

**397. W. Manchot und H. Gall:
Über eine Kohlenoxyd-Verbindung des Goldes.**

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 12. September 1925.)

Wenn man die Metalle zusammenstellt, welche Kohlenoxyd-Verbindungen bilden, so fällt auf, daß sie sich gerade in der 8. und der anschließenden I. Kolumne des Periodischen Systems zusammendrängen:

26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg

Wir haben eine erste Reihe, welche nach der gegenwärtigen Kenntnis vom Eisen bis zum Kupfer reicht, in der aber beim Kobalt und Nickel noch eine Lücke ist, insofern von diesen beiden Metallen zwar Metallcarbonyle bekannt sind, aber keine Verbindungen ihrer Salze mit Kohlenoxyd. Beim Eisen sind sowohl Carbonyle als auch die Ferropentacyan-kohlenoxyd-Salze¹⁾, z. B. $\text{Na}_3\text{FeCy}_5\text{CO}$ außer dem Kohlenoxyd-Hämoglobin bekannt. Die zweite horizontale Reihe reicht nach meinen Versuchen vom Ruthenium über Rhodium und Palladium bis zum Silber und enthält nur beim Palladium noch eine Lücke, welche letztere aber wahrscheinlich nur darauf beruht, daß die Bedingungen für die Isolierung einer Kohlenoxyd-Verbindung des Palladiums noch nicht ermittelt werden konnten. In dieser Reihe waren bisher gar keine Kohlenoxyd-Derivate bekannt.

Eine dritte Reihe reicht jetzt vom Osmium über Iridium, Platin und Gold bis zum Quecksilber, und in dieser befindet sich nur beim Gold noch eine Lücke. Auf die Existenzfähigkeit einer Kohlenoxyd-Verbindung des Goldes weist also die Analogie sowohl in der horizontalen Richtung wie auch in der vertikalen (Kupfer, Silber, Gold) hin.

Diese Beziehungen ließen den Versuch, eine Kohlenoxyd-Verbindung des Goldes zu gewinnen, aussichtsreich erscheinen, und er ist in der Tat mit Erfolg von uns durchgeführt worden.

Das Verhalten des Goldtrichlorids gegen Kohlenoxyd zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem des Iridiumtrichlorids²⁾. Ebenso wie dort ist es auch hier notwendig, ganz wasserfreies Material zu benutzen, wenn man einen Erfolg erzielen will. Wasserfreies Goldtrichlorid wird nach Debray³⁾ durch Einwirkung von Chlor auf Blattgold bei einer Temperatur von etwa 250° erhalten. Einfacher ist es, statt des Blattgoldes das aus Goldlösungen mit Ferrosulfat niedergeschlagene und sehr scharf getrocknete Goldpulver bei 250° zu chlorieren. Man bekommt ein in roten Nadeln kristallisiertes Sublimat.

Leitet man trocknes Kohlenoxyd über dieses wasserfreie AuCl_3 , so zeigen sich bei 55° die ersten Spuren eines Sublimats, welches bei 85° sehr viel stärker geworden ist und mit weiter steigender Temperatur bis 110° noch rascher sich absetzt. Bei dieser Temperatur und noch mehr bei weiterer Temperatursteigerung wird aber zugleich die Reduktion des Goldtrichlorids eine sehr starke. Am günstigsten ist es deshalb, die Temperatur von etwa 95° einzu-

¹⁾ vergl. Manchot mit Merry und Woringen, B. 45, 2869 [1912], 46, 3514 [1913].

²⁾ Manchot und Gall, B. 58, 232 [1925].

³⁾ C. r. 69, 984 [1869].

halten. Auch bei dieser Temperatur ist eine ziemlich erhebliche Reduktion unvermeidlich.

Das Einwirkungsprodukt besteht aus sehr schönen, prachtvoll glänzenden, farblosen und ganz durchsichtigen, tafelförmigen Kryställchen, welche außerordentlich starkes Lichtbrechungsvermögen besitzen und eine Länge von mehreren Millimetern erreichen können. Gegen Wasser sind sie ganz außerordentlich empfindlich und werden daher beim Öffnen des Rohres, oder wenn sonst auf irgend eine Weise eine Spur von Feuchtigkeit Zutritt hat, sehr rasch zersetzt. Die Krystalle müssen vor Licht geschützt werden. Am besten verwendet man für die Darstellung einen Kohlenoxyd-Strom, dem etwa $\frac{1}{10}$ des Volumens an Chlor beigemischt ist, um die Reduktion möglichst hintanzuhalten. In diesem Falle kommen etwas höhere Reaktionstemperaturen in Betracht. Bei etwa 95° zeigen sich die ersten Anteile eines Sublimats, und die günstigste Temperatur für die Darstellung des Produktes liegt bei $115-120^{\circ}$. Das Chlor muß natürlich ebenfalls vollkommen trocken sein. Wir fanden es vorteilhaft, es in einem kleinen Gasometer — bestehend aus einer Glasglocke, die, durch ein Laufgewicht gehalten, sich in einem Glaszylinder bewegt, der mit konz. Schwefelsäure gefüllt ist — zu sammeln und aus diesem zuzuleiten. Auch für die Trocknung des Kohlenoxyds hat sich die Benutzung eines solchen Schwefelsäure-Gasometers sehr bewährt. Beide Gase wurden noch über P_2O_5 geleitet. Hierdurch läßt sich die Ausbeute an Kohlenoxyd-Verbindung, die ohne Chlor sehr gering ist, etwas verbessern, bleibt aber auch jetzt noch verhältnismäßig gering, weil eben doch der größte Teil des Goldtrichlorids unvermeidlich reduziert wird.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde statt des Goldtrichlorids das Goldmonochlorid, $AuCl$, zur Anwendung gebracht, bereitet durch Erhitzen von wasserfreiem Goldtrichlorid auf 180° . Doch bietet dies für die Ausbeute keinen Vorteil. Die Sublimation des Produktes beginnt dann im Kohlenoxyd-Strom bei etwa 75° . Die Bildung des Sublimats ist zwar eine sehr rasche, aber noch schneller verläuft die Reduktion.

Versuche mit Gold-Cäsium-Chlorid, $AuCl_3, CsCl$, verliefen ergebnislos, weil bei diesem Doppelsalz die Temperatur der beginnenden Reaktion bedeutend höher liegt als bei den einfachen Chloriden und von der Temperatur starker Reduktion nicht mehr zu trennen ist.

Versuche mit den Bromiden des Goldes hatten keinen guten Erfolg, indem hier keine leicht flüchtigen Sublimate entstanden und die Trennung der etwa sich bildenden Kohlenoxyd-Verbindungen von unverändertem Goldbromid und Reduktionsprodukten auf große Schwierigkeit stieß.

Das durch Einwirkung von chlor-haltigem Kohlenoxyd auf trocknes Goldtrichlorid in der obigen Weise dargestellte Präparat wurde analysiert. Eine noch größere Schwierigkeit als die Gewinnung einer ausreichenden Menge des Kohlenoxyd-Derivates an sich, welche durch häufige Wiederholung des Versuches überwunden wurde, machte es hierbei, das Produkt aus dem Rohr heraus und zur Wägung zu bringen, ohne daß Zersetzung eintrat. Das krystallisierte Produkt erwies sich nämlich gegen Feuchtigkeit ganz außerordentlich empfindlich und schon beim Herausbringen aus dem Rohr erfolgte durch die unvermeidlich hinzutretende Luft-Feuchtigkeit fast immer teilweise Zersetzung unter Metall-Abscheidung. Trägt man das Produkt direkt in Wasser ein, so ist die Gasentwicklung sehr deutlich und läßt sich unter dem Mikroskop an den einzelnen Krystallen, die dabei zerfallen, sehr genau ver-

folgen; hierbei bekommt man Goldfitter und eine von blauem oder rotem Gold-Sol gefärbte Flüssigkeit. Unter diesen Umständen mußte auf die Analyse einer bestimmten Einwaage verzichtet werden, und man mußte sich begnügen, das Verhältnis Au:Cl:CO zu bestimmen. Da nach dem ganzen Verhalten ein Wassergehalt der Substanz ausgeschlossen ist, war es gleichwohl möglich, die Zusammensetzung des Produktes als AuCl, CO in zweifelsfreier Weise zu ermitteln.

Bestimmung des Atomverhältnisses Au:Cl.

Um eine genügende Menge Substanz zu bekommen, wurden die Produkte von 8 Versuchen, bei welchen jedesmal etwa 0.5 g AuCl₃ zur Anwendung kamen, nacheinander in die gleiche halogen-freie Natronlauge (10 ccm) eingetragen. Nach dem Verdünnen wurde von dem ausgeschiedenen Gold abfiltriert, im Filtrat das Chlor bestimmt und das auf dem Filter verbleibende Gold gewogen.

0.0360 g AgCl, 0.0532 g Au. — 0.0559 g AgCl, 0.0697 g Au. — 0.0516 g AgCl, 0.0698 g Au.

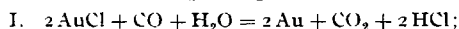
AuCl, CO. Ber. Au:Cl = 1:1. Gef. Au:Cl = 1:0.93, 1:1.10, 1:1.017.

Bestimmung des Atomverhältnisses Au:CO.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete es, das Verhältnis von Gold zu Kohlenoxyd zu bestimmen. Nachdem eine ganze Reihe von Bestimmungsversuchen mit verschiedenen Verfahren nicht zum Ziele geführt hatten, gelang es schließlich, die Bestimmung in folgender Weise durchzuführen: Hierbei wurde von der Überlegung ausgegangen, daß beim Eintragen der Verbindung in Wasser sich zwar Gold abscheidet, daß aber das in der Verbindung vorhandene Gold eventuell zur Oxydation des Kohlenoxyds nicht ausreicht. Zur Zersetzung der Substanz benützte man deshalb statt Wasser eine wäßrige Lösung von AuCl₃ (50 ccm), deren Gehalt (a) genau bekannt war, und in die man wiederum die Produkte von 8 Versuchen nacheinander eintrug. Vor dem Öffnen des Rohres war das Kohlenoxyd durch einen trocknen Stickstoff-Strom verdrängt worden. Es sei noch bemerkt, daß jedes dieser 8 Rohre einen vollen Tag in Betrieb war, um genügende Mengen zu erhalten. Gewöhnlich waren 4 Rohre gleichzeitig im Gange. Hierbei sieht man von den einfallenden Partikeln ausgehend Fäden- oder fahnenähnliche Schlieren von Gold-Sol durch die Flüssigkeit ziehen. Das ausgeschiedene, teilweise kolloidale Gold wurde durch Erwärmen zum Absitzen gebracht, abfiltriert und gewogen (b). Im Filtrat wurde das Gold durch Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd gefällt (c).

Berechnung: Aus den Goldgewichten a, b und c läßt sich das in die Goldtrichlorid-Lösung in Form der CO-Verbindung eingebrachte Gold x und das darin enthaltene Kohlenoxyd in folgender Weise berechnen: Ist a der Gold-Gehalt der AuCl₃-Lösung, b die direkt ausgeschiedene Gold-Menge, c die im Filtrat gefällte, so hat man $x + a = b + c$ oder $x = b + c - a$.

Die Reduktion in der Goldlösung erfolgt nach 2 Reaktionen:



Man kann annehmen, daß die Goldmenge x nach der Gleichung I entsteht, weil in der Lösung kein AuCl mehr vorhanden ist, und aus der zugesetzten Goldlösung noch die Goldmenge y nach Gleichung II reduziert wird. Demnach ist der zuerst abgeschiedene Goldteil $b = x + y$ und $y = a - c$. Bezeichnet man nun die Kubikzentimeter Kohlenoxyd, welche nach Reaktion I oxydiert sind, als z_1 , und die nach Reaktion II oxydierten als z_2 , so ergibt sich:

$$\frac{z_1}{x} = \frac{22.400}{2 \cdot 197.2} \quad \text{und} \quad \frac{z_2}{y} = \frac{3 \cdot 22.400}{2 \cdot 197.2}$$

Also ist $z_1 + z_2$ die gesaunte CO-Menge in ccm, welche in der Substanz gebunden war.

$a = 0.0566$ g Au, $b = 0.0636$ g Au, $c = 0.0416$ g Au. — $a = 0.1125$ g Au, $b = 0.0436$ g Au, $c = 0.1004$ g Au.

AuCl, CO. Ber. Au:CO = 1:1. Gef. Au:CO = 1:0.963, 1:1.076.

Aus den Analysen ergibt sich somit das Verhältnis Au:Cl:CO = 1:1:1. Damit stimmt auch überein, daß man, wie oben schon erwähnt, die Verbindung außer aus Goldtrichlorid auch aus AuCl durch Einwirkung von Kohlenoxyd bekommen kann. Qualitativ ist die Gegenwart des Kohlenoxyds nicht nur an der Reaktion mit Wasser, welche zur Gold-Abscheidung führt, erkennbar, sondern auch daran, daß die Substanz ammoniakalische Silberlösung schwärzt.

Die dritte der eingangs erwähnten drei Reihen des Systems, in welchen Kohlenoxyd-Derivate auftreten, reicht also jetzt lückenlos vom Osmium über Iridium, Platin und Gold bis zum Quecksilber. In dieser Reihe waren bisher nur vom Platin und vom Quecksilber Kohlenoxyd-Derivate bekannt, bei welchen letzteren aber die von mir⁴⁾ angenommene Zugehörigkeit in die Klasse der Kohlenoxyd-Salze von anderer Seite stark bestritten wurde⁵⁾. Wie man sieht, schließt sich das Quecksilber jetzt unmittelbar an die anderen Kohlenoxyd-Derivate bildenden Metalle an, und damit dürfte ein neuer Beweis für meine Auffassung der Kohlenoxyd-Derivate des Quecksilbers erbracht sein. Zugleich bestätigt sich der Gedanke, daß zwischen den Kohlenoxyd-Verbindungen des Kupfers und des Quecksilbers eine Beziehung besteht. Wurden doch auf Grund der im Vorstehenden skizzierten Überlegungen Kohlenoxyd-Verbindungen von 6 Elementen neu aufgefunden.

398. Heinrich Wieland und Clemens Schöpf: Über den gelben Flügelfarbstoff des Citronenfalters (*Gonepteryx rhamni*).

[Vorläufige Mitteilung, aus d. chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 19. August 1925.)

Über die substantiellen Farbstoffe, die Pigmente der Schmetterlingsflügel, für die wir die Bezeichnung Lepidopterine oder allgemeiner Pterine vorschlagen, sind wir noch wenig unterrichtet. Bezüglich der darüber vorliegenden Literatur verweisen wir auf Abderhaldens Biochemisches Handlexikon und erwähnen nur, daß Hopkins¹⁾ sich vor mehr als 30 Jahren in einigen mehr orientierenden Arbeiten mit dem Gegenstand beschäftigt hat. Der von den Flügeln durch Auskochen mit heißem Wasser abgelöste Farbstoff wurde in nicht krystallisiertem Zustand gewonnen und untersucht. Nach der Analyse enthielt er 38.13% C, 3.47% H, 37.11% N. Bei der Einwirkung von konz. Salzsäure soll er zum Teil in Harnsäure übergehen, nach längerem Kochen soll sich auch Harnstoff aus ihm bilden. Damit wäre ein chemischer Zusammenhang mit dem weißen Pigment, das in den Flügelschuppen der Weißlinge sich findet, hergestellt, in dem Hopkins Harnsäure nachgewiesen zu haben glaubt. Diese Befunde, durch die die schönen Farb-

⁴⁾ B. 53, 981 [1920]. — ⁵⁾ Schöller, B. 53, 2144 [1920].

¹⁾ Chem. N. 60, 57 [1889]; Nature 40, 335 [1889], 45, 197, 581 [1891/1892].