

I. 0.2181 g verbrannte lieferten 0.491 g Kohlensäure und 0.0768 g Wasser.
 II. 0.2454 g » » 0.5529 g » und 0.0842 g Wasser.

Daraus berechnen sich:

I. 61.39 pCt. Kohlenstoff und 3.91 pCt. Wasserstoff und II. 61.44 pCt. Kohlenstoff und 3.81 pCt. Wasserstoff, während die Formel 61.32 pCt. Kohlenstoff und 3.64 pCt. Wasserstoff verlangt.

Wir sind mit der weiteren Untersuchung der Säure beschäftigt. Zugleich sei bemerkt, dass in unserem Laboratorium Versuche im Gange sind, um auf dieselbe Weise auch die Dicarbonsäuren der isomeren Diphenole darzustellen.

Dresden, im September.

Organ. chem. Laboratorium des Polytechnikums.

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

[II. Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem machten wir Mittheilung über die Darstellung und Eigenschaften eines Goldsulfurs von der Zusammensetzung Au_2S und möchten im Folgenden über die Resultate einer Untersuchung des Auroaurisulfides, sowie über die des Berzelius'schen Aurisulfides berichten.

II. Auroaurisulfid.

Oberkampf¹⁾ stellte durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aurichloridlösung als Erster eine Schwefelverbindung des Goldes dar, welche er Goldsulfursulfid benannte, da die Analyse derselben Werthe ergab, welche ungefähr mit den für die Formel Au_2S_2 berechneten Zahlen übereinstimmten. Auch Levol²⁾ und Fellenberg³⁾ analysirten das Oberkampf'sche Auroaurisulfid, fanden jedoch hierbei Werthe von 80.4, 85.4 oder 81.5 pCt. Gold, während die Formel Au_2S_2 86.1 pCt. Gold verlangt. Ein Sulfid von der Zusammensetzung Au_2S_3 würde einen Goldgehalt von 80.4 beanspruchen.

¹⁾ Annal. Chim. Phys. 80, 140.

²⁾ Annal. Chim. Phys. [3], 30, 356; Jahresber. 1850, 333.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 50, 71.

Durch die schwankenden Resultate dieser Untersuchungen konnten also bis jetzt durchaus noch nicht zwingende Beweise für die wirkliche Existenz eines Goldsulfürsulfides geliefert werden. Nach obigen Analysen ist man gerade so gut zu der Annahme berechtigt, dass Oberkampf's Goldsulfürsulfid vielleicht ein Gemisch wechselnder Zusammensetzung von Aurosulfid mit einem eventuellen Aurisulfid sei. Schliesslich geht aus den zuletzt über Schwefelverbindungen des Goldes von Schrötter und Priwoznik¹⁾ ausgeführten Untersuchungen hervor, dass es auch diesen Autoren nicht möglich war, ein Auroaurisulfid von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Dieses gelingt jedoch in der That, wenn man in folgender Weise verfährt.

Neutrale Aurichloridlösung wurde in der Kälte durch Schwefelwasserstoff gefällt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos war, das entstandene Schwefelgold hierauf abfiltrirt und mit Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-reaction. Den Niederschlag behandelte man dann mit absolutem Alkohol, wasserfreiem Aether, sowie mit Schwefelkohlenstoff und verdrängte letzteren wiederum durch Aether. Das Auswaschen darf nicht auf dem Filter, sondern muss durch das früher beschriebene Aufschlämmen geschehen, denn nur auf diese Weise lässt sich bei-gemengter Schwefel ziemlich vollständig aus dem gefällten Sulfide entfernen. Dieses ist wahrscheinlich auch der Grund, weshalb Oberkampf, Levol und Andere mehr Schwefel im Goldsulfid fanden als der Formel Au_2S_3 entspricht.

Es wurden zwei getrennte Versuche angestellt, bei denen ausser der Zusammensetzung des entstandenen Niederschlages auch die Menge der bei der Reaction gebildeten Schwefelsäure ermittelt wurde:

Versuch I.

Das Filtrat des Goldsulfids lieferte mit Chlorbaryum gefällt 0.1871 g Baryumsulfat. Das Sulfid selbst ergab 1.2821 g Gold und 1.5263 g Baryumsulfat.

Versuch II.

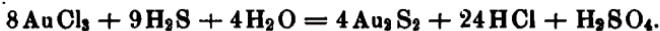
Im Filtrat des Sulfids wurden gefällt 0.2727 g schwefelsaurer Baryt; das Goldsulfid selbst lieferte 1.9310 g Gold und 2.3213 g Baryumsulfat,

In 100 Theilen Goldsulfid wurden also gefunden:

Ber. für Au_2S_3	Gefunden	
	I.	II.
Au 86.01	85.92	85.80 pCt.
S 13.99	14.08	14.20 ,

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

Hieraus geht hervor, dass in der That ein **Auroaurisulfid** existirt. Es ist ferner ersichtlich, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Goldchloridlösung Schwefelsäure gebildet wird, was schon **Levol**, jedoch nur qualitativ constatirte. **Levol** hielt es für wahrscheinlich, dass hierbei folgender Vorgang sich vollziehe:



Obige Versuche bringen für die Richtigkeit dieser Annahme zugleich die quantitativen Belege, denn es wurden Schwefelsäuremengen in dem Filtrate gefunden, welche übereinstimmen mit den gemäss den ausgefällten Mengen von **Auroaurisulfid** nach obiger Gleichung berechneten Quantitäten Schwefelsäure:

Berechnete Gramme BaSO_4		Gefundene Gramme BaSO_4	
I.	II.	I.	II.
0.1894	0.2853	0.1871	0.2727

In beiden Fällen wurde etwas weniger Baryumsulfat gefunden, da trotz der absichtlich angewandten grossen Verdünnung der Goldchloridlösung der Schwefelwasserstoff während der Fällung des Au_2S_2 die gebildete Schwefelsäure in geringer Menge zersetzt hatte.

Da jetzt in der That reines **Auroaurisulfid** zur Verfügung stand, so wurden die Eigenschaften desselben etwas eingehender untersucht.

Auroaurisulfid besitzt im trockenen Zustande eine vollkommen schwarze Farbe und ist feucht, im auffallendem Licht ebenfalls tief schwarz. Fein vertheilte Flocken desselben lassen das Licht mit rothbrauner Farbe durch. Auf Porcellan giebt das Au_2S_2 einen schwarzen Strich. Im Röhrchen erhitzt verflüchtigt sich ein Theil des Schwefels als schweflige Säure, der übrige Schwefel destillirt als solcher in den kälteren Theil des Rohres. Eingehendere Versuche zeigten, dass zwei Gramm eines über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtsconstanz getrockneten **Auroaurisulfids** erst bei 130° vollständig ihr Wasser verloren hatten. Bei 140° schon begann Schwefel als schweflige Säure zu verdampfen; vollständig entwich derselbe erst nach längerem Erhitzen auf 250 — 270° . Diese Erhitzungsversuche wurden in der Hoffnung unternommen, dass man durch vorsichtiges Erhitzen von Au_2S_2 auf eine bestimmte Temperatur vielleicht zum **Aurosulfid** Au_2S gelangen könnte. Es erschien dieses von vornherein nicht unmöglich, da vor Kurzem **G. Krüss**¹⁾ durch vorsichtiges Erhitzen von **Aurioxyd** auf 160° zu reinem **Aurooxyd** gelangt war, welches bis auf circa 175° erhitzt werden konnte, bevor weitere Zersetzung eintrat.

Das Resultat dieser Versuche war jedoch, dass constant geringe Abnahme der Substanz eintrat und durch Erhitzen des **Auroaurisulfides**

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 296.

bei keiner Temperatur irgend eine bestimmte niedere Schwefelverbindung des Goldes erhalten werden konnte.

Was die weiteren Eigenschaften des *Auroaurisulfides* anbetrifft, so löst sich dasselbe mit Ausnahme von Königswasser in keiner Säure. Behandelt man die Substanz mit Bromwasser, so bildet sich allmählich, besonders beim Erwärmen, *Auribromid* und *Schwefelsäure*.

In Einfach-Schwefelalkalien löst es sich in der Kälte wenig, leicht jedoch beim Erwärmen mit brauner Farbe, die beim fernerem Erhitzen grüngelb wird. Die Lösung scheidet mit Salzsäure versetzt braune Flocken aus, welche nicht mehr die Farbe des Au_2S_2 besitzen, sondern durch mitgerissenen Schwefel heller gefärbt sind.

Mehrzahl-Schwefelalkalien lösen schon in der Kälte mit grüner Farbe, beim Erwärmen und Anwendung eines Ueberschusses von mehrfach Schwefelalkali entsteht jedoch eine braune Lösung, die beim Erhitzen gelb wird. Aus dieser Lösung fallen Säuren Au_2S_2 , indessen ebenfalls wieder mit bedeutend hellerer Farbe, da dem Goldsulfursulfid viel Schwefel beigemengt ist. In gelbem Schwefelammonium ist das Au_2S_2 bedeutend schwerer löslich als in den Sulfidlösungen fixer Alkalien.

Durch Kalilauge wird das *Auroaurisulfid* in der Kälte nicht angegriffen; kocht man jedoch mit concentrirter Kalilauge einige Zeit, so wird ein Theil des Sulfides zu Gold reducirt, ein anderer Theil geht in Lösung als *Golodoxydkali*, resp. als Doppelsalz von Au_2S_2 mit Schwefelkalium.

In Cyankalium löst sich das Au_2S_2 momentan, wobei zuerst Braunfärbung auftritt; die Flüssigkeit entfärbt sich jedoch schnell. Die Auflösung geht bedeutend schneller vor sich als diejenige des *Aurosulfides*.

Bei gelindem Erwärmen im Sauerstoffstrom entzündet sich das Sulfid und zerfällt momentan in Gold und schweflige Säure. Im Wasserstoffstrom erhitzt, verhält es sich wie *Aurosulfid*, nur dass die Ausscheidung des Schwefels verhältnissmässig grösser ist.

III. *Aurisulfid von Berzelius.*

Berzelius schmolz Gold mit fünffach Schwefelkalium, löste die Schmelze in Wasser und erhielt durch Zersetzung des in Lösung befindlichen Alkalisulfosalzes des Goldes mittelst Säure einen dunkelgelben Niederschlag, welcher beim Trocknen braun wurde. Da dieser ein anderes Aeussere zeigte als das Goldsulfursulfid, so sprach Berzelius ihn als Goldsulfid von der Zusammensetzung Au_2S_3 an. Analysen dieser Verbindung führt er nicht an; auch später wurden von Anderen keine Belege für die wirkliche Existenz dieses Gold-

sulfides gebracht. Mit Recht führt deshalb auch Gmelin-Kraut's¹⁾ Handbuch das Aurisulfid mit einem Fragezeichen auf. Einmal mit dem Studium der Schwefelverbindungen des Goldes beschäftigt, lag es uns nun daran, auch über die eventuelle Existenz dieses Sulfides Klarheit zu erhalten.

Das Berzelius'sche Schwefelgold wurde nach obiger Vorschrift dargestellt, mit absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen und analysirt:

	I.	II.	Für Au_2S_3 berechnet
Gold	65,6	71.5	80.38 pCt.
Schwefel	34.4	28.5	19.62 "

Trotz sorgfältigster Behandlung mit Schwefelkohlenstoff wurde immer noch bedeutend mehr Schwefel erhalten, als die Formel Au_2S_3 verlangt. Da auf diese Weise kein günstiges Resultat erhalten werden konnte, so wurden andere Wege eingeschlagen.

Oberkampf²⁾ und Yorke³⁾ erwähnen, dass durch Zusatz einer Säure zu einer Lösung von Goldsulfid-Alkali sich gelbe Flocken von Schwefelgold abscheiden. Den äusseren Eigenschaften nach scheint dieser Niederschlag mit dem Berzelius'schen Schwefelgold identisch gewesen zu sein; fernerhin war bei dieser Darstellungsmethode der Ueberschuss von Schwefel vermieden, welchen man durch Schmelzen von Gold mit Fünffach-Schwefelalkali in die Lösung des Sulfosalzes einführt.

Es wurde deshalb reines Auroaurisulfid zunächst in eine Lösung von Natriumbisulfid eingetragen und zwar etwas mehr, als das Alkalisulfid aufzulösen im Stande war. Das überschüssig zugefügte Au_2S_3 wurde abfiltrirt, das Filtrat durch Salzsäure gefällt und der Niederschlag sofort durch Decantation mit Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether ausgewaschen. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des erhaltenen Productes:

	I.	II.	III.	Für Au_2S_3 berechnet
Gold	70.16	78.27	76.05	80.38 pCt.
Schwefel	24.84	21.73	23.95	19.62 "

Es war schon ein bedeutend günstigeres Resultat erhalten worden und sollte nun versucht werden, unter Anwendung von Einfach-Schwefelalkali vielleicht ein Product von noch geringerem Schwefelgehalt darzustellen.

Natriummonosulfidlösung wurde in der Wärme mit Auroaurisulfid so lange versetzt, bis nicht mehr Lösung eintrat, abfiltrirt, und

¹⁾ Gmelin-Kraut III, 1013.

²⁾ Ann. Chim. Phys. 80, 140.

³⁾ Chem. Soc. Au. J. I., 236; J. B. 1874 und 1848, 452.

die Lösung des Goldsulfosalzes durch Salzsäure zersetzt. Nach gewohnter Reinigung des Sulfides ergab die Analyse desselben folgende Resultate. In 100 Theilen wurden gefunden:

	I.	II.	Für Au_2S_3 berechnet
Gold	84.55	84.44	80.38 pCt.
Schwefel	15.45	15.56	19.62 »

Es geht hieraus hervor, dass aus Lösungen von Goldsulfosalzen, die auf verschiedene Weise erhalten worden waren, durch Säuren nur Producte von der wechselndsten Zusammensetzung, jedoch nie ein Aurisulfid erhalten werden können.

Nur noch ein Weg schien zur Gewinnung von Aurisulfid offen zu bleiben. Dieser war: Aus einer Lösung von Goldoxydium durch Sättigen derselben mit Schwefelwasserstoff event. ein vollständig normales Natriumsulfoaurat darzustellen, in dessen Lösung sich dann kein Ueberschuss von Schwefelalkali befinden konnte. Eine derartige Auflösung wurde nun unter Erwärmung durch Säuren zersetzt und es schied sich ein Niederschlag von dunkelgelber bis dunkelbrauner Farbe aus. Derselbe wurde sorgfältig gereinigt mit Schwefelkohlenstoff und ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für Au_2S_3	für Au_2S_2
Gold . .	85.40	85.75	80.83	86.00 pCt.
Schwefel .	14.60	14.25	19.62	14.00 »

Somit wurde auf diesem Wege wiederum kein Aurisulfid, sondern anstatt dessen ein Au_2S_2 erhalten, dem noch einige Zehntelprocente Schwefel beigemengt waren.

Alle mitgetheilten Versuche zur Darstellung eines event. Aurisulfides machen es durch ihre wechselnden Resultate schon ausserordentlich wahrscheinlich, dass die für Aurisulfid gehaltenen Körper in der That nichts anderes als Gemenge von Auroaurisulfid und Schwefel sind; die Farbe des Auroaurisulfides erscheint eben durch beigemengten Schwefel heller. Es war schon auffällig, dass bei sehr langer Behandlung des Berzelius'schen Aurisulfides mit Schwefelkohlenstoff dieses sich dunkler färbte. Da ferner bei der obigen Untersuchung des Auroaurisulfides die Erfahrung gemacht wurde, dass freier Schwefel, welcher Au_2S_2 verunreinigt, aus demselben durch Schwefelkohlenstoff nur ausserordentlich schwer extrahirt werden kann, so erschien der hohe, wechselnde Schwefelgehalt der bisher als Aurisulfid angesprochenen Producte nicht als besonders auffällig, umso mehr, als sie durch Ausfällung aus Lösungen gewonnen worden waren, die zumeist Polysulfide enthielten.

Was die qualitativen Eigenschaften des Berzelius'schen Goldsulfides anbetrifft, so löst es sich in einfach Schwefelalkalien anfangs

mit grüner Farbe; beim Erwärmen wird die Flüssigkeit gelb. Es verhält sich diese Substanz gegen Einfachschwefelalkalien also gerade so wie Auroaurisulfid gegen Alkalipolysulfide. Auch dieses deutet darauf hin, dass dieser Körper ein Gemisch von Au_2S_2 und Schwefel ist; letzterer löst sich in Alkalimonosulfid, bildet Polysulfid und wirkt dann in obiger Weise auf Auroaurisulfid ein.

Wie oben erwähnt, löst sich das Goldsulfürsulfid sehr leicht in Cyankalium auf. Diese Eigenschaft giebt schliesslich das beste Mittel an die Hand, das Berzelius'sche Goldsulfid als ein Gemisch von Au_2S_2 und Schwefel erkennen zu lassen. Behandelt man den braun-gefärbten Niederschlag bei gelinder Wärme mit Cyankalium, so geht der grösste Theil desselben in Lösung und es bleibt in höchst feiner Vertheilung fast weiss eine nicht unbeträchtliche Menge von Schwefel zurück.

Aus obigen qualitativen wie quantitativen Versuchen geht wohl zur Genüge hervor, dass wir das Berzelius'sche Goldsulfid nicht als ein drittes Sulfid des Goldes zu betrachten haben, sondern als ein Gemenge von Auroaurisulfid mit Schwefel. Ein Au_2S_3 ist demnach bis jetzt nicht bekannt. Nach obiger Untersuchung ist man jedoch im Stande, ein Aurosulfid, sowie ein Auroaurisulfid rein darzustellen. Dass ein Aurisulfid bis jetzt auf keine Weise erhalten werden konnte, zeugt für die leichte Reducirbarkeit der Goldverbindungen durch Schwefelwasserstoff, sowie für die geringe Begierde des Goldes, sich mit Schwefel zu verbinden.

563. Heinrich Kiliani: Ueber das Doppelacton der Metazuckersäure.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Oxydation des Arabinosecarbonsäurelactons durch verdünnte Salpetersäure entsteht, wie ich früher mittheilte¹⁾, in sehr grosser Menge ein neutral reagirender Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, welcher 2 Aequivalente Metalloxyd zu binden vermag und bei möglichst weit getriebener Reduction wenigstens theilweise in Adipinsäure übergeht, weshalb ich denselben als Doppel-

¹⁾ Diese Berichte XX, 341.