Ueber den Goldpurpur des Cassius und dessen Bereitung;

von
Ruffon *).

Nachdem ich bei mehreren gebildeten Fabrikanten von allen Schwierigkeiten, welche mit der Bereitung eines stets schönen und gleichförmigen Goldpurpurs verbunden sind, mich unterrichtet hatte, unternahm ich einige Versuche, um eine zweckmäßige Bereitungsmethode des Goldpurpurs aufzufinden, und habe zugleich die Zusammensetzung desselben näher untersucht.

Der Goldpurpur des Cassius wird gewöhnlich durch Zusatz einer Zinnlösung zu einer Goldauflösung bereitet. Da sich das Goldsalz als ein stets gleichförmiges Chlorür = Au. Chl^3 ergab, so könnte nur der größere oder geringere Säuregehalt Einfluß haben. Die Zinnauflösung ist aber nicht immer gleichförmig; denn sie enthält stets zwei in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften verschiedene Chlorüre, deren Mengenverschiedenheit größtentheils die Anomalien des Purpurs zugeschrieben werden müssen, was durch folgende Versuche näher dargethan wird.

1) Das möglichst reine Zinnprotoclorür giebt mit einer ebenfalls neutralen Goldauflösung nach seiner Concentration und Proportion einen kastanienbraunen, blauen, grünen oder metallischen Niederschlag, nie aber einen purpurfarbenen.

2) Das reine, saure oder nicht saure Deutochlorür bringt in der Goldlösung keine Veränderung hervor, selbst bei verschiedener Concentration und Proportion.

*) Journal de Pharmacie XVI. 629.

3) Ein beinahe neutrales Gemenge von 1 Theil Proto- und 2 Th. Deutochlorür des Zinns mit 1 Th. Goldchlorür bringt sogleich eine schöne Purpurfarbe hervor, die in ihrer Nuance und Intensität daurend ist.

4) Ein Ueberschuß des Zinnprotosulfates nuancirt den anfangs rothen Niederschlag ins Gelbliche, durch einen großen Ueberschuß wird der Niederschlag blan, grün oder goldfarben.

5) Ein Ueberschuß des Zinn-Deutochlorürs macht den anfangs braunen Niederschlag roth und bei fernerer Reaction eines großen Ueberschusses violett.

6) Ein Ueberschuß des Goldsalzes hat vorzüglich in der Kälte wenig Einfluß, in der Wärme aber führt er die violetten oder kastanienbraunen Niederschläge zur rothen Farbe zurück; jedes dieser Salze hat also eine eigenthümliche Wirkung auf die Färbung des Niederschlags, und von diesen Wirkungen werden nothwendig die einen durch die andern modificirt, in der Kälte wenig und in der Wärme mehr.

7) Der rothe, violette oder kastanienbraune Goldpurpur ist in Säuren unlöslich, wird darin jedoch violett. Er löst sich leicht in Königswasser, indem er stets vom Rothen ins Violette übergeht. Diese Reactionen finden in der Kälte und auf nassem Wege, auch in der Wärme und auf trockenem Wege statt; die sich verglasenden Säuren geben ihm die violette Farbe.

8) Die Alkalien scheinen auf nassem Wege keine Veränderung hervorzubringen, auf trockenem Wege conserviren sie die rothe Farbe und nehmen sie oft selbst an.

9) Durch Auflösen in Königswasser wird dieser Niederschlag zersetzt; durch Zusatz von Alkalien erscheint er nicht wieder, sie präcipitiren nur die Gold- und Zinnoxyde.

Nach folgender Methode gelingt nun die Darstellung des Goldpurpurs sehr gut:

Man löse 7 Grammen Gold in Königswasser, bestehend aus 1 Th. Salpetersäure und 6 Theilen Salzsäure, mache die Lösung beinah neutral, und verdünne dieselbe mit $3\frac{1}{2}$ Liter Wasser. Man bereite eine neutrale Auflösung von Zinn-Protochlorür, durch Auflösen von 1 Gr. Zinn in Salzsäure und anderseits eine Auflösung von Zinn Deutochlorür durch Auflösen von 2 Gram. Zinn in 3 Th. Salpetersäure und 1 Th. Salzsäure. Die neutrale Auflösung des Deutochlorürs darf kein Protochlorür enthalten, was man dadurch erkennt, daß sie in einer Goldlösung keine Farbenänderung hervorbringt.

Zu der Goldauflösung setzt man das Deutochlorür, schüttelt wohl um und setzt tropfenweise von der Protochlorür-Lösung hinzu, bis man die gewünschte Nuance erhalten hat, wobei das Protochlorür braun und das Deutochlorür violett macht.

Der Niederschlag wird so rasch als möglich abgeschieden und ausgefüßt, um den zersetzenden Einfluß der Zinnsalze auf ihn zu beseitigen.

Um die gehörigen Verhältnisse der Zinnsalze festzustellen, bin ich bei dem Deutochlorür der Theorie gefolgt; indem ich annahm, daß das Gold in dem Purpur des Cassius im metallischen Zustande sich befinde, und als solches durch das Protochlorür abgeschieden werde, indem dieses in den Zustand des Deutochlorürs übergehe. Da nun das Goldchlorür 3 Atome Chlor und das Zinnprotochlorür 1 Atom Chlor enthält, so müssen zur Abscheidung des Goldes aus 1 Atom des Goldsalzes 3 Atom des Zinnsalzes erforderlich seyn. Die Menge des erforderlichen Deutochlorürs läßt sich nur durch Versuche bestimmen, und ich habe als sehr passend gefunden, davon zweimal mehr als von Protosalze

zu nehmen. Es ergeben sich alsdann folgende Verhältnisse:

Goldchlorür . . .	22,4	oder metallisches Gold . . .	29,6
Zinnprotochlorür . . .	20,6	— metallisches Zinn, um Protochlorür zu bilden . . .	17,8
Zinndeutochlorür . . .	57,0	— metallisches Zinn, um Deutochlorür zu bilden . . .	52,6
	<u>100,0</u>		<u>100,0</u>

Ich will noch einige Versuche mittheilen, die ich angestellt habe, um folgende Fragen zu lösen:

1) In welchem Zustande befindet sich das Gold in dem Goldpurpur?

2) Ist diese Farbe vom Zinnoxide abhängig oder nicht; ist der Goldpurpur ein Gemenge oder eine Verbindung; ist die weiße Substanz, welche gefällt wird, Zinnoxid?

3) Will ich einige neue Umstände angeben, unter welchen man die rothe Farbe des Cassius ohne Anwendung der Zinnsalze darstellen kann.

ad 1) Das Gold ist in diesem Niederschlage im metallischen Zustande enthalten: denn dieses Gold ist in Salzsäure und in Salpetersäure unlöslich, und löst sich nur in dem Gemenge beider auf. Aber diese obgleich wohl bestätigte Erfahrung kann durch die Gegenwart von Zinnoxid Einwürfe erleiden, als bilde dieses eine salzartige Verbindung, ein Goldoxyd, Stannat, ich habe daher, um diesen Einwurf zu beseitigen, diese Farbe mittelst verschiedener anderer Substanzen in einem eben so schönen Zustande darzustellen gesucht, damit die Natur des Goldes in allen Fällen dieselbe sey, und habe durch mehrere Wismuth- und Antimonsalze auch durch mehrere organische Substanzen den Zweck erreicht; das Gold besaß dieselben Eigenschaften, obgleich es völlig frei von Zinnoxid war. Der folgende Beweis, den ich bei der Untersuchung,

ob die physikalischen Eigenschaften des Goldes mir nicht erlaubten, auf den chemischen Zustand zu schließen, läßt nichts zu wünschen übrig. Ich untersuchte nämlich mit dieser Farbe bemalte Porcellanscherben, und konnte durch verschiedene Neigungen verschiedene schillernde Farben hervorbringen, unter diesen Reflexen bemerkte ich metallische und goldfarbene, um jedoch die optischen Illusionen zu vermeiden, wiederholte ich diese Versuche mit einer Glasröhre, welche diese Farbe auf eine vollständigere Art beobachten ließ. Sie war in ihrer ganzen Länge purpurfarbig, bei durchfallendem Lichte war sie sehr roth und durchscheinend, durch Reflexion sah ich sie opak und metallisch, goldfarbig an allen den Stellen, welche bei durchfallendem Lichte roth und durchsichtig waren. Dieser positive Beweis läßt keinen Zweifel übrig, und ich folgere daraus, daß das Gold in diesem Niederschlage im metallischen Zustande enthalten sey.

Die blauen, violetten und braunen Niederschläge gaben mir ähnliche Resultate und selbst leichter; die verschiedenen Farben hängen demnach nur von dem Grade der gehörigen Zertheilung ab.

ad 2) Diese Farbe ist unabhängig von der weißen mitgefällten Substanz, welche für Zinnoxid gehalten wird.

Die angestellte Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Goldpurpurs:

metallisches Gold	.	.	.	28,5
Zinndeutoxyd	.	.	.	65,9
Chlor	.	.	.	5,2
				<hr/> 99,6
Verlust	.	.	.	4
				<hr/> 100,0

Nach dieser Analyse scheint mir das Zinnoxid nichts anders als ein basisches Salz zu seyn, welches sich bei der Verdünnung der Mutterlaugen mit Wasser ausscheidet.

In diesem Versuche erhielt ich ein basisches Chlorür, in einem andern ein basisches Nitrat, und es lassen sich aus den Versuchen folgende Schlüsse ziehen: 1) der Goldpurpur ist keine Verbindung in bestimmten und multiplen Verhältnissen, sondern nur ein einfaches Gemenge mit veränderlichen Mengenverhältnissen; 2) die für Zinnoxyd gehaltene weiße Substanz ist ein basisches Salz *); 3) die Purpurfarbe des Niederschlages ist vom Dryde oder vom basischen Salze unabhängig; 4) dieses basische Salz bewirkt die gehörige Zertheilung des Goldes, nach seinen Proportionen und seinem Aggregationszustande, welche von der chemischen Zusammensetzung, von dem großen oder geringen Drydgehalte abhängen, und folglich mehr oder weniger gelatinös oder pulvrig ist; dies basische Salz bringt die verschiedenen bezeichneten Farben hervor; 5) das Protochlorür des Zinns bewirkt nur die Abscheidung des Goldes im metallischen Zustande durch Entziehung der Säure und des Sauerstoffs, wodurch es selbst in den Zustand des Deutochlorürs übergeht, welches auf die angezeigte Weise reagirt.

*) Nach Proust besteht der purpurfarbene, der violette Nieder-

schlag aus: Gold	. . . 60,18 . . .	20,58
Zinndeutoxyd	70,42 . . .	79,42
		<hr/> 100,00

Proust hat die Gegenwart des Chlors oder der Salpetersäure nicht untersucht, und da er keinen Verlust anzeigt, so hat er vielleicht seine Niederschläge vor der Analyse calcinirt, oder es ist durch ein zu langes Auswaschen das basische Salz in Oxyd umgebildet.

Ich habe vor der Analyse den Niederschlag so lange ausgefüßt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf einem Platinblech erhitzt, verrauchte, ohne eine Spur zu hinterlassen.

Um diese Schlüsse zu beweisen, bin ich zu einigen Versuchen gelangt, welche dieselben auf eine hinreichende Art darthun und zugleich die dritte oben angegebene Proposition lösen. Ich gab auf reine, sehr gut krystallisirte Oxalsäure 1 bis 2 Tropfen Goldauflösung, nach Verlauf von 15 Stunden war die rothe Farbe sehr deutlich, nach 30 Stunden war die Oxalsäure sehr roth. Bei Anwendung der Auflösung dieser Säure erhielt ich nur eine bläuliche Farbe oder metallisches Gold; auch zeigten sich dieselbe Wirkungen mittelst oxalsauren Ammoniaks auf organische Gewebe, wie auf Wolle, Leinwand, auf die Epidermis der Hände und vorzüglich Eiweiß, das in Zersetzung begriffen.

Ich habe statt dieser verschiedenen Körper das Deutochlorür von Antimon, Wismuth angewandt, und habe durch das Quecksilberprotonitrat oder durch das Eisenoxyd-Prorosulfat gefällt und immer röthliche Niederschläge erhalten; mit dem ersteren Salze waren sie selbst sehr schön. Da nun die Goldsalze mit so vielen verschiedenen Substanzen diese charakteristische Farbe erzeugen, so können sie nicht mehr als Reagentien des Zinns angesehen werden. Wenn man mittelst dieser verschiedenen Salze nicht ein basisches Salz, ein Oxyd oder ein unlösliches Salz zugleich mit dem Golde fällt, so würde dieses nur eine blaue, grüne oder Goldfarbe haben. Ist diese blaue Farbe einmal gebildet, so wird sie durch eine mechanische Zertheilung mit einem unlöslichen Salze nicht roth, sondern es ist dazu die chemische Zertheilung erforderlich; unterwirft man jedoch die blaue oder kastanienbraune Farbe einer Art mechanischen Zertheilung, so erhält man statt des kastanienbraunen oder blauen Niederschlags einen röthlichen. So bildet sich beim Durchstreichen eines Stroms von Schwefelwasserstoff durch eine Goldauflösung bald ein brauner Niederschlag; wenn

man aber Baryt-Sulfat sorgfältig darin zertheilt, so verändert sich die Farbe und wird verschieden seyn nach der Zertheilung des zugesetzten Körpers.

Ich will diese Abhandlung mit folgendem Versuche schließen: Auf einen Porcellanscherven gab ich einen Tropfen reiner Goldlösung; nach dem Abbrauchen zeigte sich an den Rändern eine rosenrothe und in der Mitte eine röthlich blaue Farbe; ich rauchte aufs Neue 1 oder 2 Tropfen dieser Auflösung ab, und erhielt an den Rändern eine Rosenfarbe, in der Mitte aber, welche mit einer größeren Menge Gold bedeckt war, war die Farbe goldfarben geworden, und nur noch wenig die blaue Farbe merklich, welche durch einen neuen Tropfen ohne Zweifel verschwunden wäre. Dieselben Scherven veränderten bei Einwirkung einer starken Hitze die Farbe nicht, dessen Gold also nicht in dem Drydzustande darin enthalten ist, da es sich bei dieser Temperatur nothwendig reducirt haben würde.

Das Goldsulfür verhielt sich eben so wie das Chlorür und Azotür, dessen Detonniren durch Uebergießen mit Terpentinöl und Abbrauchen verhindert werden kann.

Bemerkungen von Robiquet über die vorstehende Abhandlung *).

Nach Buisson dient das bei der Bereitung des Goldpurpurs in der Zinnlösung enthaltene Zinn Protochlorür zur Reduction des Goldoxydes und das Deutochlorür hat keinen andern Zweck, als eine größere oder geringere Menge basisches Deutochlorür zu bilden, welches das metallische Gold feiner zertheilt, ohne die geringste Verbindung damit einzugehen. Ich bin im Gegentheil der Meinung, daß

*) Journ. de Pharmac. XVI. 693.