruck erreicht wird, nur um wenige Grade, nämlich auf  $6^\circ$  erhöht und bei der Zusammensetzung eines Neuner-Ammoniaks wird dieser Druck bei etwa  $11^\circ$  erreicht. Entziehung von 9 Ammoniak-Molekülen läßt sich also durch Temperatursteigerung von nur  $10^\circ$  erreichen. Bei weiterem Ammoniak-Entzug trat dann aber sehr deutlicher Druckfall ein, und die Verhältnisse gestalteten sich ähnlich den unten beim Caesium-goldchlorid-Ammoniak beschriebenen, wenn auch die Ammoniakabgabe beim Bromid, gemäß seinem höheren Ammoniakgehalt, etwas größer war.

Aus diesen Tensionsmessungen folgt das Vorhandensein von mindestens drei verschiedenen Gruppen von Ammoniakaten des Auribromides, die vielleicht bei sehr genauem Nachforschen noch Untergruppen erkennen lassen würden. Die umfangreichste, mittlere Gruppe entspricht den Zusammensetzungen  $\text{AuBr}_3, 9\text{NH}_3$  bis  $\text{AuBr}_3, 18\text{NH}_3$ . Sie ist in einer Ammoniak-Atmosphäre bei Atmosphärendruck zwischen  $1^\circ$  und  $11^\circ$  vorhanden. Eine zweite Gruppe enthält mehr als 18 Mol., bis zum Zweiundzwanziger-Ammoniakat besitzen diese Körper Atmosphärendruck zwischen  $+1^\circ$  und  $-18^\circ$ . Die dritte Gruppe enthält weniger als 9 Mol. Ammoniak und verliert dies oberhalb  $11^\circ$  allmählich innerhalb eines beträchtlichen Temperaturintervalls. Einigermäßen festgestellt ist dadurch die Existenz einer Verbindung  $\text{AuBr}_3, 18\text{NH}_3$  mit dem Zersetzungspunkt  $1^\circ$ , einer Verbindung  $\text{AuBr}_3, 9\text{NH}_3$  mit dem Zersetzungspunkt  $11^\circ$ , und je einer Verbindung mit mehr als 18 und weniger als 9 Mol. Ammoniak.

Auridoppelchloride mit Ammoniak. — Das Kalium-goldchlorid,  $\text{K AuCl}_4$ , absorbiert Ammoniak sehr langsam, die Aufnahme des Gases verläuft mit nicht sehr stark abnehmender Geschwindigkeit.

10.77 g der pulverisierten Substanz waren nach 14 Tagen bei Zimmertemperatur annähernd gesättigt und hatten dann 1.9 g  $\text{NH}_3$  aufgenommen, was 4 Mol. entspricht. In Eis stieg die absorbierte Menge rasch auf 2.85 g, während 2.90 g 6 Mol. entsprechen würden. Bei  $-18^\circ$  wurden im ganzen 5.80 g Ammoniak addiert; 12 Mol. hätten 5.81 g erfordert. Nach Erwärmen auf  $-10^\circ$  betrug der Ammoniakgehalt noch 5.22 g, bei Zimmertemperatur war er auf 2.85 g gesunken; 6 Mol. hätten 2.90 g erfordert.

Tensionsversuche zeigten, daß die Verhältnisse hier ganz gleich liegen, wie bei dem Produkt aus Caesium-goldchlorid und Ammoniak (vergl. unten); in der Tat handelt es sich in beiden Fällen um Aurichlorid-Ammoniakate, die mit Alkalichlorid vermischt sind; die Tension ist also die des Aurichlorid-Ammoniakates.

Die Farbe des hellgelben Kalium-aurichlorides wurde bei der Ammoniak-Anlagerung zunächst ähnlich der des gepulverten Ferricyankaliums und näherte sich später der des Kaliumbichromates. Während sich also die Golddoppelchloride von den -bromiden in der Farbe stark unterscheiden, sehen sie sich nach vollzogener Ammoniak-Anlagerung ähnlich. Während der ganzen Dauer der Absorption klumpt die Masse fortgesetzt zusammen, ließ sich jedoch durch vorsichtiges Schütteln wieder zu Pulver zerteilen.

Beim Caesium-goldchlorid waren die Erscheinungen und relativen Gewichtszunahmen bei der Behandlung mit Ammoniak ganz analog; in 6 Tagen entsprach die Ammoniakaufnahme bei Zimmertemperatur 5 Mol., war also hier etwas schneller verlaufen als bei der Kaliumverbindung. Dies Ammoniakat wurde durch Tensionsaufnahmen näher untersucht. Die Ammoniaktionen wurden bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und nach Absaugen eines Teiles des Ammoniaks und erneute Druckaufnahme beobachtet, ob ein mäßiger Ammoniakentzug den Druck des Ammoniakates nicht verändert, was auf Gegenwart einer bestimmten Verbindung schließen lassen würde. Dabei wurde nun gefunden, daß der Druck bei fortschreitendem Ammoniakentzug regelmäßig sinkt, so daß jeder Temperatur eine ihr eigentümliche Sättigungsstufe zukommt. Das Aurichlorid mit 6 und weniger Mol. Ammoniak verhält sich also wie eine feste Lösung des Ammoniakgases in dem festen Körper. Je größer der Gehalt an Ammoniak, um so niedriger liegt der Siedepunkt bzw. Zersetzungspunkt dieser festen Lösung. Es ließ sich Ammoniak entziehen, bis die Temperatur des Rückstandes gegen 170° gestiegen war, wobei er in der Zusammensetzung etwa einem Tetrammin entsprach. War aber diese Temperatur erreicht, so trat fortdauernde Gasentwicklung ein, die sich bald stürmisch gestaltete. Sie rührt zweifellos davon her, daß bei der erwähnten Temperatur das Aurichlorid bereits Chlor abgibt, das dann mit dem Ammoniak reagiert. Der Versuch wurde nunmehr durch rasches Abkühlen unterbrochen, der dunkel gefärbte Rückstand erwies sich, seinem Gewicht nach, als noch mehr als 3 Mol. Ammoniak enthaltend.

Sehr auffallend ist sein Verhalten gegen Wasser. Er braust damit sofort auf und entwickelt ein farb- und geruchloses Gas, das kaum etwas anderes sein kann als Stickstoff. 5 g des Rückstandes gaben etwa 10 ccm dieses Gases. Die Erscheinung erinnert durchaus an die Zurückhaltung des Stick-

stoffes (und Stickoxydes), die Kohlschütter und Vogdt<sup>1)</sup> bei der langsamen Zersetzung von uransaurem Hydroxylamin durch Hitze beobachteten. Die Ähnlichkeit ist um so auffallender, als es sich in beiden Fällen um Stickstoff handelt. Man kann für sie die dort gegebene Erklärung als feste Lösung des Stickstoffs im Rückstand in Betracht ziehen, doch ist hier auch eine Stickstoff-Entwicklung auf chemischer Grundlage nicht ausgeschlossen.

Aurichlorid addiert also bei Zimmertemperatur rasch nur 4—5 Mol. Ammoniak, bei  $-18^{\circ}$  deren im ganzen 12, entläßt aber bei nachheriger Erwärmung auf Zimmertemperatur davon nur 6 Mol. Auch hier zeigt sich also<sup>2)</sup>, daß einmal eingeführtes Ammoniak sich bei Temperaturen der Abspaltung widersetzt, bei denen es der Anlagerung noch nicht unterliegt. Die Gleichgewichte sind nicht reibungslos umkehrbar.

Thermischer Zerfall des Aurichlorides in Chlor und Gold. — Wollte man Ammoniakate des Aurochlorides darstellen, so mußte zuerst dieser Körper selbst studiert werden. Denn reines Aurochlorid dürfte bisher noch nicht erhalten worden sein. Während über die Dissoziation des Aurichlorides in Aurochlorid und Chlor genaue Messungen von Pellaton<sup>3)</sup> vorliegen, existieren über die des Aurochlorides nur ungefähre Angaben. Nach F. W. Schmidt<sup>4)</sup> »beginnt« die Dissoziation gegen  $210^{\circ}$ , nach F. Meyer<sup>5)</sup> bei etwa  $170^{\circ}$ . Nach verschiedenen Autoren zersetzt sich Aurochlorid von selbst weiter unter Bildung von Aurichlorid und Gold, nach Campbell<sup>6)</sup> geschieht dies schon bei Zimmertemperatur und bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, nach Lengfeld<sup>7)</sup> besonders bei höherer Temperatur. Daß eine solche Zersetzung bei Gegenwart von Wasser leicht geschieht, ist von vielen Seiten festgestellt. Alle Angaben über die Darstellung von reinem Aurochlorid sind daher von vornherein mit Mißtrauen aufzunehmen. Dagegen wird man bei richtigem Arbeiten Präparate darstellen können, bei denen entweder das Aurichlorid oder das reine Gold nur ein Minimum der Beimengung ausmacht. Zur Aufnahme des Chlordruckes des Aurochlorides war es natürlich vorzuziehen, ein Präparat darzustellen, das frei an Aurichlorid war, während eine Beimischung metallischen Goldes gleichgültig war. Sie hätte den Chlordruck nur in dem Falle beeinflußt, daß Gold und Aurochlorid feste Lösungen miteinander bilden, was nach den folgenden Versuchen nicht der Fall ist.

<sup>1)</sup> B. 38, 1419 [1905].

<sup>2)</sup> Ephraim, B. 51, 644 [1918].

<sup>3)</sup> Journ. Chim. phys. 1915, 460.

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 20, 483 [1896].

<sup>5)</sup> C. r. 133, 815 [1901].

<sup>6)</sup> Ch. N. 96, 17 [1907].

<sup>7)</sup> Am. 26, 324 [1901].

Aurichlorid wurde bei etwa 225° an eine Luftpumpe angeschlossen und unter ständigem Absaugen des Chlors in einem Vakuum von etwa 100 mm belassen, bis das dunkle Chlorid in ein vollkommen hellgelbes Pulver übergegangen war. Nunmehr wurde das Präparat mit einem Manometer verbunden, dessen Quecksilber zum Schutze gegen den Angriff des Chlors einige Zentimeter hoch mit konzentrierter Schwefelsäure überschichtet war. Dieser Schutz ist kein vollständiger, ermöglicht aber doch ziemlich genaue Messungen, da die Diffusion des Chlors durch die Säure nur langsam erfolgt. Die Heizung des Aurochlorides erfolgte nach der bekannten Methode von Ramsay und Young durch Siedenlassen von Quecksilber in einem Gefäß, in dem der Druck verändert und kontrolliert werden konnte. Es ergab sich dabei für das Aurochlorid folgende Tensionskurve:

Druck im Hg-Kölbchen . . . . .	68	95	125	152	185 mm.
Temperatur . . . . .	247.	259.5	270	279	287°,
Chlordruck . . . . .	300	385	491	590	705 mm.

Nach Aufnahme dieser Kurve wurde abgesaugt und der Druck neu aufgenommen, wobei sich immer Werte ergaben, die gut auf die erste Kurve fielen. Beimischung freien Goldes änderte also den Druck nicht, d. h. es entstehen keine festen Lösungen. Die Druckeinstellungen vollzogen sich sehr prompt.

Die Extrapolation der Kurve führt zum Atmosphärendruck bei 289.5°. Das Aurichlorid erreicht diesen Druck nach Pellaton bei 256.5°, das Beständigkeitsgebiet des Aurochlorides in einer Chloratmosphäre unter Atmosphärendruck umfaßt also nur 31° und das Aurochlorid zeigt bereits einen Druck von 340 mm, wenn das Aurichlorid Atmosphärendruck besitzt. Die rohen Methoden, die frühere Autoren zur Darstellung des Aurochlorides verwandt haben, können also höchstens zufällig einmal zu einem reinen Produkt geführt haben.

Ammoniakat des Aurochlorides. — Auf nassem Wege haben verschiedene Autoren ein Monammin erhalten. F. Meyer<sup>1)</sup> will durch Behandeln trocknen Aurochlorides mit Ammoniakgas bei -28° und Erwärmen des ammoniakreichen Produktes auf Zimmertemperatur ein Triammin,  $\text{AuCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ , dargestellt haben, das bis 180° beständig sein soll. Durch Sättigen trocknen Aurochlorides bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas konnte ich die Zusammensetzung eines Diammins nicht überschreiten und fand für dies auch bereits bei 113.5° Atmosphärendruck.

Aurochlorid, das etwas freies Gold enthält, wurde dargestellt, wie oben beschrieben. Eine Analyse zeigte darin 90.09%  $\text{AuCl}$  und 9.91% freies Gold.

1.98 g des darin enthaltenen  $\text{AuCl}$  addierten bei Wasserkühlung innerhalb 6 Stunden 0.280 g  $\text{NH}_3$ ; ber. für 2 Mol. 0.288 g. Mehr Ammoniak

<sup>1)</sup> C. r. 143, 280 [1906].

wurde nicht aufgenommen. Das Ammoniakat war weiß, wesentlich voluminöser als das Aurochlorid. Seine Tension betrug bei  $108.5^{\circ}$  600 mm und bei  $114.5^{\circ}$  800 mm, sie stellte sich zwar langsam, aber auch nach Absaugen großer Ammoniakmengen immer unverändert wieder ein, bis etwa die Hälfte des in der Verbindung enthaltenen Ammoniaks entzogen war. Dann trat beträchtlicher Druckfall ein, der Rückstand zeigte z. B.  $168.5^{\circ}$  nur noch 220 mm, bei höherer Temperatur begann er, sich langsam anderweitig zu zersetzen.

Ammoniakat des Aurobromides. — Obgleich die Dissoziationstemperatur des Auribromides zu  $181^{\circ}$  festgestellt war, lieferte ein Auribromid, das in einem Ölbad von  $185^{\circ}$  in einem nur capillar geöffneten Gefäß digeriert wurde, so lange noch reichlich Brom entwich, kein Aurobromid, sondern ein bromreicheres Produkt, wahrscheinlich eine feste Lösung, die  $AuBr_3$  oder  $Au_2Br_4$  und  $AuBr$  enthält. In einem Bade von siedendem Naphthalin führt dagegen der Abbau bald über die Aurostufe hinaus. Es wurde nun Auribromid, das in zugeschmolzenem Gefäß aus Brom und Gold bereitet war, in siedendem Naphthalin so lange in capillar geöffnetem Gefäß digeriert, bis die für  $AuBr$  berechnete Menge Brom entwichen war, dann wurde das Gefäß wieder zugeschmolzen und weitere 6 Stunden in siedendem Naphthalin belassen. Dadurch wurde das etwa noch vorhandene Tribromid mit Hilfe des schon gebildeten Goldes entbromt. Der Körper war, so lange er sich in siedendem Naphthalin befand, schön gelb, beim Herausnehmen aus dem Heizbade färbte er sich sofort dunkel unter oberflächlicher Einwirkung der im Kölbchen in Gasform enthaltenen Brommenge. Die Ammoniak-Anlagerung bestätigte die Beobachtung von Meyer, daß hier ein Diammin entsteht. Auf die Angabe der Gewichtsverhältnisse kann daher verzichtet werden. Das Ammin läßt sich auf freier Flamme erhitzen, ohne zu explodieren; es sublimiert dabei Ammoniumbromid.

Thermischer Zerfall des Kalium-aurichlorides. — Das hellgelbe Kalium-aurichlorid färbt sich beim Erhitzen immer dunkler braun. Beim Zerfallspunkt des Aurichlorides und auch des Aurochlorides besitzt es nur geringen Dampfdruck und ist noch ungeschmolzen. Bei der Siedetemperatur des Quecksilbers ist es bereits in eine schwarzbraune Flüssigkeit übergegangen, die merklichen Dampfdruck hat. Gut meßbar wird dieser Dampfdruck bei der Siedetemperatur des Schwefels.

Unter Vorlage eines Hilfsmanometers von konzentrierter Schwefelsäure<sup>1)</sup> wurde in einem Falle dieser Dampfdruck zu 251 mm festgestellt; nach Absaugen von etwas Chlor sank er auf 156 mm, nach nochmaligem Absaugen auf 115 mm und wurde mit jedesmaligem Absaugen geringer.

Die Einstellung erfolgte, wie dies bei Flüssigkeiten gewöhnlich ist, äußerst schnell. Je weniger konzentriert an Chlor also die Schmelze war, um so niedriger war ihr Druck. Interesse konnte

<sup>1)</sup> Vergl. B. 50, 1080 [1917].

aber nur derjenige Druck haben, der der Schmelze höchster Chlorkonzentration, d. h. der Zusammensetzung  $KAuCl_4$  entsprach. Dieser ist nicht etwa der zuerst abgelesene von 261 mm, denn hier war ja bereits ein Teil des Chlors in den Raum des Apparates entwichen, der Restkörper war also an Chlor verarmt.

Arbeitet man aber in einem recht kleinen Apparat und stellt fest, um wieviel sich jeweiligen der Druck bei den ersten Absaugungen vermindert, sorgt auch dafür, daß die abgesaugten Quanten möglichst gleich groß sind, so kann man durch Addition der einer Absaugung entsprechenden Druckverminderung zu dem zuerst beobachteten Höchstdruck, den Druck der völlig reinen Substanz mit ziemlicher Genauigkeit extrapolieren. Als Beispiel diene folgende Versuchsreihe: In siedendem Schwefel betrug der Druck

	anfangs	nach einer	nach zwei	nach drei
	302	252	210	175 mm
Abnahme:	50	42	35 mm.	

Ich addiere daher zu dem Anfangsdruck etwa 60 mm und bestimme den Druck der völlig unzersetzten Schmelze somit zu etwa 360 mm beim Siedepunkt des Schwefels.

Thermischer Zerfall des Caesium-aurichlorides. — Die Verbindung verhält sich ebenso wie die vorige, nur liegt der Schmelzpunkt höher. In siedendem Quecksilber ist sie noch nicht geschmolzen. Auf die Angabe der Druckzahlen im einzelnen kann verzichtet werden, da es sich nach obigem nur um relative Werte handelt. Die Extrapolation führt zu einem Drucke von 350 mm beim Siedepunkt des Schwefels, d. h. zu einem Wert, der innerhalb der Versuchsfehlergrenzen mit dem für die Kaliumverbindung erhaltenen identisch ist.

Anhang: Versuche zur Zersetzung von Silico- und Borfluoriden.

Die älteren Angaben über die Zersetzbarkeit dieser Doppelfluoride durch Hitze werden, wie in der Einleitung auseinandergesetzt, als unzutreffend befunden. Versuche mit Silicofluoriden wurden zuerst im Quarzrohr angestellt. Geheizt wurde mit einem kleinen elektrischen Ofen. Anfangs sich einstellende Drucke rührten von adsorbierten Fremdgasen her, sie traten nach einmaligem Absaugen des Gasinhalts nicht wieder auf. Bei 700° wird das Quarzrohr von dem geschmolzenen Silicofluorid so stark angegriffen, daß es bald durchgefressen ist. Es wurde daher durch ein einseitig zugeschweißtes Kupferrohr ersetzt, dessen aus dem Ofen herausragender Teil einen kleinen Wasserkühler trug, um die Piceindichtung zu schützen. Hier wurde zuletzt bei 715° ein Druck von 16 mm beobachtet, der größtenteils auch noch auf Gegenwart von Fremdgasen zurückzuführen ist. Kalium-borfluorid verhielt sich ähnlich. Das Kupfer wird von den geschmolzenen Doppelfluoriden nicht angegriffen.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.