

356. E. A. Schneider: Ueber die colloidalen Sulfide des Goldes.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Das Verdienst, die Schwefelungsstufen des Goldes endgültig festgestellt zu haben, gebührt L. Hoffmann und G. Krüss.¹⁾ Diese Forscher haben auf Grund ausführlicher Versuche constatirt, dass das Gold sich mit Schwefel nur zu Aurosulfid Au_2S und zu Auroaurisulfid Au_2S_2 verbindet, nicht aber zu Aurisulfid Au_2S_3 . Ganz neuerdings haben Antony und Lucchesi²⁾ jedoch angegeben, dass es ihnen gelungen sei, Aurisulfid durch Ueberleiten von trockenem Schwefelwasserstoff über Lithiumaurochlorid darzustellen.

Gelegentlich des Studiums der beiden von Krüss rein dargestellten Sulfide ist mir die Neigung derselben, colloidale Lösungen zu bilden, aufgefallen. In der Literatur existiren wohl einige Andeutungen, doch keine ausführliche Besprechung dieses Verhaltens. Bei dem Interesse, welches der merkwürdige Vertheilungszustand der Materie, den wir den colloidalen nennen, verdient, habe ich es für angemessen erachtet, einige diesbezügliche Beobachtungen der Gesellschaft mitzutheilen.

Colloïdales Aurosulfid.

Hoffmann und Krüss geben an, dass frisch gefälltes Aurosulfid sich in Wasser zu einer braunen, klaren Flüssigkeit löst, ohne jedoch die colloïdale Natur derselben zu betonen. Obgleich einige der von Hoffmann und Krüss angegebenen Eigenschaften dieser Lösung, z. B. Coagulation durch Salzsäure und durch neutrale Salze (Chlornatrium, Chlorkalium) auf ihren colloïdalen Charakter unzweifelhaft hindeuten, habe ich dennoch einen Versuch angestellt, um einen directen Beweis dafür zu liefern. Die braune, klare Flüssigkeit wurde in einen Dialysator gegeben. Nach Ablauf mehrerer Tage enthielt das Wasser im äusseren Gefässe keine Spur einer Goldverbindung. Mithin ist die Aurosulfidlösung colloïdal und ein Vergleich mit Natriumsulfid, wie Hoffmann und Krüss es thun, um die Stellung des Goldes im periodischen System zu charakterisiren, ist nicht zulässig, zumal da bekanntlich die Sulfide aller Schwermetalle in colloïdale Lösungen übergehen können, wie Spring und Boeck³⁾ und später Winssinger⁴⁾ es gezeigt haben. Um colloïdales Aurosulfid in grösserer Menge darzustellen, verfährt man im Wesentlichen

¹⁾ Diese Berichte XX, 2369 und 2704.

²⁾ Gazzetta chimica italiana 20, 601—607.

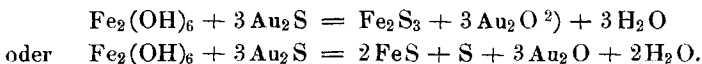
³⁾ Bull. de la société chimique 48, 165.

⁴⁾ Bull. de la société chimique 49, 452.

nach der Vorschrift von Hoffmann und Krüss mit folgender Abänderung: Man geht vom Kaliumaurocyanid aus, scheidet daraus das Aurocyanid durch Salzsäure ab, löst dann dasselbe in möglichst wenig Cyankalium auf und leitet in die so entstandene Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Nun fügt man Salzsäure hinzu und erwärmt vorsichtig, bis sich eine starke braune Trübung, aber noch kein eigentlicher schwerer Niederschlag zeigt. Diese trübe Lösung wird nun erschöpfend dialysirt. Im Dialysator hinterbleibt eine tiefbraune colloïdale Lösung von Aurosulfid, die sich durch Decantiren und Filtriren vom Aurosulfid trennen lässt, welches sich in beträchtlicher Menge ausscheidet.

Die stärkste Lösung, die auf diese Weise erhalten werden konnte, enthielt 1.740 g Aurosulfid im Liter. Es wurde versucht, diese Lösung im Vacuum auf die Hälfte zu concentriren. Hierbei fand jedoch eine, wenn auch nicht bedeutende, Abscheidung von Aurosulfid statt.

Erhitzt man die Aurosulfidlösung auf 200—230^o, so scheidet sich Gold aus unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure. Lässt man sie gefrieren, so scheidet sich beim Aufthauen das Goldsulfür aus. Dasselbe Verhalten ist bei vielen anderen colloïdalen Lösungen beobachtet worden.¹⁾ Es erschien nun von Interesse, zu constatiren, ob colloïdales Aurosulfid zu Wechselersetzungen befähigt ist, ähnlich dem Schwefelwasserstoff und den löslichen Schwefelverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden, namentlich ob es in Wechselersetzung mit einer anderen colloïdalen Lösung treten kann, z. B. mit Eisenoxydhydrat im Sinne der Gleichungen:



Schon vor längerer Zeit hat Wright³⁾ die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenoxydhydrat studirt. Ich habe nun gefunden, dass colloïdales Eisenoxydhydrat sich in derselben Weise zu Schwefelwasserstoff verhält. Leitet man in eine Lösung von colloïdalem Eisenoxydhydrat Schwefelwasserstoff⁴⁾, so scheidet sich augenblicklich,

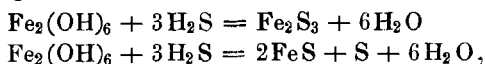
1) Ueber das Gefrieren einiger Colloïdlösungen, von N. Ljubawin, Journ. russ. Ges. 397—407, 1889, Ref.; Zeitschrift f. phys. Chem. IV, 486.

2) Das lösliche Aurooxyd ist von Krüss Ann. Chem. Pharm. 237, 283 beschrieben worden.

3) Journ. chem. soc. 43 (1883), 156.

4) Ich habe beobachtet, dass colloïdale Eisenoxydhydratlösungen auf etwa 200^o erhitzt eine hell ziegelrothe Farbe annehmen. Ueberlässt man eine derartig modificirte Eisenoxydhydratlösung der Ruhe, so sedimentirt sehr allmählig ein ziegelrothes Pulver. Leitet man in eine derartige Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein, so erfolgt bei Zimmertemperatur auch nach längerem Einleiten keine Reaction. Erwärmt man jedoch die Flüssigkeit, während man Schwefel-

schon in der Kälte Schwefeleisen ab. Die Reaction verläuft hierbei wahrscheinlich gleichzeitig im Sinne der folgenden Gleichungen:



wie es Wright für das gewöhnliche Eisenoxydhydrat gezeigt hat.

Vermengt man die colloidalen Eisenoxydhydrat- und Auroarsulfidlösungen, so findet weder in der Kälte noch in der Wärme eine Reaction statt. Dieser Umstand spricht zu Gunsten der Hypothese¹⁾, dass in den colloidalen Lösungen ausserordentlich kleine Theilchen einer festen Substanz in Suspension gehalten werden, denn feste Substanz reagirt nicht mit fester Substanz, es sei denn unter sehr hohem Druck.

Colloïdales Auroaurisulfid.

Sehr schwache Lösungen von colloïdalem Auroaurisulfid hat schon Winssinger²⁾ in Händen gehabt, wie aus der Darstellung hervorgeht (lang anhaltendes Auswaschen von Auroaurisulfid mit Schwefelwasserstoffhaltigem Wasser), auf welche ich später zurückkommen werde.

Leicht und in grosser Menge kann man verhältnissmässig concentrirte Lösungen von Auroaurisulfid erhalten, wenn man frisch gefälltes Auroaurisulfid mit Cyankalium- oder Kaliumpolysulfidlaugen kocht, bis etwa die Hälfte des Sulfids in Lösung gegangen ist. Man spült nun das im Rückstand verbliebene Sulfid in einen Dialysator und erneuert häufig das Wasser im äussern Gefässe. Nach Entfernung aller Krystalloïde hinterbleibt im Dialysator eine dunkelbraune Flüssig-

wasserstoff einleitet, so färbt sie sich allmählig schwarz. Die Erklärung des Vorganges scheint mir in Folgendem zu liegen. In der Lösung des gewöhnlichen colloidalen Eisenoxydhydrates sind die in Suspension befindlichen Molekülcomplexe so klein, dass der Zustand der wahren Lösung beinahe erreicht ist. Die Einwirkung des Gases kann darum leicht stattfinden. Erhitzt man nun die colloïdale Eisenoxydhydratlösung unter Druck, so ballen sich die Molekülcomplexe zu grösseren Aggregaten zusammen, welche naturgemäss weniger reactionsfähig sind, so dass Wärme zugeführt werden muss, um die Reaction einzuleiten. Hier sei noch bemerkt, dass ich bei allen Versuchen, welche die Behandlung einer colloidalen Lösung unter Druck bei höherer Temperatur erheischen, Platin- oder Silberröhren anwandte, die in einem absolut schliessenden Stahlrohre erhitzt wurden. Glasröhren kann man für derartige Versuche nicht verwenden, da dieselben bekanntlich sehr leicht von Wasser unter Druck aufgelöst werden. Die alkalischen Lösungsproducte würden in den meisten Fällen die colloidalen Flüssigkeiten coaguliren.

¹⁾ Carl Barus und E. A. Schneider: Ueber die Natur der colloidalen Lösungen. Eingesandt an die Zeitschrift für physikalische Chemie.

²⁾ loc. cit.

keit nebst festem Auroaurisulfid, von welchem dieselbe leicht durch Decantiren und Filtriren getrennt werden kann.

Die Ausbeute an colloïdaler Lösung ist gleich gut sowohl bei Anwendung von Cyankalium als auch von Kaliumpolysulfid. Doch scheint es in dem letzteren Falle schwieriger zu sein, die Krystalloïde vollkommen auch durch lang anhaltende Dialyse zu entfernen.

Die colloïdalen Auroaurisulfidlösungen sind vollkommen klar sowohl im durchfallenden als auch im auffallenden Lichte (das letztere ist bekanntlich bei colloïdalen Lösungen nicht stets der Fall).

Beim Gefrieren und darauf folgenden Aufthauen verhalten sich die Auroaurisulfidlösungen ebenso wie die Aurosulfidlösungen und die meisten ändern colloïdalen Lösungen. Auf 240° in geschlossenem Rohre erhitzt, zersetzen sie sich noch nicht.

Die stärksten Lösungen, die ich nach dem oben beschriebenen Verfahren darstellen konnte, enthielten 0.8 g Auroaurisulfid im Liter. Ihre Farbe ist tief braun und in Schichten schon von 2 cm Dicke sind sie nahezu opak.

Um mich zu überzeugen, ob keine Veränderung mit dem Auroaurisulfide während des Lösungsvorganges stattgefunden hatte, wurde eine derartige Flüssigkeit durch Erwärmen mit Salzsäure coagulirt.

Das ausgefällte Sulfid war röthlich braun im feuchten, schwarz im trocknen Zustande. Die Analyse desselben ergab Zahlen, die gut auf die Formel Au_2S_2 stimmten.

Auch colloïdale Aurosulfidlösungen können durch Behandlung von Aurosulfid mit Kaliumpolysulfid erhalten werden, doch ist die Ausbeute eine viel geringere als beim Auroaurisulfid.

Die Entstehung colloïdaler Lösungen beim Auswaschen eines Niederschlages, der vorher mit einer zu dessen vollkommener Auflösung ungenügenden Menge einer andern Verbindung behandelt wurde, ist schon mehrfach früher beobachtet worden. Wright¹⁾ erwähnt, dass Schwefeleisen in den colloïdalen Zustand übergeht, wenn dasselbe, frisch gefällt, mit Cyankaliumlösung gekocht wird, so dass ein Theil in Lösung geht. Wäscht man nun das rückständige Schwefeleisen mit Wasser, so geht es aufs Leichteste durch das Filter und bildet eine colloïdale Flüssigkeit. Ich habe diese Angabe durch einen Versuch geprüft und kann sie vollauf bestätigen.

Ohne von Wright's Beobachtung Kenntniss besessen zu haben, fand ich²⁾ vor einigen Jahren, dass beim Digeriren von Eisenoxydhydrat mit Aluminiumchloridlösung das erstere in Lösung geht.

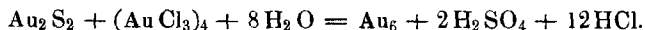
¹⁾ Journ. chem. soc. 43 (1883), 163.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 374.

Hat man einen Ueberschuss von Eisenoxydhydrat angewandt, der sich nicht weiter löst, und wäscht man nun dasselbe anhaltend auf dem Filter mit destillirtem Wasser, bis alle Salze entfernt sind, so geht es in eine colloïdale Lösung über, die in ihren Eigenschaften mit denen der gewöhnlichen colloïdalen Eisenoxydhydratlösungen die grösste Aehnlichkeit zeigt.

Für diese Vorgänge kann folgende Erklärung gegeben werden. Wirkt eine Flüssigkeit lösend auf einen fein vertheilten Niederschlag ein, so geschieht dieses, indem in der ganzen Masse desselben einzelne Moleküle in Lösung gehen. Die grösseren Molekülaggregate werden dadurch gelockert und in kleinere Complexe disaggregirt. Die Molekülaggregate können in gewissen Fällen so klein werden, dass sie in permanenter Suspension in der Flüssigkeit bleiben und eine sogenannte »colloïdale Lösung« bilden. Betont sei hier, dass dieses Verhalten nur in gewissen Fällen und mit gewissen Substanzen eintritt. Behandelt man z. B. Schwefelsilber ganz in derselben Weise wie Schwefeleisen oder Auroaurisulfid mit Cyankalium u. s. w., so entsteht keine Spur einer colloïdalen Lösung.

Noch ein Versuch, auf andere Weise zum colloïdalen Auroaurisulfid zu gelangen, möge hier erwähnt werden. Zwar führte er nicht zum gewünschten Ziele, doch konnte bei dieser Gelegenheit eine interessante Beobachtung gemacht werden. Leitet man Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in eine Goldchloridlösung, so entsteht zunächst, so lange noch unzersetztes Chlorid zugegen ist, sehr wenig eines Niederschlages; die Flüssigkeit färbt sich aber tiefbraun und behält ihre Durchsichtigkeit in dünnen Schichten. Dieses Verhalten brachte mich auf die Vermuthung, dass sich in diesem Falle zunächst colloïdales Auroaurisulfid bildet. Um diese Vermuthung experimentell zu prüfen, wurde Aurichloridlösung unvollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt und die resultirende Flüssigkeit in einen Dialysator gegeben. Nach Ablauf einiger Stunden war die Goldchloridlösung diffundirt; im Dialysator aber war statt des erwarteten colloïdalen Auroaurisulfides fein vertheiltes metallisches Gold zurückgeblieben. Es hatte also ohne Zweifel das Goldchlorid auf das Auroaurisulfid im Sinne der folgenden Gleichung eingewirkt:



In der That, erwärmt man ein Gemenge von colloïdalem Auroaurisulfid mit Goldchloridlösung, so scheidet sich sofort metallisches Gold aus.

Ein weiterer quantitativer Versuch mit gewöhnlichem Auroaurisulfid bestätigte diese Ansicht. Ein Molekül frisch bereitetes Auroaurisulfid (Au_2S_2) entsprechend 1.4140 g Gold wurde mit 4 Molekülen Goldchlorid (AuCl_3) entsprechend 2.8280 g Gold auf dem Wasserbade

digerirt. Nach Ablauf von vier Stunden hatte sich die überstehende Lösung vollständig entfärbt und war die schwarzbraune Farbe des Auroaurisulfides vollkommen in die gelbbraune des metallischen, feinertheilten Goldes übergegangen. Dasselbe wurde nun sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, mit Schwefelkohlenstoff längere Zeit digerirt und schliesslich bei 110° getrocknet. Das Gewicht des so erhaltenen Productes betrug 4.2708 g. Beim Erhitzen und Glühen desselben wurde das Auftreten einer Schwefelflamme constatirt und es ergab sich ein Verlust von 0.0327 g = 0.77 pCt.; mithin gefunden 4.2381 g Gold statt 4.2420 g.

Die Schwefelsäure wurde blos qualitativ nachgewiesen. — Die Gegenwart des Schwefels erklärt sich durch den Umstand, dass das Auroaurisulfid nicht ursprünglich von demselben befreit wurde, sondern noch feucht zur Reaction benutzt wurde. Mithin konnte sich Schwefel dem Golde beimischen. Aus einem derartigen Gemenge ist es fast unmöglich, die letzten Antheile des Schwefels durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff zu entfernen.

Das Goldchlorid wurde als Chlorwasserstoffgoldchlorid zur Anwendung gebracht.

Vermittelst eines zweiten, jedoch nicht streng quantitativen Versuches wurde constatirt, dass die Einwirkung des Goldchlorides auf Auroaurisulfid in der oben angegebenen Weise schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Freilich vollzieht sich die Reaction langsamer.

Die Reduction von siedenden Aurichloridlösungen durch Schwefelwasserstoff, wie sie schon von *Levo*¹⁾ beobachtet worden ist, findet eine Erklärung in der oben besprochenen Reaction.

Endlich habe ich noch die Angabe *Winessinger's*²⁾ bezüglich der Bildung von colloïdalem Auroaurisulfid bei der anhaltenden Behandlung von frisch gefälltem Auroaurisulfid mit Schwefelwasserstoffwasser bestätigen können. Frisch gefälltes Auroaurisulfid wurde mit einigen Hundert Cubikcentimetern Wasser in einen Dialysator gegeben, in welchen Schwefelwasserstoff eine Woche lang eingeleitet wurde, unter häufiger Erneuerung des Wassers im äussern Gefässe. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich eine schwach braungelbe Lösung im Dialysator gebildet; sie enthielt im Liter 0.023 g Auroaurisulfid.

Dass man concentrirtere Lösungen durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff erhalten kann, liegt auf der Hand. Verglichen jedoch mit anderen Methoden ist dieses Verfahren langwierig und umständlich.

Einige der angeführten Thatsachen sind gut geeignet, zu chemisch-geologischen Folgerungen benutzt zu werden.

¹⁾ *Annal. Chim. Phys.* (3), 30, 356.

²⁾ *loc. cit.*

Es erscheint wahrscheinlich:

1. Dass die Abscheidung des Goldes in der Natur durch Schwefelwasserstoff aus Goldchloridlösung¹⁾ bewirkt worden ist; denn der stetige Begleiter des Goldes, der Pyrit, verdankt seine Entstehung, wie Doelter²⁾ in seiner schönen Arbeit über diesen Gegenstand gezeigt hat, der Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser auf Eisenoxydverbindungen bei Temperaturen, die unter 100° liegen (80—90°).

2. Dass die Abscheidung des Goldes in nicht sehr grossen Tiefen möglich gewesen ist, in denen die Temperatur nicht 100° überstieg. Denn wir haben gesehen, dass schon bei viel niedrigeren Temperaturen Goldchlorid Gold aus Auroaurisulfid abscheidet.

3. Dass die Pyritbildung näher zur Erdoberfläche stattgefunden hat, als die Abscheidung des Goldes; dass jedenfalls Pyritbildung und Abscheidung des Goldes nicht gleichzeitig stattfand. Denn die Mineralsäuren, welche bei der Abscheidung des Goldes durch Schwefelwasserstoff aus Goldchloridlösung gebildet werden, mussten zuerst durch die Basen beträchtlicher Gesteinsschichten abgestumpft werden.

Im Zusammenhange mit dieser Untersuchung habe ich den Einfluss hoher Drucke auf einige colloïdale Lösungen studirt.

Eine colloïdale Eisenoxydhydratlösung (0.64 pCt.), bei 17° und bei 100° einem Drucke von 1700 Atm. unterworfen, zeigte keinerlei Veränderung. Eine Lösung von colloïdaler Kieselsäure (1.22 pCt.) bei 17° und bei 100° verhielt sich bei demselben Druck ebenfalls ganz passiv.

Diese Resultate enthalten eine weitere Bekräftigung der Ansichten, welche C. Barus und ich³⁾ über die Natur der colloïdalen Lösungen ausgesprochen haben.

Laboratorium des U. S. Geological Survey Washington D. C.,
im Juni 1891.

¹⁾ Die Entstehung des Goldchlorides kann man sich durch die Einwirkung von Chlor auf Gold in grösseren Tiefen erklären.

²⁾ Zeitschrift f. Kryst. und Min. **11**, 30.

³⁾ loc. cit.