

**498. Ludwig Hoffmann und Gerhard Krüss:
Ueber die Sulfide des Goldes.**

[I. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem durch verschiedene Untersuchungen des Einen von uns¹⁾ die Frage nach dem Atomgewicht des Goldes wohl als erledigt angesehen werden kann, hat das Studium dieses Metalles momentan desshalb besonderes Interesse, weil dieses Element ebenso wie Silber und Kupfer eine eigenthümliche Stellung im System einnimmt. Es steht mit Natrium zusammen in der ersten Gruppe des Systemes, während man es seinen Eigenschaften nach zum Mindesten mit ähnlichem Rechte in die achte Gruppe stellen könnte.

Die Eigenschaften der Goldverbindungen nähern dieses Element vielmehr den Gliedern der Platingruppe. Solche, welche das Gold, Silber, Kupfer, als Glieder der Natriumgruppe erscheinen lassen, sind bisher nur wenige bekannt. Zu ihnen ist vor Allem die Isomorphie einiger Kupfer- und Silbersalze mit denen des Natriums und Lithiums zu rechnen; vor Kurzem hat sich fernerhin durch Untersuchungen von Krüss²⁾ ergeben, dass ein Aurooxyd in der That rein darstellbar und dann gleich dem Oxyde des Natriums vollständig in Wasser löslich ist. Es sei nun im Voraus bemerkt, dass gemäss folgender Untersuchung jenes Goldsulfid, welches die dem Na_2S analoge Zusammensetzung — Au_2S besitzt — ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Constatirung derartiger Thatfachen mag vielleicht geeignet sein, die Stellung des Goldes in der ersten Gruppe des natürlichen Systemes zu befestigen. Was speciell vorliegende Mittheilung anbetrifft, so sei zunächst über die Sulfide des Goldes berichtet.

In grösseren Lehrbüchern der anorganischen Chemie sind zumeist drei Schwefelverbindungen des Goldes, das Aurosulfid — Au_2S —, das Auroaurisulfid — Au_2S_2 — und das Aurisulfid — Au_2S_3 — aufgeführt. Gmelin-Kraut³⁾ bespricht das Aurosulfid und Aurisulfid als Verbindungen, deren Existenz noch zu bezweifeln ist. Dagegen ist er nach bisherigen Arbeiten, ebenso wie Andere der Ansicht, dass ein Auroaurisulfid in der That existire. Betrachtet man jedoch die Analysen, welche durch verschiedene Autoren von dieser Verbindung

¹⁾ Gerhard Krüss: Ann. Chem. Pharm. 237, 274; 238, 30; 238, 242. Diese Berichte XIX, 2541; XX, 205; XX, 211.

²⁾ Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes. München 1886.

³⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie III, 1013.

ausgeführt wurden, so sieht man, dass die sehr schwankenden Resultate derselben durchaus noch keine sichere Stütze für die Existenz des Auroaurisulfides bieten können.

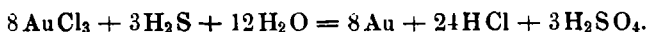
Auffällig ist es, dass die zuletzt über die Schwefelverbindungen des Goldes ausgeführte Untersuchung, welche Schrötter und Priwoznik¹⁾ im Jahre 1874 publicirten, zumeist in den Handbüchern der Chemie nicht berücksichtigt ist. Schrötter und Priwoznik kamen zu dem Schluss, dass keine der von früheren Autoren beschriebenen Schwefelverbindungen des Goldes rein darstellbar sei, eventuell existire. Deshalb wissen wir bis heute überhaupt noch nicht, ob in der That wirkliche Verbindungen zwischen Gold und Schwefel beständig sind und welche Zusammensetzung dieselben eventuell besitzen. Bevor über die Ergebnisse dieser Untersuchung berichtet sei, möge kurz erwähnt werden, wie die Reinigung der einzelnen unten analysirten Producte vorgenommen wurde.

Vor Allem galt es, den Goldsulfiden beigemengten Schwefel möglichst vollständig zu entziehen, welche Operation in der That bedeutend schwieriger auszuführen war, als die Entziehung des Schwefels aus den Sulfiden anderer Metalle. Es wurde, wie gewohnt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether, Schwefelkohlenstoff gewaschen. Nahm man jedoch diese Operation auf dem Filter vor, so ballte sich der Niederschlag stets derartig zusammen, dass er nicht genügend von Schwefelkohlenstoff durchtränkt werden konnte. Selbst wenn man auf diese Weise lange Zeit mit Schwefelkohlenstoff gewaschen hatte, so konnte stets nach anderer Methode noch freier Schwefel in der Substanz nachgewiesen werden. Ferner war es schwer, aus den zusammengeballten Massen, welche auf der Waschflüssigkeit schwammen, den Schwefelkohlenstoff durch Aether vollständig zu verdrängen. Es wurde deshalb in der Weise verfahren, dass man das Auswaschen der Niederschläge nicht auf dem Filter vornahm, sondern dieselben in Bechergläsern mit den Extractionsmitteln unter fortgesetztem Umschwenken digerirte. Hierauf liess man den Niederschlag absitzen, decantirte die Flüssigkeit, digerirte abermals und konnte so durch wiederholte Behandlung der Substanz mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, hierauf wieder mit Aether dieselbe fast vollständig frei von beigemengtem freien Schwefel erhalten. Es wurde dieser Reinigungsmethode deshalb eingehender Erwähnung gethan, weil aus den bisherigen Mittheilungen nicht hervorgeht, mit welcher Zähigkeit Goldsulfide beigemengten Schwefel zurückhalten und frühere Autoren deshalb vielleicht auch nicht besondere Sorgfalt auf die Reinigung der zu analysirenden Goldsulfide legten.

¹⁾ Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften in Wien 1874, 165.

I. Aurosulfid.

Als Berzelius ¹⁾ Schwefelwasserstoff in eine siedende Goldchloridlösung einleitete, erhielt er einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher ungefähr 7 pCt. Schwefel enthielt, und da sich für ein Au_2S ein Schwefelgehalt von 7.52 pCt. berechnet, so sprach er den Niederschlag als Goldsulfür an. Ungefähr 25 Jahre später theilt Levol ²⁾ mit, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in siedende Goldchloridlösung alles Gold reducirt wird und hierbei folgender Vorgang stattfindet:



Auch nach der Mittheilung von Schrötter und Priwoznik giebt es kein Aurosulfid.

Da die Frage seiner Existenz durch Mittheilungen der Analysen von Berzelius aufgeworfen wurde, und Levol's Untersuchungen unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen ganz das Gegentheil von den Berzelius'schen Resultaten ergeben hatten, so galt es zunächst zu entscheiden, welcher Vorgang beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in siedende Aurichloridlösung, stattfindet. Es wurde zunächst in neutrale Goldchloridlösung, welche durch Zersetzung von Thomsen's ³⁾ »sogenanntem« Golddoppelchlorid mit Wasser erhalten worden war, Schwefelwasserstoff in der Siedehitze eingeleitet:

Nummer des Versuches	Angewandte Concentration der Aurichloridlösung (ausgedrückt in Grammen AuCl_3 in einem Liter)	Gefundene Procente Schwefel	Für Au_2S berechnete Procente Schwefel
I.	4.1710	2.19	7.52
II.	3.6783	2.44	
III.	3.6783	5.39	
IV.	3.6783	2.25	
V.	3.6783	2.39	
VI.	2.0855	8.62	

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass selbst bei Anwendung gleicher Concentration und scheinbar gleichen Versuchsbedingungen, wie sie bei den Versuchen II.—V. herrschten, wechselnde Resultate erhalten wurden. Allerdings gab Versuch VI, bei dem eine bedeutend geringere Concentration zur Anwendung kam, eine Substanz

¹⁾ Gmelin-Kraut: Handbuch der Chemie III, 1013.

²⁾ Annal. Chim. Phys. [3] 30, 356. — Jahresbericht 1850, 333.

³⁾ Journ. f. pract. Chemie 1876, 337.

mit annähernd dem für Au_2S berechneten Procentgehalt an Schwefel; jedoch auch auf diese Weise konnten nur Producte von wechselnder Zusammensetzung erhalten werden.

Es wurde nun versucht, Schwefelwasserstoff in siedende salzsaure Goldchloridlösung einzuleiten:

Nummer des Versuches	Angewandte Concentration der Aurichloridlösung (ausgedrückt in Grammen AuCl_3 in einem Liter)	Gefundene Procente Schwefel	Für Au_2S berechnete Procente Schwefel
I.	4.1710	2.21	7.52
II.	3.6783	12.6	
III.	3.6783	12.28	
IV.	1.6267	4.61	

Also auch aus saurer Lösung konnte unter keinen Umständen ein Körper von constanter Zusammensetzung gewonnen werden. Alle Producte zeigten jedoch einen Gehalt an Schwefel, was um so auffälliger war, als Levöl sagt, dass Goldchloridlösung in der Siedehitze durch Schwefelwasserstoff zu metallischem Gold reducirt wird. Obige Resultate konnten nur dadurch Erklärung finden, dass die Flüssigkeit beim Einleiten von Schwefelwasserstoff an der Stelle, wo sich der Niederschlag erzeugt, etwas durch das einströmende Gas abgekühlt wird und so in wechselnden Mengen neben Gold das später zu beschreibende Auroaurisulfid gebildet wird. Deshalb wurde folgender Versuch angestellt. In eine im lebhaftesten Sieden befindliche Aurichloridlösung liess man aus einem Tropftrichter gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser eintropfen. Hierbei wurde in der That alles Goldchlorid zu metallischem Gold reducirt; der erhaltene Niederschlag enthielt keine Spur von Schwefel. Gegen Levöl's Angaben ist deshalb kein Einwand zu machen und die Resultate von Berzelius lassen sich nur in der Weise erklären, dass, wie oben angegeben, dem Gold noch Auroaurisulfid beigemischt war und Berzelius zufällig gerade ein Gemenge erhielt, welches der Zusammensetzung des Au_2S entsprach. Hieraus ist auch ersichtlich, dass Schrötter und Priwoznik bei der Darstellung des vermeintlichen Aurosulfides nach Berzelius' Methode Producte von wechselnder Zusammensetzung erhielten.

Da auf obigem Wege alle Versuche fehlschlagen, ein Aurosulfid durch Reduction einer Auriverbindung mittels Schwefelwasserstoff zu erhalten, so sollte jetzt versucht werden, ob man nicht zu einem Auro-

sulfid gelangen könnte, wenn man direct eine reine Auroverbindung als Ausgangsmaterial wählte.

Von allen beschriebenen Auroverbindungen erscheint das Aurocyanid die beständigste zu sein, und es konnte in der That durch geeignete Behandlung desselben ein Aurosulfid erhalten werden.

Nach der Methode von Himly¹⁾ wurde Aurichloridlösung mit Cyankalium versetzt, bis die Flüssigkeit vollständig farblos war, die Lösung des entstandenen Kaliumaurocyanids auf dem Wasserbade sehr concentrirt, hierauf verdünnte Salzsäure hinzugefügt und wiederum etwas eingedampft. Das hierbei sich ausscheidende gelbe Aurocyanid wurde nach völligem Auswaschen mit heissem Wasser gerade mit soviel Cyankalium versetzt, dass eben vollständige Lösung eintrat und in Letztere bis zur vollständigen Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit war klar geblieben; als man jedoch Salzsäure im Ueberschuss hinzufügte und erwärmte, färbte sie sich zunächst braun. Erhitzte man nun die Flüssigkeit zum Kochen, so schied sich aus derselben ein schwerer Niederschlag aus, welcher sich schnell absetzte. Derselbe wurde filtrirt, mit Salzsäure haltendem Wasser gewaschen, hierauf mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Aether behandelt. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung mehrerer bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Producte, nachdem man Letztere ohne vorheriges Trocknen oxydirt und hierauf das Verhältniss ihres Gehaltes an Gold zum Schwefel ermittelt hatte:

	I.	II.	III.
Gewogene Gramm Gold	0.28169	1.32426	0.76493
Gewogene Gramm Baryumsulfat . .	0.18003	0.83026	0.49175
Berechnete Gramm Schwefel	0.02475	0.11412	0.06759
Gefundene Procente Gold	91.92	92.07	91.88
Berechnete Procente Gold		92.48	
Gefundene Procente Schwefel	8.08	7.93	8.12
Berechnete Procente Schwefel		7.52	

Hieraus geht hervor, dass in der That ein Aurosulfid von constanter Zusammensetzung dargestellt werden kann. Es zeigte sich jedoch, dass diesem Sulfide die letzten Reste des beigemengten Schwefels nur ausserordentlich schwierig, selbst nach längerer Be-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 42, 157.

handlung mit Schwefelkohlenstoff entzogen werden können, weshalb die gefundenen Procentzahlen für Schwefel zumeist um einige Zehntel zu hoch ausfielen.

Es wurde nun nochmals versucht, möglichst reines Aurosulfid zu erhalten, um dasselbe im trockenen Zustande zur Analyse zu bringen. Das erhaltene Product wurde über Phosphorpentoxyd gelegt und liegen gelassen, bis Gewichtsconstanz eintrat. Durch einen Vorversuch zeigte es sich, dass die Substanz, trotzdem dass Phosphorpentoxyd kein Wasser mehr zu entziehen vermochte, noch eine geringe Menge Feuchtigkeit enthielt. Deshalb wurde durch Erhitzen mit Bleichromat eine Wasserbestimmung ausgeführt, welche einen Gehalt von 1.49 pCt. Wasser im Aurosulfid ergab. Zu gleicher Zeit wurden noch zwei Analysen der sorgfältig gereinigten Substanz vorgenommen, bei welchen bei der einen die trockene Substanz in einen Tiegel eingewogen und hierauf geglüht wurde. Es ergab sich dann aus dem Gewichtsverlust, welcher dem Gehalt des Aurosulfides an Wasser und Schwefel entsprach, der Gehalt des Sulfides an Schwefel, indem man zugleich den oben bei der Verbrennung gefundenen Wassergehalt berücksichtigte. Bei der anderen Analyse wurden Gold als solches, Schwefel als Baryumsulfat gewogen, nachdem das Sulfid zuvor oxydirt worden war. So wurden als Mittelwerthe zweier Analysen folgende Procentzahlen für Gold und Schwefel im Aurosulfid gefunden:

	Gefundene Procente	Berechnete Procente
Gold.	92.31	92.48
Schwefel	7.69	7.52

Auch diese Analysen lassen keinen Zweifel an der Existenz des Goldsulfürs.

Das Aurosulfid ist im trockenen Zustande braunschwarz, feucht jedoch besitzt es stahlgraue Farbe; auf Porcellan giebt es einen schwarzen Strich. Im frisch gefällten Zustand ist es sehr leicht zu einer braunen Flüssigkeit löslich. Wäscht man deshalb das durch Salzsäure aus einer Schwefelwasserstoff haltenden Kaliumaurocyanidlösung gefällte Aurosulfid nicht mit salzsäurehaltigem Wasser, sondern mit gewöhnlichem Wasser aus, so geht dasselbe schnell durch das Filter, sowie die Säure so ziemlich verdrängt ist. Das Aurosulfid besitzt nur im frisch gefällten Zustande die Eigenschaft sich im Wasser zu lösen, welche braune Flüssigkeit im durchscheinenden Lichte vollständig klar erscheint und keine kleine Partikelchen aufgeschlämmt enthält. Fügt man Salzsäure hinzu, so fällt gemäss der

Darstellungsweise des Sulfides Aurosulfid wieder aus. Ebenso ist man im Stande, dieses Sulfid aus seinen Lösungen durch Chlorkalium, Chlornatrium und andere Salze auszufällen. Wie schon oben in der Einleitung darauf hingewiesen wurde, ist die Löslichkeit des Au_2S in Wasser wohl eine Thatsache, welche geeignet sein mag, die Zugehörigkeit des Goldes zur Natriumgruppe zu befestigen. Die Oxyde und Sulfide des Kupfers und Silbers von der Verbindungsform R_2S zeigen bekanntlich nicht derartige Löslichkeit in Wasser, sondern es sind nur das Aureoxyd¹⁾ und Aurosulfid gleich den Natriumverbindungen in Wasser löslich. Dieses bestätigt die Behauptung Mendelejeff's, dass das erste und letzte Glied einer Gruppe des Systems unter einander mehr Aehnlichkeit in Bezug auf die Eigenschaften ihrer Verbindungen besitzen, als das erste und letzte Glied mit den Elementen der mittleren Reihen.

Ist das Aurosulfid einmal über Phosphorpentoxyd getrocknet, so löst sich dasselbe nicht mehr in Wasser, sondern lässt sich nur in höchst feiner Vertheilung suspendiren, so dass die Flüssigkeit Fluorescenzerscheinungen aufweist und in auffallendem Lichte hellgraubraun, in durchfallendem Lichte blau erscheint.

Das Aurosulfid wird weder durch Kochen mit verdünnter, noch concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure angegriffen. Es ist leicht oxydirbar durch Königswasser, Salzsäure und chloresäures Kalium und andere Oxydationsmittel. Bromwasser löst Aurosulfid allmählich unter Bildung von AuBr_3 und H_2SO_4 auf.

Monosulfide der Alkalien lösen das Goldsulfür nur langsam und in geringem Maasse, während Bi- und Polysulfide mit Leichtigkeit vollständige Lösung bewirken. Bedient man sich keines Ueberschusses von Polysulfid, so erhält man Lösungen von Sulfosalzen, welche grüne Farbe besitzen; bei Ueberschuss des Lösungsmittels erhält man solche von gelber Farbe. Doppelsalze des Aurosulfids von constanter Zusammensetzung konnten noch nicht erhalten werden.

Kalilauge greift das Aurosulfid selbst beim Kochen nicht an. Es unterscheidet sich hierdurch dieses niedere Sulfid von dem später zu beschreibenden Auroaurisulfid, welch' Letzteres beim Kochen mit Kalilauge in Gold, Goldsulfid-Schwefelkalium und Goldoxydkalium zerlegt wird.

In Cyankaliumlösung löst sich das Aurosulfid leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf. Hierdurch ist der Weg gegeben, aus dem Sulfide den Schwefel, dessen letzte Mengen durch Schwefelkohlenstoff schwer entzogen werden können, vollständig zu entfernen. Behandelt man schwefelhaltiges Aurosulfid mit Cyankalium bei gelinder Wärme, so geht die Auroverbindung in Lösung, während Schwefel ungelöst

¹⁾ loc. cit.

zurückbleibt. Man filtrirt und fällt durch Kochen der Cyankaliumlösung des Aurosulfids mit Salzsäure das Sulfid in reinem Zustande aus; eventuell kann man diesen Reinigungsprocess wiederholen.

Erhitzt man das gereinigte Aurosulfid im Röhrchen, so wird der Schwefel theilweise zu schwefliger Säure oxydirt, zum Theil destillirt derselbe zusammen mit dem geringen Wassergehalt des Sulfides in den kälteren Theil des Rohres. Schon bei niedriger Temperatur verliert die Substanz ihren Schwefel und man kann dieselbe durch längeres Erhitzen auf 240° in Gold verwandeln. Demgemäss entzündet sich das Aurosulfid schon bei gelinder Temperatur im Sauerstoffstrom und zerfällt momentan in Gold und schweflige Säure. Im Wasserstoffstrom wird es unter geringer Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Gold reducirt, während selbst bei vorsichtigem Erhitzen ein grosser Theil des Schwefels als solcher heraussublimirt; es zeigt sich auch hier wieder, dass die Affinität des Schwefels zum Gold eine sehr schwache ist.

Im wasserfreien Salzsäurestrom erhitzt, sublimirte der Schwefel vollständig aus dem Aurosulfid heraus, ohne dass die geringste Bildung von Schwefelwasserstoff bemerkt wurde.

499. Peter Klason: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff und von Schwefel auf Kohlenchlorid¹⁾.

(Eingegangen am 1. August).

Es ist bekannt, dass bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelkohlenstoff wenig von Chlor angegriffen wird. Bei Anwesenheit von Chlorüberträgern wie Jod, Antimon- und Molybdänchlorid und wohl mancher anderer Verbindungen greift Chlor auch bei gewöhnlicher Temperatur den Schwefelkohlenstoff momentan an, so dass bei genügender Menge von Chlor die Verbindung schliesslich vollständig in Kohlenchlorid übergeführt wird. Wird aber die Zufuhr von Chlor abgebrochen, noch bevor dieser Punkt eingetreten ist, so finden sich auch in dem Reactionsproduct intermediäre Verbindungen, sogenannte Kohlen-schwefelchloride. In grösster Menge treten solche Zwischenproducte auf bei Anwendung von Jod. Solche sind wohl nicht ganz ausge-

¹⁾ Uebersetzung einer im Jahre 1885 in schwedischer Sprache erschienenen Abhandlung: Oefver Chlors inverkan på Kolsvafä och öfver Thiophosgen: Acta Univ. Lundensis tom XXI.