

VII.

Untersuchungen über die Sauerstoffverbindungen des Goldes, Cassius's Goldpurpur und das Knallgold.

Von

L. Figuier.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Juillet 1844.*)

Von allen anwendbaren Metallen ist das Gold sicher am wenigsten in seinen chemischen Verbindungen gekannt. Trotz der zahlreichen Arbeiten in den verschiedensten Epochen der Wissenschaft bleibt die Geschichte dieses Metalles noch in ein Gewirr von Unsicherheit und Dunkel gehüllt, welches seit langer Zeit den Chemikern aufgefallen ist.

Unter dem Namen des schwarzen Goldoxyds, des Goldoxyds mittelst Magnesia, Kali, Zinn, fasst man verschiedene Verbindungen zusammen, deren Identität lange noch nicht bewiesen ist. Mehrere Chemiker nehmen mit Berzelius die wahrscheinliche Existenz eines Bioxyds des Goldes von Purpurfarbe an. Die wirkliche Zusammensetzung von Cassius' Goldpurpur, des Knallgoldes, die Theorie der Erscheinungen, welche bei dem neuen Verfahren der Vergoldung sich zeigen, bieten endlich eben so viel sehr unvollkommen und verschieden beantwortete Fragen dar.

Die neuen Thatsachen, welche ich im Laufe dieser Arbeit beobachtet habe, werden, wie ich hoffe, einen Theil dieses Dunkels aufhellen und den Verbindungen des Goldes im Ganzen Zusammenhang und Gesetzmässigkeit, welche ihnen bis jetzt fehlten, verleihen können.

Ich werde damit anfangen, die Resultate meiner Untersuchungen über das Goldprotoxyd und Cassius's Purpur auseinanderzusetzen.

Goldprotoxyd.

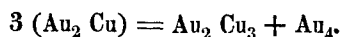
Das Goldprotoxyd ist nur von Berzelius studirt worden, welcher es allein dadurch erhielt, dass er das Goldchlorür mit Kali zersetzte. In Bezug auf diese Verbindung bin ich zu Resul

taten gelangt, welche sehr von denen, die Berzelius erhalten hat, abweichen, und wenn meine Versuche richtig sind, so können die Charaktere und Eigenschaften, welche dieser ausgezeichnete Chemiker dem Goldprotoxyd zuertheilt, keineswegs demselben erhalten werden.

Berzelius sagt in seinem Lehrbuche der Chemie: „Man erhält das Goldoxydul, wenn man Goldchlorür in der Kälte mit einer Lauge von kaustischem Kali übergießt. Dieses Oxydul wird zum Theil in der Lauge aufgelöst, aber es kann sich nicht lange darin erhalten und fängt bald an, sich zu zersetzen, indem es Goldoxyd und metallisches Gold giebt.“

Man wird aus dem Folgenden erschen, dass diese Eigenschaften nicht dem Goldprotoxyd angehören. Ich werde in der Folge zeigen, dass der Unterschied unserer Resultate ohne Zweifel darin liegt, dass Berzelius in seinen Versuchen gar nicht das reine Goldprotoxyd erhalten hat, sondern vielmehr ein Gemenge dieses Körpers mit viel metallischem Golde.

Das Goldprotoxyd ist im wasserhaltigen Zustande in der That ein Pulver von so dunkelvioletter Farbe, dass es schwarz erscheint; getrocknet zeigt es die blauviolette Farbe von Cassius's Goldpurpur. Es zersetzt sich erst bei 250°, indem es Sauerstoff abgiebt. Es ist unlöslich in Wasser; Alkohol löst es weder, noch zersetzt er es. Chlorwasserstoffsäure, mit ihm in Berührung gebracht, verwandelt es in metallisches Gold, welches sich ausscheidet, und in Goldchlorid, welches sich auflöst. Die Reaction, welche beim Kochen augenblicklich geschieht, ist in der Kälte nur erst nach Verlauf einer Viertelstunde vollendet. Unter diesen Umständen bildet sich anfangs Goldchlorür, welches selbst sich in der Folge zersetzt, indem es seine gewöhnliche Reaction in Berührung mit Wasser giebt:



Die Jodwasserstoffsäure, mit dem Goldprotoxyd in Berührung gebracht, färbt sich stark gelb und scheidet Goldjodür von grünlicher Farbe aus. Die darüber stehende Flüssigkeit ist eine Lösung von Goldjodür in Jodwasserstoffsäure. Wenn man das Ganze kochen lässt, so scheidet sich das Jod in Form von Dämpfen aus und das Gold fällt nieder. Es bildet sich also unter

diesen Umständen kein dem Goldchlorid entsprechendes Goldjodid *).

Bromwasserstoffsäure verhält sich wie Jodwasserstoffsäure. Sie giebt in der Kälte einen braunen Niederschlag von Bromür, während sie sich stark färbt. Beim Kochen klärt sich die Flüssigkeit vollkommen.

Das Königswasser löst in der Kälte das Goldprotoxyd auf.

Die Schwefel-, Salpeter- und Essigsäure sind ohne Wirkung darauf; Kali und Natron lösen es nur, wie man sehen wird, im *status nascens* auf.

Das Ammoniak bildet damit eine blaue und explodirende Verbindung. Das Reiben mit einem harten Körper bringt es zur Verpuffung. Aber die Detonation ist weniger lebhaft als die des aus dem Tritoxyd bereiteten Knallgoldes.

Wasserstoffgas zersetzt es leicht in der Wärme, aber ohne auffallende Erscheinungen.

Das Protoxyd des Goldes muss unter die chemisch-indifferenten Verbindungen gesetzt werden; es kann sich in der That sowohl mit Säuren als Basen verbinden. Während also Kali dasselbe im *status nascens* auflöst (z. B. bei der Behandlung des Protochlorür des Goldes mit Kali), werden wir auf der andern Seite sehen, dass sich die Zinnsäure leicht damit verbinden kann.

Man darf dem Protoxyd keineswegs eine ausserordentliche Veränderlichkeit zuschreiben, wie Berzelius glaubt. Es ist in der That viel weniger veränderlich als das Tritoxyd, ein übrigens sehr natürlicher Umstand, da die ersten Oxydationsstufen eines Metalles im Allgemeinen mehr Beständigkeit zeigen als die höheren Oxyde. So zersetzt sich das Protoxyd bei einer Temperatur von 250°, und das Tritoxyd bei 245°. Das directe Licht, welches nach einiger Zeit das Goldtritoxyd zersetzt, ist ohne Einwirkung auf das Protoxyd. Auch bleibt eine grosse Anzahl chemischer Reagentien, welche das Goldtritoxyd leicht zersetzen, ganz ohne Wirkung auf das Protoxyd, wie z. B. Alkohol, Essigsäure, Weinsteinsäure.

*) Die Wirkung der Jodwasserstoffsäure auf Goldprotoxyd wird uns gestatten, das Goldjodür mit vielem Vortheile darzustellen, eine Verbindung von ziemlich grosser Anwendung in der Medicin und deren Darstellung mit Recht nach den jetzt gewöhnlichen Methoden für sehr schwer gehalten worden ist.

Bevor ich die Eigenschaften des Goldprotoxyds verlasse, will ich ein Wort über seine Löslichkeit mit destillirtem Wasser sagen.

Wenn das Goldprotoxyd getrocknet ist, so ist es vollkommen unlöslich in Wasser; wenn man es aber im Augenblicke seiner Bereitung mit destillirtem Wasser in Berührung bringt, so erzeugt es eine scheinbare Lösung. Wenn man also das Goldprotoxyd, welches man mittelst Goldchlorür und Kali erhalten hat, auf dem Filter aussüssen will, so bemerkt man, dass eine kleine Quantität des Products mit dem Aussüßwasser fortgerissen wird, welches stark blauviolett gefärbt abläuft. Diese Flüssigkeit bietet im verdünnten Zustande eine schwache Lakmusfärbung dar; concentrirter erscheint sie schwarz. Zwei bis drei Tage bleibt diese Lösung hell; aber zu Ende dieser Zeit hat sich das Oxyd völlig niedergeschlagen und erscheint auf dem Boden des Gefäßes in Form einer blauen Wolke. Der Zusatz eines in der erwärmten Flüssigkeit löslichen Salzes erzeugt eine augenblickliche Abscheidung des Oxyds; einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure klären sie sogleich.

Man muss wohl hinzufügen, dass diese Erscheinung sich nicht immer zeigt und dass unter mehreren Umständen, ohne dass ich den Grund davon einsehe, das Aussüßwasser nicht eine Spur des Protoxyds gelöst hat. Wie dem auch sei, so gehört dieses merkwürdige Löslichkeitsverhältniss wahrscheinlich unter dieselbe Classe wie das des Berlinerblau's, einiger Metalloxyde, von Cassius's Purpur, der Jodstärke und vielleicht der Stärke selbst.

Hier folgen nun die Hauptverhältnisse, unter denen ich die Bildung des Goldprotoxyds beobachtete. Ich zweifle nicht, dass fernere Erfahrungen der Chemiker die Zahl dieser Thatsachen vermehren werden.

1) Wenn man in eine mit Wasser verdünnte Lösung von Goldchlorür, welche durch Eindampfen bis zur Trockne von überschüssiger Säure befreit ist, eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt, so bildet sich ein dunkelvioletter Niederschlag von Goldprotoxyd. Der dabei stattfindende Vorgang wird durch die Formel ausgedrückt:



Bisweilen scheidet sich der Niederschlag nicht ab und das Oxyd bleibt gelöst oder bildet eine von den scheinbaren Lösungen, welche es oft hervorbringt. Bringt man die Flüssigkeit zum Sieden, so scheidet sich der Niederschlag unmittelbar aus.

Bei dieser Operation ist es von Wichtigkeit, nicht einen Ueberschuss vom Quecksilbersalze zuzusetzen; denn es würde Quecksilberchlorür entstehen, wegen der Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure, welche die Reaction begleitet. In dieser Beziehung genügt es, nicht alles Gold niederzuschlagen und aufzuheben, wenn die Flüssigkeit noch wenig durch nicht zersetztes Goldchlorür gelb gefärbt wird.

2) Die Zersetzung des Goldprotochlorürs mittelst Kali ist eine gute Darstellungsmethode des Goldprotoxyds; aber es giebt einige Vorsichtsmaassregeln, welche für die Erhaltung eines reinen Productes unerlässlich sind.

Eine Lösung von Goldchlorür dampft man zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand auf einem Sandbade, dessen Temperatur durch das Thermometer angezeigt wird. Die Masse rührt man unaufhörlich um, bis sie eine hellgelbe Farbe angenommen hat, ohne die Temperatur von 150° zu übersteigen. Bei einer höhern Temperatur würde das Protochlorür den grössten Theil seines Chlors verlieren.

Wenn man darauf kaustisches Kali auf das Gemisch bringt, so scheidet sich ein schwarzvioletter Niederschlag von Goldprotoxyd ab und die Flüssigkeit färbt sich durch die Lösung eines Theils des Oxyds im Alkali gelb. Man filtrirt, und Salpetersäure, welche man gerade zur hinreichenden Sättigung des Kali's zusetzt, schlägt den Rest des Oxyds in Form eines gallertartigen Hydrats von dunkelvioletter Farbe nieder. Man darf die Säure nicht in Ueberschuss zusetzen, denn das Königswasser, welches sich so bildet, würde das Product auflösen; man muss vielmehr die Flüssigkeit etwas alkalisch erhalten. Man vereinigt die Producte dieser beiden Behandlungsweisen auf demselben Filter.

3) Wenn man concentrirte Essigsäure mit dem Tritoxyd des Goldes, welches man durch Zersetzung des goldsauren Kali's mittelst Salpetersäure erhalten hat, kocht, so ist die filtrirte Flüssigkeit stark gelb gefärbt und beim Eindampfen bis fast zur Trockne scheidet sich eine ziemlich grosse Quantität von Goldprotoxyd aus.

4) Das Goldtritoxyd (die Goldsäure), welches man eben aus goldsaurer Magnesia oder Baryt erhalten hat, löst sich bald, mit Kali- oder Natronlauge verdünnt, zu einer goldgelben Flüssigkeit auf. Wenn man aber versucht, diese Lösung einzudampfen, so scheidet sich immer Goldprotoxyd ab, man mag sie concentriren, auf welche Weise man will. Die Verdunstung mit oder ohne Zutritt der Luft bei einer sehr gemässigten Temperatur, die Anwendung des luftleeren Raumes und selbst die spontane Verdunstung gestatten nicht, diese Zersetzung zu vermeiden.

Vor Allem aber geschieht dieselbe beim Siedepuncte. Die Flüssigkeit trübt sich alsbald und scheidet einen grünlichen Niederschlag, wahrscheinlich von Goldtritoxyd, aus, an dessen Stelle bald eine reichliche violette Schicht von Goldprotoxyd tritt. Diese Reaction dauert merkwürdig lange und ich habe oft Flüssigkeiten, welche nur 20 Grammen Goldoxyd enthielten, nach beinahe 2 Tage langem Kochen sich fortwährend trüben und (beim Kochen) Goldprotoxyd absetzen sehen *).

*) Schon Pelletier hat in seiner Abhandlung über das Goldoxyd diesen schwarzvioletten Niederschlag, welcher sich immer beim Eindampfen der goldsauen Kalilösung bildet, erwähnt. Indem er aber diesen Niederschlag als das gewöhnliche wasserfreie Goldtritoxyd betrachtete, verfolgte er seine Untersuchungen nicht weiter. Die Analyse zeigte mir, dass diess Goldprotoxyd sei. Wie aber soll man diese merkwürdige Reaction erklären?

Ich nehme an, dass sich in diesem Falle eine neue Sauerstoffsäure des Goldes, die sauerstoffreichste dieser Reihe, bildet. In der That habe ich nachgewiesen, dass bei dieser Reaction nicht eine Spur Sauerstoff frei wird; und da das geschmolzene Aetzkali, dessen ich mich wohlweislich bei diesen Versuchen bedient habe, Spuren eines organischen Körpers, welcher das Goldtritoxyd in Protoxyd umwandeln könnte, nicht enthalten kann, so halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass sich das Goldtritoxyd unter diesem Verhältnisse in Goldprotoxyd und eine neue Säure zersetzt, welche noch mehr Sauerstoff als das Tritoxyd enthält. Folgendes beobachtet man in der That, wenn man die auf ähnliche Weise behandelten Flüssigkeiten mit Schwefel- oder Salpetersäure sättigen will. Die zugesetzte Säure scheidet nicht zersetztes Goldtritoxyd aus; es entweicht allein Kohlensäure, von der Einwirkung der Luft herrührend, und die filtrirte Flüssigkeit bleibt stark gelb gefärbt.

Diese Lösung, sich selbst überlassen, giebt uns bald Zeichen einer offenkundigen Zersetzung. Sie färbt sich sogleich grün, trübt sich und scheidet Gold aus. Die Unbeständigkeit des isolirten Products ist so gross, dass, wenn man seine Lösung nur bis 60 oder 65 Grad erhitzt, sie sich alsbald trübt; es entweichen ganz kleine Gasblasen und Gold fällt nieder.

Uebrigens giebt diese Lösung mit Chlorbaryum einen grünlichen Niederschlag und wird durch schwefelsaures Zink augenblicklich niedergeschlagen; eine Erscheinung, welche das Goldtritoxyd in seiner salzsauren Lösung nicht zeigt.

Ich begnüge mich hier, die nach meiner Meinung wahrscheinliche Existenz dieser neuen Säure anzudeuten, welche in Wasser oder wenigstens

5) Das neutrale Chlorgold, ebenfalls mit Kali oder Natron bei der Siedehitze behandelt, bildet, nach etwas längerem Kochen, eine ziemlich bedeutende Menge des Goldprotoxyds, so dass man auf diese Weise dasselbe darstellen könnte.

Das einfache und doppelt-kohlensaure Kali erzeugen dieselbe Erscheinung mit neutralem Chlorgold *).

angesäuertem Wasser löslich sein würde und deren ungemeine Unbeständigkeit mich bis jetzt an einer vollkommeneren Prüfung verhinderte. In einer nächsten Arbeit werde ich diese Untersuchungen wieder aufnehmen.

*) Ebendeshalb erhält man; wenn man längere Zeit eine Chlorgoldlösung mit einem grossen Ueberschuss von doppelt-kohlensaurem Kali kochen lässt, nach dem neuen Vergoldungsverfahren durch Eintauchung, eine Flüssigkeit, womit man unmittelbar beim Kochen eingetauchte Kupferstücke vergoldet. Nimmt man unter diesen Verhältnissen die Entstehung der erwähnten neuen Säure an, so erhalten wir sehr gut die Theorie dieser merkwürdigen Thatsache, welche, wie ich glaube, bisher unrichtig erklärt worden ist. Im Allgemeinen sagt man, dass das Goldprotoxyd die Ursache der Vergoldung sei. So drückt sich Dumas in seinem Bericht an die Academie über das neue Verfahren bei der Vergoldung folgendermaassen aus:

„Ihren eignen Versuchen nach glaubt die Commission, dass die Ansicht von Wright und Elkington begründet sei. Sie betrachtet die bei der Vergoldung auf nassem Wege angewandte Flüssigkeit als wesentlich bestehend aus Goldprotochlorid und Chlorkalium, welche in einer Lösung von einfach- und auch doppelt-kohlensaurem Kali aufgelöst sind. Allerdings könnte man die Flüssigkeit so ansehen, als enthielte sie in Kali gelöstes Goldprotoxyd und als gehöre alles Chlor dem Chlorkalium an.“

Man kann aber nicht das Goldprotoxyd als Ursache der Vergoldung annehmen. Dasselbe fällt, sobald es entsteht, nieder, denn der schwarzviolette Niederschlag, welcher sich am Boden des Gefässes ansammelt, ist eben das Goldprotoxyd und nicht, wie man bisher glaubte, metallisches Gold. Diese Verbindung ist ohne Einfluss auf die Vergoldung. Wenn man übrigens die im Gebrauch befindliche Flüssigkeit untersucht, so kann man Gold als Tritoxyd daraus erhalten. Man braucht nur die alkalische Flüssigkeit vollständig mit einer Säure zu sättigen, oder auch dieselbe durch Chlorbaryum zu fällen und den Niederschlag mit Salpetersäure, welche die Goldsäure nicht angreift, aufzulösen. Die wahre Ursache der Vergoldung ist demnach das in Kali gelöste Goldtritoxyd. Aber wie wirkt dieses goldsaure Kali? Nicht etwa so, dass es bei 100 Grad sich auf angegebene Weise zersetzt und das Goldprotoxyd ausscheidet mit Bildung einer neuen Sauerstoffsäure des Goldes von merkwürdiger Unbeständigkeit und demnach ganz geeignet, Gold auf die Oberfläche des eingetauchten Kupfers abzusetzen? Die Gegenwart von Kupfer in dieser Flüssigkeit beschleunigt und ruft so zu sagen diese gewöhnlich sehr langsame Umbildung hervor; und das Kupfer würde sich, indem es sich des durch die Zersetzung der neuen Säure befreiten Sauerstoffes bemächtigte, in der Flüssigkeit auflösen, während das Gold sich auf die Oberfläche niederschlägt.

Diese Ansicht wird dadurch gerechtfertigt, dass man während der Vergoldung die Bildung von Goldprotoxyd beobachtet und dasselbe so lange erscheint, als die Flüssigkeit noch für die Vergoldung taugt. Ueberdiess hat Hr. v. Ruolz beobachtet, dass diese Lösungen nur bei 100 Grad vergolden können und einige Grade unter dem Siedepunct ohne Einwirkung auf das Kupfer bleiben. Ausserdem habe ich schon angeführt, dass die Umbil-

6) Aufgüsse vegetabilischer Substanzen, mit Chlorgold unter Gegenwart eines fixen Alkali's im Ueberschusse behandelt, erzeugen bei wenig erhöhter Temperatur oder besser bei einige Stunden langer Berührung einen sehr reichlichen Absatz von Goldprotoxyd, welches ein wenig organische Substanz enthält.

7) Das essigsäure, citronensäure, weinsäure Kali bilden bei einem Ueberschusse freien Kali's mit Chlorgold unter denselben Umständen Goldprotoxyd.

Die vorhergehenden Thatsachen scheinen ziemlich sicher die Einwirkung der organischen Salze auf Goldchlorid zu constatiren. Wenn man letztere auf Goldchlorür unter Gegenwart eines Alkali's einwirken lässt, so bildet sich Goldprotoxyd; denn der Niederschlag giebt, mit Salzsäure behandelt, gefälltes Gold und eine Lösung von Goldchlorid. Wenn aber die organischen Salze neutral oder sauer sind, so entsteht metallisches Gold.

Man kann sich davon durch einen sehr einfachen Versuch überzeugen. Lässt man Goldchlorür mit einer Lösung von Weinsäure oder neutralem weinsaurem Kali kochen, so entsteht ein Niederschlag von Gold, welcher zugleich metallischen Glanz und ganz ochergelbes Ansehen zeigt. Wenn man aber die Flüssigkeit, welche noch unzersetztes Goldchlorür enthält, filtrirt und Kali im Ueberschuss zusetzt, so bildet sich sogleich ein schwarzvioletter Niederschlag von Protoxyd.

dung des Goldtritoxys unter dem Einflusse des Kali's nur bei siedender Flüssigkeit vor sich geht.

Ich kann indess vor der Hand diese Erklärung nur mit Vorbehalt geben; wenn aber im Verlaufe dieser Untersuchungen die Existenz der angeführten neuen Verbindung ausser Zweifel gesetzt sein wird, so kann dieser Punkt nicht mehr in Frage stehen.

Wenn die Flüssigkeit aufhört zu vergolden, so enthält sie noch viel Gold, aber dasselbe befindet sich beinahe ganz, wie ich mich davon überzeugt habe, in dem Zustande von Kalium-Goldchlorid und es bleibt nur eine geringe Quantität goldsauren Kali's zurück. Man weiss, dass Kalium-Goldchlorid für die Vergoldung auf nassem Wege untauglich ist. Die schöne grüne Vergoldung, welche man bei demselben Verfahren auf der Oberfläche des Kupfers erhält, entsteht dadurch, dass man der Goldlösung salpetersaures Silber zusetzt. Das Kupfer reducirt das Silbersalz; das präcipitirte Silber bildet mit Gold, welches sich gleichzeitig ablagert, eine Vereinigung von der eigenthümlichen grünen Färbung. Das Silbersalz, welches durch Zusatz von salpetersaurem Silber in der Flüssigkeit sich bildet, ist ohne Zweifel eine Verbindung von Chlorsilber mit Chlorkalium, ein Salz, welches sehr leicht durch Kupfer, namentlich in alkalischer Lösung, reducirt wird.

Man darf indess diese Thatsache nicht auf alle neutrale organische Stoffe ausdehnen; denn der Alkohol und Zucker z. B. geben unter dem Einflusse von neutralem und saurem Goldchlorür, oder einer freien alkalischen Basis, nur metallisches Gold. Salzsäure entzieht in diesem Falle dem Niederschlage nicht eine Spur von Gold.

Analyse. Weit entfernt, zu glauben, dass ich in dem schwarzvioletten Niederschlage, welcher sich bei den eben erwähnten verschiedenen Reactionen bildet, dasselbe Goldprotoxyd finden würde, wovon mir die Versuche von Berzelius eine so verschiedene Ansicht gaben, musste ich auf die Analyse dieses Körpers eine ganz besondere Aufmerksamkeit wenden. Indem ich verschiedene Mittel der Analyse, als die Reduction durch Wasserstoff, die Zersetzung durch Salzsäure, versuchte, erkannte ich in der einfachen Einwirkung der Wärme auf dieses Oxyd das sicherste und leichteste Mittel zur Zerlegung. In der That erhielt ich, indem ich den Werth dieses analytischen Verfahrens mit dem gewöhnlichen Goldtritoxyd prüfte, mehrmals die theoretische Zahl bis auf die erste Decimalstelle, was um so mehr die Richtigkeit des von Berzelius bestimmten Atomgewichtes des Goldes bestätigt. Das sehr einfache Verfahren, welches ich bei der Analyse des Körpers angewandt habe, ist folgendes:

Eine unbestimmte Quantität Oxyd, aber ziemlich gleich 1 Gramm, wurde in eine sehr enge und an ihrem Ende in eine Kugel ausgeblasene Glasröhre gebracht. Man berechnete die kleine Quantität Luft, welche in der Röhre enthalten war, und da ihr Inhalt niemals 4 Cubikcentimeter überstieg, so sieht man, dass der bei der Verschiedenheit der Temperatur daraus entstehende Fehler wegen der Kleinheit des Luftvolums ganz verschwindet. Der Sauerstoff wurde über Wasser gesammelt und das Metall nach dem Glühen gewogen.

Von 4 Analysen des Goldprotoxyds, welches im luftleeren Raume getrocknet worden war, wurden die beiden ersten mit Goldprotoxyd angestellt, welches aus salpetersaurem Quecksilberoxydul erhalten war, die dritte mit Goldprotoxyd, aus Chlorgold und kaustischem Kali dargestellt, und die vierte mit demselben aus Goldtritoxyd und Kali. In den beiden letzten Versuchen war das Gold vor der Wägung mit Salzsäure behandelt worden, weil das so erhaltene Oxyd immer ein wenig anderthalb-kohlensaures

Kali enthält, welches durch Auswaschen nicht entfernt werden kann.

Das Volum des Sauerstoffes ist, der Kürze wegen, auf 0° und 760 Millimeter zurückgeführt.

	Erste Analyse.	Zweite Analyse.
Sauerstoff	41 CbC.	32 CbC.
Gold	1,409 Grm.	1,147 Grm.
	Dritte Analyse.	Vierte Analyse.
Sauerstoff	26 CbC.	16 CbC.
Gold	1,012 Grm.	0,585 Grm.

Diess in 100 Theilen:

	Erste Analyse.	Zweite Analyse.
Sauerstoff	3,95	3,85
Gold	96,05	96,15
	<hr/> 100,00.	<hr/> 100,00.
	Dritte Analyse.	Vierte Analyse.
Sauerstoff	3,52	3,78
Gold	96,48	96,22
	<hr/> 100,00.	<hr/> 100,00.

Das Mittel daraus giebt:

für Gold	96,23
für Sauerstoff	3,77
	<hr/> 100,00.

Diese Zahlen entsprechen der Formel Au_2O des Goldprotoxyds; man hat in der That:

		Ber.	Gef.
1 Aequival. Gold	= 2486	96,13	96,23
1 Aequival. Sauerstoff	= 100	3,87	3,77
	<hr/> 2586	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Ich kann das Goldprotoxyd nicht verlassen, ohne noch den Grund der Verschiedenheit der vorstehenden Resultate mit denen von Berzelius anzuführen und zu zeigen, wie dieser Chemiker dazu geführt werden konnte, das Goldprotoxyd als *ein grünes Pulver von ungemeiner Veränderlichkeit* zu beschreiben. Die Verschiedenheit unserer Resultate liegt, wie ich glaube, daran, dass Berzelius mit Goldchlorür arbeitete, welches er bei zu

hoher Temperatur erhalten hatte, wodurch der grösste Theil des gebildeten Chlorürs zersetzt wurde. Dieser Chemiker empfiehlt in der That zur Bereitung des Goldchlorürs, man solle das Goldchlorid bis zur Schmelztemperatur der Zinns, welche nach den meisten Experimentatoren $= 210^{\circ}$ ist, erhitzen; nun aber ist es leicht, sich durch den Versuch zu überzeugen, dass das Goldchlorid, nur bis auf 150 bis 160° erhitzt, sich vollständig in Chlorür von zeisiggelber Farbe umwandelt. Wenn man darauf die Temperatur bis auf 210° erhöht, so zersetzt sich dieses Chlorür grossentheils und seine gelbe Farbe nimmt durch seine Vermengung mit der ochergelben Farbe des reducirten Goldes ab. Wenn man dieses Pulver in kaltes Wasser bringt, so sieht man das reducirte Gold sich auf dem Boden des Gefässes absetzen und das nicht zersetzte Chlorür mit seiner gelben Farbe im Wasser suspendirt. Dagegen lässt das bei 150 oder 160° dargestellte Goldchlorür, in kaltes Wasser gebracht, kein Gold fallen, und nur nach ungefähr einer halben Stunde fängt es, wegen seiner eigenthümlichen Zersetzbarkeit, an, Gold abzuscheiden.

Ich habe übrigens den Versuch nach den Vorschriften von Berzelius ausgeführt, und man wird sehen, dass die Erklärung seines Resultates keinem Zweifel unterliegt.

Eine Lösung von 15 Grammen Gold in Königswasser dampfte ich ziemlich zur Trockne ein. Der Rückstand wurde auf dem Sandbade erhitzt, ohne die Temperatur von 205° zu übersteigen, und unter fortwährendem Umrühren des Pulvers, so lange bis die Chlorentwicklung unmerklich wurde. Es blieb ein mattgelbes Pulver zurück, welches übrigens in kaltem Wasser viel metallisches Gold fallen liess.

Beim Verdünnen des so dargestellten Chlorürs mit kaustischer Kalilauge und Umrühren des Gemisches mit einem Stabe zeigte sich ein Niederschlag von dunkelgrüner Farbe. Aber nachdem die Flüssigkeit zwei Minuten in Ruhe gestanden hatte, erkannte man leicht, was entstanden war. Die Flüssigkeit zeigte drei deutlich unterschiedene Schichten. Die unterste bestand aus metallischem Gold in Flittern; die zweite aus Goldprotoxyd von schwarzvioletter Farbe; die darüber stehende Schicht war stark gelb gefärbt und bestand aus Goldprotoxyd, in Kali gelöst.

In der That gelang es, diese drei Körper für die Untersuchung isolirt zu erhalten. Indem ich nämlich das Gemisch

auf's Filter brachte, schied sich die gelbe alkalische Lösung ab; mit Salpetersäure gesättigt, liess sie das Goldprotoxyd, welches sie enthielt, absetzen. Indem ich mehrmals kaltes destillirtes Wasser auf's Filter brachte, löste sich das Oxyd, und die blauschwarze Lösung, enthaltend Goldprotoxyd, liess dieses Oxyd unter Zusatz von Chlornatrium beim Erwärmen fallen. Auf dem Filter blieb metallisches Gold, kenntlich durch seine Farbe.

Dieser Versuch macht es, wie ich glaube, ohne Mühe begreiflich, wie Berzelius glauben konnte, dass unter diesen Umständen sich ein *ungemein veränderliches und grünes* Oxyd bilde. In der That giebt Kali, dem unter den betreffenden Umständen erhaltenen Goldchlorür zugesetzt, einen schwarzvioletten Niederschlag, welcher, unter Umrühren mit metallischem Golde und der gelben Lösung des Goldprotoxyds in Kali, durch Vermischung der Farben eine dunkelgrüne Färbung zeigt, welche man dem Goldprotoxyd selbst zuschreiben konnte. Das metallische Gold, welches sich darauf in der Ruhe abscheidet, konnte man der Zersetzung dieses Oxyds zuschreiben.

Ich brauche kaum hinzuzufügen, dass das auf diese Weise und bei passender Temperatur dargestellte Goldprotoxyd, sich selbst in der Flüssigkeit überlassen, nicht eine Spur von Zersetzung zeigt.

Man wird mir vergeben, wenn ich etwas lange bei dieser Auseinandersetzung verweilt habe. Abweichend von den Ansichten eines Chemikers wie Berzelius, suchte ich blos zu beweisen, dass ich nur der Evidenz der Thatsachen gehorche.

Cassius's Purpur.

Cassius's Purpur, schon seit dem 15. Jahrhundert durch die Untersuchungen von Basilius Valentinus bekannt, ist von allen Goldverbindungen am häufigsten und mannigfaltigsten untersucht worden, und unter allen chemischen Verbindungen giebt es wenige, welche mehr die Wissbegierde der Chemiker angeregt haben. Unter seinen Bearbeitern genügt es an die Namen eines Cassius, Glauber, d'Orchall, v. Kunkel, des Grafen v. Milly und in neuester Zeit eines Macquer, Proust, B. Pelletier, Vauquelin, Oberkampff, Berzelius, Gay-Lussac, Fuchs, Dumas, Buisson, Robiquet u. s. w. zu erinnern.

Indessen ist Cassius's Purpur ungeachtet der Arbeiten einer so grossen Zahl von Chemikern noch, wie man weiss, eine schlecht gekannte Verbindung, trotz der zahlreichen, widersprechenden Ansichten, welche eine nach der andern zur Erklärung der wirklichen Constitution oder wenigstens der Natur seiner elementaren Bestandtheile auftauchten. So sehr ich daher auch wünschte, eine zusammenhängende Darstellung der Arbeiten und Ansichten meiner Vorgänger geben zu können, so sehe ich mich doch genöthigt, da hier nicht dazu der Ort ist, die historischen Fragen zusammenzufassen, indem ich die Quellen nachweise, wo ihre detaillirte Auseinandersetzung zu finden ist.

Demnach führe ich nur an, dass Cassius's Purpur betrachtet worden ist:

1) als ein Gemenge oder eine wirkliche Verbindung von Gold und Zinnsäure, von Macquer (*Dict. de Chimie*); Proust (*Journal de Physique*); B. Pelletier (*Mémoire de Chimie*, T. LXXX); Oberkampff (*Annales de Chimie*, T. LXXX); Marcadieu (*Annales de Chimie et de Physique*, T. XXXIV); Gay-Lussac (*Annales de Chimie et de Phys.* T. XLIX);

2) als ein Gemenge von Goldoxyd, metallischem Gold und Zinnoxyd, von Vauquelin (*Annales de Chimie*, T. LXXVII);

3) als eine Verbindung von Zinnoxydul und dem hypothetischen Goldbioxyd und später als eine Verbindung von Goldprotoxyd und einem eigenthümlichen Zinnoxyd Sn_2O_3 , von Berzelius (*Lehrbuch der Chemie*);

4) als eine Verbindung von Zinnsesquichlorid und metallischem Golde, von Buisson (*Journal de Pharm.* T. XVI);

5) als ein zinnsaures Salz mit einem unbekannten Goldoxyd, von Robiquet (*Journ. de Pharm. ibid.*);

6) als ein Doppelsalz von zinnsaurem Goldbioxyd und Zinnoxydul, von Dumas (*Lehrbuch der Chemie*);

7) als ein Doppelsalz von zinnsaurem Goldprotoxyd und Zinnoxydul, von Fuchs (*Poggend. Annalen*, 1833).

Es ist schwer zu sagen, welche dieser verschiedenen Ansichten heutzutage am meisten verbreitet ist. Die Ansicht der Chemiker muss bei so vielen widersprechenden Resultaten, welche unmöglich vereinigt werden können, nothwendig unentschieden bleiben. Die Einen nehmen die Existenz eines Goldoxyds im Purpur an; aber dieser Begriff ist ziemlich unbestimmt bei der

verschiedenen Natur des Goldoxyds je nach Berzelius, Vauquelin, Robiquet, Fuchs und Dumas. Die grösste Zahl stimmt, glaube ich, mit der Annahme von Macquer, welche durch die Autorität Gay-Lussac's unterstützt wird, überein und betrachtet den Purpur als ein eigenthümliches Gemenge von metallischem Golde und Zinnoxid. Sarzeau hat neuerdings geglaubt, bei Gelegenheit einiger ausgegrabenen Goldmünzen aus den letzten Zeiten des römischen Kaiserthums, mit neuen That-sachen diese allgemeine Ansicht unterstützen zu müssen, indem er in jenen den Goldpurpur erkennen wollte, welcher sich ganz durch den Einfluss der Zeit gebildet habe *).

*) Gay-Lussac gründet seine Ansicht auf folgendes von Marcadieu angestellte Experiment, welches er selbst wiederholt und sorgfältig abgeändert hat.

Eine Legirung von 2 Theilen Gold, $3\frac{1}{2}$ Theilen Zinn und 15 Theilen Silber giebt, mit Salpetersäure zur Lösung des Silbers behandelt, einen Niederschlag von Cassius's Purpur. Da Salpetersäure das Gold nicht auflöst, so schliesst Gay-Lussac daraus, dass der Purpur ein inniges Gemenge von Gold und Zinnsäure sei. Er nennt diesen eigenthümlichen Zustand des Gemenges einen innigen Zusammenhang ohne Diffusion (*une adhérence intime sans diffusion*).

Dieser Versuch, welcher die Meinung vieler Chemiker gewonnen hat, lässt sich jedoch ohne Mühe auch auf entgegengesetzte Weise erklären und schliesst meiner Ansicht nach keineswegs die Gegenwart eines Goldoxyds im Purpur aus.

In der That sehe ich kein Bedenken für die Annahme, dass die Salpetersäure, welche das Gold nicht oxydirt, dasselbe dessenungeachtet bei Gegenwart von Zinnsäure, welche Verwandtschaft zu Goldoxyd hat, das sich somit zu bilden strebt, oxydiren könne. In der That beobachtet man alle Augenblicke in der Chemie Erscheinungen dieser Art, welche die Alten *prædisponirende Verwandtschaft* nannten; die Gegenwart eines Körpers, welcher fähig ist, sich mit dem Producte einer Verbindung zu vereinigen, ruft die Bildung dieses Products selbst hervor.

Man hat diesem Versuche von Gay-Lussac eingewendet, dass sich das Gold hätte in Untersalpetersäure, welche während der Reaction frei geworden, lösen können. Aber dieser Einwand ist nicht zulässig; denn die Untersalpetersäure löst das Gold nicht auf, wie ich mich mit sehr vielen Chemikern (Davy, Baudrimont u. s. w.) überzeugt habe. Aber auf der andern Seite scheint es mir sehr erwiesen durch die älteren, aber sicher ganz exacten Versuche von Sage, welche sich in dem System der Wissenschaften von Fourcroy finden, dass das Gold in Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, gelöst oder, wenn man will, oxydirt wird.

Schliesslich füge ich noch hinzu, dass kein Grund vorhanden ist, das so gebildete Product, dessen quantitative Analyse noch nicht wirklich angestellt worden ist, als Cassius's Purpur, nicht als ein einfaches Gemenge von Zinnoxid und metallischem Golde anzusehen, welches diese eigenthümliche Purpurfärbung dem ungemein vertheilten Gold ertheilt.

Was die von Sarzeau angeführte Thatsache anlangt, so ist es klar, dass sie nichts zur Lösung der Frage beiträgt. Der Purpur existirte nicht, wie er meint, schon gebildet in den vergrabenen Münzen, da sie eine graue Farbe zeigten und der Purpur nur erst bei der Behandlung mit Salpeter-

Die Resultate meiner Versuche über Cassius's Purpur weichen merklich von den frühern Versuchen ab.

In der That geht aus meinen Versuchen hervor, dass Cassius's Purpur eine bestimmte Verbindung ist von Goldprotoxyd und Zinnoxyd. Der klarste Beweis, welchen man hier beibringen kann, ist der Umstand, dass, wenn man Zinnsäure und Goldprotoxyd zusammenbringt, sich direct der Purpur bildet. Es genügt für diesen Versuch, das Goldprotoxyd kochen zu lassen mit einer Lösung des zinnsauren Kali's, welches durch Auflösung der Zinnsäure, die man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn dargestellt, in Kali erhalten wird. Cassius's Purpur scheidet sich in der Form eines flockigen Niederschlages ab, welcher sich übrigens kaum durch seine Farbe von dem angewandten Protoxyd unterscheidet. Die Analyse zeigt in dieser Verbindung die Constitution von Cassius's Purpur.

Zudem giebt es noch einige andere Thatfachen, welche zu demselben Schlusse führen. Cassius's Purpur, mit Salzsäure behandelt, giebt eine Lösung von Zinnbichlorid ohne eine Spur von Protochlorid; kochende Kalilösung nimmt daraus die Zinnsäure, welche durch Sättigung des Alkali's zum Vorschein kommt. Die Zinnsäure existirt demnach wirklich in dem Purpur.

Was das Vorhandensein des Goldprotoxyds anlangt, so kann man daran nicht zweifeln, denn Cassius's Purpur und das Goldprotoxyd haben, getrocknet, ganz dieselbe Farbe. Wenn man übrigens Salzsäure auf Cassius's Purpur einwirken lässt, so besteht der Rückstand nach Einwirkung dieser Säure einzig aus Gold, was natürlich ist, da die Salzsäure in diesem Falle das Goldprotoxyd zersetzt, indem sich Wasser bildet und metallisches Gold zurückbleibt.

Aber ich werde mich bei Angabe der wirklichen Verhältnisse, in denen das Goldprotoxyd und die Zinnsäure sich zu dieser Verbindung vereinigen, auf die Resultate stützen, welche mir zahlreiche Analysen verschiedener Purpurarten lieferten.

Indem ich zum Zwecke dieser Untersuchungen mit grosser Sorgfalt nach den Vorschriften der verschiedenen Chemiker dar-

säure zum Vorschein kam. Da nun aber diese Münzen Gold, Silber und Zinn enthielten, so begreift man, wie diess zuring: man machte einfach den vorigen Versuch von Gay-Lussac, indem man Salpetersäure auf eine Legirung von Gold, Silber und Zinn einwirken liess.

gestellte Purpurarten der Analyse unterwarf, kam ich niemals zu einem Resultate, welches mit dem einer frühern Analyse übereinstimmte oder in Aequivalenten ausgedrückt werden konnte. Aber nachdem ich versucht hatte, diese Purpurarten der Einwirkung einer kochenden Kalilösung zu unterwerfen, fand ich, dass das Kali eine verschiedene Quantität Zinnoxid aufnimmt und dass das Resultat dieser Einwirkung immer eine Verbindung von identischer Natur ist. Indem ich also Purpurarten von verschiedener Zusammensetzung mit kochender Kalilösung behandelte, bemächtigte sich das Kali der überschüssigen Zinnsäure, welche unter verschiedenen Verhältnissen, welche später erwähnt werden sollen, in die Verbindung eingegangen war, und der normale Purpur von Cassius kam zum Vorschein.

Es folgt nun eine Analyse und die besonderen Umstände, welche die Behandlung von Cassius's Purpur mit Kali begleiten.

15 Grammen von Cassius's Purpur, welcher mit einer Zinnlösung erhalten worden, wurden einige Minuten lang mit einer kochenden Lösung kaustischen Kali's behandelt und das Gemisch zur Abscheidung des gebildeten zinnsauren Kali's auf's Filter gebracht. Das Product dieser Einwirkung hat die Eigenthümlichkeit, sich in destillirtem kaltem Wasser zu lösen und die dem Goldprotoxyd und dem Purpur von Cassius scheinbaren Lösungen zu geben. Dieses Verfahren bietet ein bequemes Mittel dar, das Product der Reaction in einem gewissen Zustande von Reinheit zu erhalten. Das Product wurde wiederholt zu seiner Lösung mit destillirtem Wasser auf dem Filter übergossen, und nachdem man die stark violett gefärbte Lösung zusammen gebracht, schlug man sie durch Zusatz von wenig Salmiak zu der erhitzten Flüssigkeit nieder. Der Niederschlag wird gewaschen, im luftleeren Raume getrocknet und nach der Methode von Proust analysirt, welche darin besteht, dass man den angewandten Purpur wiegt, um das Wasser zu entfernen, glüht, darauf den geglühten Körper mit Königswasser behandelt, welches das Gold und ein wenig Zinnoxid löst, und endlich die concentrirte Goldlösung verdünnt und durch schwefelsaures Eisen niederschlägt. Das Gewicht des Goldprotoxyds findet man durch Rechnung aus dem erhaltenen Gewichte des Goldes. Die Zinnsäure ist in der Differenz zwischen dem Gewichte des geglühten Purpurs und des Goldes gegeben. Endlich wird das Wasser durch die

Differenz zwischen dem Gewichte des angewandten Purpurs und der gefundenen Summe des Goldoxyds und der Zinnsäure, oder des Purpurs nach dem Glühen, erhalten*).

1,263 Grammen dieser Verbindung, im luftleeren Raume getrocknet, in einem Platintiegel geglüht, liessen einen Rückstand von Gold und Zinnoxid, welcher 1,154 Grammen wog. Dieser Rückstand, mit Königswasser behandelt, gab eine Goldlösung, welche, wie gewöhnlich mit schwefelsaurem Eisen präcipitirt, 0,54 Grammen metallisches Gold lieferte.

Indem man das erhaltene Gold als Goldprotoxyd berechnet und das Zinnoxid aus der Differenz bestimmt, findet man, dass 1,263 Grammen Purpur enthalten:

Goldprotoxyd	0,561	oder	44,41
Zinnsäure	0,614	-	48,61
Wasser	0,088	-	6,98
	<u>1,263</u>		<u>100,00.</u>

Diese Zahlen entsprechen der Formel:



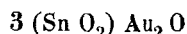
In der That hat man:

	Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq. Goldprotoxyd	= 2586. 44,30	44,41
3 Aeq. Zinnsäure	= 2805 48,02	48,61
4 Aeq. Wasser	= 450 7,68	6,98
	<u>5841 100,00</u>	<u>100,00.</u>

Die Analyse von Cassius's Purpur, welcher sich bei directer Vereinigung von Goldprotoxyd und Zinnsäure, in Kalilauge gelöst, bildet, zeigte für diese Verbindung dieselbe atomistische Zusammensetzung.

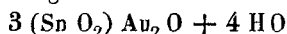
*) Man weiss seit langer Zeit, dass Cassius's Purpur, in einer Glasröhre geglüht, keinen Sauerstoff entwickelt. Diess kommt wahrscheinlich daher, weil der Sauerstoff des Zinns das Glas eher zur Schmelzung bringt, als es die zu seiner Zersetzung erforderliche Temperatur erreicht; diess scheint dadurch bestätigt zu werden, dass der so behandelte Purpur seine ziemlich constante Farbe behält, während er, in einem Platintiegel stark geglüht, die ocherartige oder röthliche Färbung des reducirten Goldes zeigt. Mir hat es geschehen, als ob der bei dem eben erwähnten Versuche erhaltene Purpur beim Glühen in einer Glasröhre wirklich Gas entwickelte; aber ich habe nicht mit hinreichend grosser Menge dieses Körpers operirt, um sicher zu sein, ob diess wirklich Sauerstoff sei oder nicht.

Auch bei der Bestimmung der Quantität des in einem bestimmten Gewicht dieses geglühten Oxyds enthaltenen Goldes und Zinnoxys fand ich, dass es 46,8 Goldoxyd und 53,2 Zinnoxid enthielt, Zahlen, welche der Formel:



ziemlich nahe kommen, indem dieselbe 47,9 Goldoxyd und 52,1 Zinnsäure verlangt. Die Bestimmung der Wassermenge wurde vernachlässigt.

Genau zu der oben gefundenen Formel:



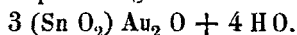
gelangte ich, als ich den Purpur von Cassius analysirte, welcher sich bei einer sehr interessanten, zuerst von B. Pelletier angegebenen Reaction bildet. Sie besteht einfach darin, dass man metallisches Zinn in eine Lösung von Goldchlorid stellt; der Purpur schlägt sich nach einiger Zeit nieder. Ich werde dann auf diese Reaction zurückkommen, wenn ich von der Bereitung des Purpurs sprechen werde.

Die Analyse dieses mit vieler Sorgfalt dargestellten Körpers gab folgende Resultate:

2,160 Grammen dieser unter einer schwefelsäurehaltigen Glocke getrockneten Verbindung liess nach dem Glühen in einem Platintiegel einen Rückstand von metallischem Golde und Zinnoxid, welcher 1,982 Grammen wog; das Gold, in Königswasser gelöst und durch schwefelsaures Eisenoxydul niedergeschlagen, wog 0,93 Grammen. Man findet bei Berechnung dieser Werthe, dass 2,16 Grammen des analysirten Purpurs enthalten müssen:

Goldprotoxyd	0,967	oder	44,76
Zinnoxid	1,052	-	48,70
Wasser	0,141	-	6,54
	2,160		100,00.

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel:



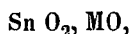
Man hat in der That:		Ber.	Gef.
1 Aeq. Goldprotoxyd	=	2586	44,30
3 Aeq. Zinnoxid	=	2805	48,02
4 Aeq. Wasser	=	450	7,68
		5841	100,00
		100,00	100,00.

Es geht demnach aus den vorhergehenden Analysen hervor, dass Cassius's Purpur, welcher den Chemikern so viele untereinander abweichende Resultate geliefert hat, eine vollkommen bestimmte Verbindung ist. Die Verschiedenheit ihrer Analysen liegt an zwei Ursachen: erstens weil die befolgten Darstellungsweisen nothwendig, wie ich bald zeigen werde, Producte liefern mussten, welche ein ungemein verschiedenes Verhältniss zwischen dem Zinnoxyd und dem Goldoxyd zeigen müssen. Zweitens weil die zuerst entstehende Verbindung, welche den Purpur von Cassius darstellt, während der Bereitung sich mit einer verschiedenen Quantität Zinnoxyd vereinigen kann. In der That, wenn man mittelst Kali das überschüssige Zinnoxyd entfernt, so kommt die ursprüngliche Verbindung zum Vorschein; und auf der andern Seite, wenn man, statt den Purpur durch Mischung der Lösungen von Gold und eines Zinnsalzes darzustellen, diesen Körper mit metallischem Zinn bereitet, mit Hülfe einer sichern Reaction, welche in die Flüssigkeit nur so viel Metall bringt, als zur vollständigen Reaction nöthig ist, so findet man dann für den Purpur die ganz genau bestimmte Zusammensetzung, welche wir ihm geben und durch die Formel:

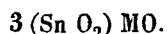


dargestellt haben.

Diese Formel, welche 3 Aequivalente Säure auf 1 Aequivalent Basis enthält, scheint auf den ersten Anblick wenig statthaft. Man wird indess bald erkennen, dass sie nichts Ungewöhnliches hat, wenn man sich erinnert, dass Frémy in seinen Untersuchungen über die metallischen Säuren gezeigt hat, dass das Zinnoxyd in die neutralen Salze zu 3 Aequivalenten eingeht, so dass ein neutrales zinnsaures Salz keineswegs ausgedrückt wird durch die Formel:



sondern durch



Wenn man daher von diesem Gesichtspunkte ausgeht, so sieht man, dass Cassius's Purpur einfach neutrales zinnsaures Goldprotoxyd ist.

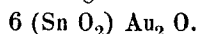
Die für Cassius's Purpur angenommene Formel wird bestätigt durch die Existenz einer entsprechenden Verbindung, welche gerade zweimal mehr Zinnoxyd enthält als das so eben

untersuchte neutrale zinnsaure Salz; dieses wäre demnach das doppelt-zinnsaure Salz des Goldprotoxyds.

Berzelius, welcher sorgfältig Cassius's Purpur, den er aus der Lösung des Zinns in Königswasser dargestellt hatte, analysirt hat, fand in dieser Verbindung auf 92,35 des geglühten Purpurs 28,35 metallisches Gold und 64 Zinnoxyd; Buisson hat dieser sehr nahe Zahlenwerthe erhalten. Wenn man nun diese Resultate unter Annahme des Goldprotoxyds in dieser Verbindung berechnet, so sieht man, wenn man dem metallischen Golde den beim Glühen verlorenen Sauerstoff zufügt, dass die 92,35 des entsprechenden Purpurs mit dem verlorenen Sauerstoffe zu 93,49 enthalten müssen:

Goldprotoxyd	29,49	oder	31,54
Zinnoxyd	64,00	-	68,46
	93,49		100,00.

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel:



Man hat in der That:

		Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq. Goldprotoxyd	= 2586	31,55	31,54
6 Aeq. Zinnoxyd	= 5610	68,45	68,46
		8196	100,00
		100,00	100,00.

Nicht ohne Vergnügen habe ich eine solche Bestätigung meiner eigenen Resultate in den von den meinigen abweichenden Untersuchungen, noch dazu eines so geschickten Chemikers wie Berzelius, gesehen.

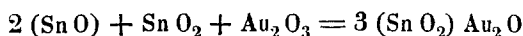
Dennoch kann man, wie ich glaube, aus den vorausgehenden Thatsachen schliessen, dass Cassius's Purpur eine vollkommen bestimmte Verbindung des Goldprotoxyds und des Zinnoxyds ist, indem er ein neutrales zinnsaures Salz darstellt, aber auch doppelt-zinnsaures Goldprotoxyd sein kann*).

*) Man darf jedoch nicht glauben, dass die von den verschiedenen Chemikern angestellten Analysen des Purpurs sich auf so einfache Formeln zurückführen lassen. Man braucht nur, um sich vom Gegentheil zu überzeugen, im obigen Sinne die Resultate, welche wir darüber besitzen, zu berechnen. Bei Untersuchung des käuflichen Purpurs, oder dessen, wie ich ihn nach den verschiedenen Vorschriften der Chemiker dargestellt habe, erhielt ich die widersprechendsten Resultate, deren Auseinandersetzung man mir erlassen wird. Die Ursache dieser Verschiedenheiten ist oben hinreichend dargethan worden.

Die Betrachtung von Cassius's Purpur werde ich mit der Auseinandersetzung einer besonderen Darstellungsweise desselben beschliessen.

Die so mannigfachen und zahlreichen Darstellungsweisen dieses Körpers sind alle von ungemein unsicherem Erfolg, und sehr selten können die Fabricanten oder Künstler im voraus auf den glücklichen Erfolg dieser Operation rechnen. In den Anstalten, wo man diesen Körper oft darzustellen hat, für den fortwährenden Gebrauch in der Malerei, der Porcellan- und Glasmalerei, hat man nach langem Umhertappen ein genügendes Verfahren gefunden, dessen man sich später bedient, mit sorgfältigster Beobachtung geringer und einmal als nützlich erkannter Vorsichtsmaassregeln aller Art.

Das Misslingen, welches man so häufig bei der Bereitung von Cassius's Purpur erfährt, ist bei dem allgemein angenommenen Verfahren fast unvermeidlich, welches darin besteht, dass man eine Lösung von Chlorgold und eine Lösung von Zinn in Königswasser, oder auch eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure zusammenbringt. Es giebt in der That bei Anwendung der Salzlösungen des Zinns zwei offenbare Ursachen der Veränderlichkeit des Products: man bringt in die Flüssigkeit freie Salzsäure oder Königswasser, welche Goldoxyd durch überschüssige Salzsäure zersetzen oder, wenn man Königswasser anwendet, einen Theil des Goldes auflösen. Denn fügt man wohl bereitetem Purpur einige Tropfen Salzsäure zu, so verändert sich die Farbe und ein Theil Gold schlägt sich nieder. Zweitens, und diess ist der Hauptfehler, denn seinetwegen kann man nicht in zwei verschiedenen Operationen Verbindungen von gleicher Zusammensetzung erhalten, zeigt dem Operateur nichts den Punct an, wobei er mit dem Zusetzen von Zinnlösung einhalten soll, so dass Zinnoxyd oder Goldoxyd immer in verschiedenen Mengen zugesetzt werden; denn man ist durchaus nicht im Stande, zu erkennen, bei welcher Grenze die Lösungen in passendem Verhältnisse gemischt sind. Dazu muss man noch hinzufügen, dass es nicht leicht ist, in der Zinnlösung ein erforderliches Gemenge von Zinnoxyd und Zinnoxydul zu erhalten, welches genau die in diesem Falle erfolgende Reaction veranlassen könnte, die in der Formel:

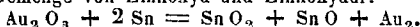


sich zeigt.

Demnach glaube ich, dass diejenigen, welche sich mit der Darstellung von Cassius's Purpur beschäftigen, hier mit Vergnügen die Beschreibung einer Darstellungsweise dieses Körpers sehen werden, welche gleichzeitig von einer so grossen Einfachheit und Sicherheit ist, dass ich glaube, ohne Furcht behaupten zu können, dass ihr Gelingen in allen Fällen beinahe untrüglich ist und dass sie immer dasselbe Product liefert.

Diess Verfahren, wovon ich schon früher einige Worte gesagt habe, besteht einfach darin, dass man in eine Goldlösung metallisches Zinn stellt *). Man löst 20 Grammen Gold z. B. in 100 Grm. Königswasser, welches aus 4 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure dargestellt worden ist; man verdampft die Lösung des Goldes in Königswasser beinahe bis zur Trockne;

*) Die Reaction, welche zwischen Zinn und Chlorgold stattfindet, ist wahrscheinlich folgende. Das Zinn scheidet anfangs einen Theil Gold aus und giebt ein Gemenge von Zinnoxid und Zinnoxydul:



Dieses Gemenge von Zinn und Zinnoxydul giebt, indem es darauf auf den Rest des nicht zersetzten Chlorgoldes reagirt, wie gewöhnlich, Cassius's Purpur.

Ich habe keine directen Versuche gemacht, um zu prüfen, ob die Reaction wirklich so stattfindet; indess erklärt diess wenigstens die von mir beobachteten Thatsachen, nämlich:

- 1) dass das Zinn nach der Reaction mit metallischem Golde gemengt bleibt;
- 2) dass die filtrirte Flüssigkeit Zinnchlorid enthält;
- 3) dass die Reaction eben so unter Abschluss, als unter Zutritt der Luft stattzufinden scheint.

Die Einwirkung des Zinns auf die Goldlösung ist von B. Pelletier angezeigt worden; jedoch war sie, wie ich glaube, schon früher gekannt; indess ist sie heut zu Tage beinahe vergessen. Einige ältere Chemiker haben das Product dieser Einwirkung unter dem Namen von *Goldoxyd durch Zinn* (*d'oxyde d'or par l'étain*) beschrieben. Ich selbst vermuthete, bevor ich diesen Körper untersucht hatte, das Goldprotoxyd zu finden, dessen Farbe es vollkommen zeigt, und ich war erstaunt, durch die Analyse seine Identität mit Cassius's Purpur zu constatiren.

Ich füge noch hinzu, dass die Einwirkung des Zinns auf die Goldlösung das empfindlichste Reagens zur Erkennung der kleinsten Mengen Gold bietet. Eine Lösung dieses Metalles, so sehr verdünnt, dass schwefelsaures Eisen seine Gegenwart nicht nachweist, giebt mit einer Zinnplatte unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure eine rothe Färbung und erzeugt nach einigen Stunden einen Niederschlag von Cassius's Purpur.

Indessen ist das schwefelsaure Eisen ein sehr empfindliches Reagens und jedenfalls der schwefligen Säure und der Oxalsäure, welche schwer zu handhaben sind, vorzuziehen. Das schwefelsaure Zink trübt ebenfalls die Chlorgoldlösung, aber ziemlich langsam unter Goldabsatz.

dieses Eindampfen ist unumgänglich nothwendig, um sich vor der Einwirkung der Säuren zu sichern. Das Chlorgold wird wieder in Wasser gelöst und filtrirt; die Flüssigkeit verdünnt man bis zu $\frac{3}{4}$ Litre; dann trägt man einige Körnchen Zinn in die Flüssigkeit ein, welche sich bald trübt und in einigen Minuten bräunlich wird; ihre Farbe verdunkelt sich nach und nach, und nach einer Viertelstunde hat sie eine prächtige Purpurfarbe angenommen; der Niederschlag setzt sich ab und man braucht ihn nur auf dem Filter zu sammeln.

Wenn man jedoch mit grossen Mengen arbeitet, so geschieht es bisweilen, dass sich der Niederschlag nicht abscheidet, sondern in der Flüssigkeit, welche er dunkel purpurn färbt, zurückbleibt und die dem Purpur und Goldprotoxyd eigenthümliche Lösung erzeugt; in diesen Fällen braucht man nur die Flüssigkeit mässig zu erwärmen und ein wenig Kochsalz zuzusetzen; und der Körper scheidet sich sogleich ab.

Wenn man den suspendirten Purpur decantirt, um ihn von dem überschüssigen metallischen Zinne zu sondern, so muss man sich hüten, einige Zinntheilchen mitzunehmen, welche sich unter der Form eines schwarzen Pulvers auf dem Boden des Gefässes finden; es ist gut, die Flüssigkeit einige Zeit sich setzen zu lassen und dann zu decantiren und drei- bis viermal dieses Verfahren zu wiederholen.

Man erhält so weniger Purpur als bei den gewöhnlichen Darstellungsweisen, was natürlich ist, da die Verbindung, welche sich bildet, weniger Zinnoxid enthält und neutrales zinnsaures Goldprotoxyd darstellt; dazu hält noch das auf dem Boden des Gefässes gebliebene Zinn Gold zurück; auch braucht man diess nicht wegzuwerfen, sondern kann es für spätere Operationen aufbewahren.

Ich beschliesse diese Abhandlung mit den Resultaten einiger Versuche, welche zum Zweck hatten:

- 1) einige neue Thatsachen über das Goldtritoxyd (Goldsäure) aufzustellen;
- 2) zu beweisen, dass das von Berzelius angenommene Goldbioxid nicht wirklich existiren kann;
- 3) eine eigenthümliche theoretische Ansicht über die Constitution des Knallgoldes oder vielmehr der verschiedenen Arten des Knallgoldes aufzustellen.

Tritoxyd des Goldes.

Da die Goldsäure durch die schöne Arbeit von Pelletier bei weitem am meisten von den Oxyden des Goldes gekannt ist, so können die Thatsachen, welche ich über diese Verbindung bekannt mache, nur ein untergeordnetes Interesse haben.

Ich gebe zuerst die Beschreibung einer neuen Darstellungsweise dieses Oxyds, welche mir mit der grössten Leichtigkeit der Ausführung eine grosse Genauigkeit zu vereinigen scheint.

Man stellt das Goldtritoxyd in den Laboratorien auf zweierlei Weise dar: durch Behandlung des Goldchlorids bei der Siedehitze mit doppelt-kohlensaurem Kali, bis das Aufbrausen aufhört, oder durch Präcipitation mit Magnesia, wie Pelletier vorschreibt.

Das erste Verfahren giebt nur eine unbedeutende Menge Goldoxyd, denn das überschüssige Kali löst eben bei der Siedehitze das präcipitirte Goldoxyd auf und bildet Kalium-Goldchlorid und goldsaures Kali. Das zweite Verfahren gelingt viel besser, obgleich es längere Zeit erfordert und eine ziemlich grosse Quantität Gold als Magnesium-Goldchlorid verloren gehen lässt. Ich habe es immer vorgezogen, wenn ich Goldoxyd mittelst eines unlöslichen goldsauren Salzes darstellen wollte, kochendes Goldchlorid mit Baryumchlorid zu behandeln. Die Anwendung eines neutralen Salzes bietet hier in mehr als einer Hinsicht Vortheile dar; aber das Verfahren, womit ich mich beschäftigt habe, hat vor diesen Darstellungsweisen leicht begreifliche Vorzüge.

Es besteht darin, dass man die Goldlösung mit kohlensaurem Natron niederschlägt und darauf die geringe Quantität Gold, welche in der Flüssigkeit bleibt, in goldsaures Natron umwandelt, welches man mit Schwefelsäure zersetzt, so dass die Goldsäure frei wird.

Folgendes sind einige für die Ausführung dieses Verfahrens unumgänglich nothwendige nähere Details:

Man dampft die gewöhnliche Goldlösung ziemlich bis zur Trockne ein und entfernt durch einige Tropfen Königswasser den leichten Niederschlag von Goldchlorür, welcher immer bei der Einwirkung der Wärme zurückbleibt. Man löst dieses Chlorid in Wasser, und die daraus entstehende braune Lösung wird vollkommen gesättigt durch gelöstes oder festes kohlensaures Natron, welches, um die Bildung von Natrium-Goldchlorid zu vermeiden,

so viel als möglich von Chlorid frei sein muss. Die Flüssigkeit wird zum Sieden gebracht und immer vollkommen neutral erhalten. Man lässt eine halbe Stunde kochen oder vielmehr so lange, als sich bei der Einwirkung der Wärme kein Niederschlag mehr bildet.

Bei dieser Behandlung wird der grösste Theil des angewandten Goldes als blass-braunes Oxyd niedergeschlagen. Arbeitet man mit 30 Grammen Gold, so enthält die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit nicht mehr als 4 Grammen metallischen Goldes. Um den Rest dieses Metalles als Oxyd zu erhalten, sättigt man die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, welches in der Wärme die Umwandlung des in der Lösung enthaltenen Natrium-Goldchlorids in goldsaures Natron unter Entwicklung von Kohlensäure veranlasst. Die Flüssigkeit nimmt eine grünliche Färbung an, welche die Bildung von goldsaurem Salze andeutet.

Dann braucht man nur die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren, um die Goldsäure niederschlagen. Für die Präcipitation ist es nothwendig, die Flüssigkeit zu erwärmen, denn alle Reactionen des Goldes gehen im Allgemeinen nur bei erhöhter Temperatur gut von Statten.

Man muss sorgfältig einen Ueberschuss von Schwefelsäure vermeiden, denn man begreift wohl, dass die Gegenwart von freier Schwefelsäure die Entstehung von Salzsäure veranlasst, welche das präcipitirte Oxyd auflösen würde. Man muss sogar die Flüssigkeit etwas alkalisch erhalten.

Obgleich die im letzten Falle präcipitirte Goldsäure eine gelbliche Farbe hat, welche von ihrer Darstellungsweise und ihrem Wassergehalt abhängt, so ist sie doch dieselbe Verbindung wie die vorige und man bringt sie beide auf dasselbe Filter. Die filtrirte Flüssigkeit muss beinahe vollkommen farblos durchgehen, was bei diesem Verfahren anzeigt, dass beinahe alles angewandte Gold sich in dem Oxyde befindet.

Das so erhaltene Goldtritoxyd löst sich nun sehr schwer im Kali. Die Analyse hinterlässt indess keinen Zweifel über seine vollkommene Reinheit. Aber damit sich die Goldsäure leicht in den Alkalien löse, muss sie in Folge der Zersetzung des goldsauren Salzes in gallertartigem Zustande erhalten worden sein.

Ich habe nun noch im Folgenden eine kleine Zahl von einzelnen Thatsachen der Geschichte der Goldsäure hinzuzufügen.

Bei Bestimmung der in der Goldsäure enthaltenen Wassermenge fand ich, dass sich dieselbe immer in äquivalentem Verhältnisse darin vorfindet. So enthält das mittelst goldsaurer Magnesia dargestellte Goldtritoxyd nach dem Trocknen im luftleeren Raume oder an der freien Luft 29 Proc. oder 10 Aequivalente Wasser. Eben so verhält es sich mit dem Goldtritoxyd, das man durch Präcipitation des goldsauren Kali's mittelst Salpetersäure erhalten hat.

Das durch kohlenensaures Natron erhaltene Goldtritoxyd enthält nur 24 Proc. oder 8 Aeq. Wasser.

Wenn man auf dem Sandbade diesen Oxyden den Wassergehalt entziehen will, so geben sie denselben nur unter theilweiser Zersetzung ab; auch wenn man die Goldsäure vollkommen frei von reducirtem Golde erhalten will, so muss man sie im luftleeren Raume oder an der freien Luft trocknen.

Die Temperatur, bei welcher sich das Goldoxyd vollständig zersetzt, ist, glaube ich, noch nicht vollkommen bestimmt worden; ich fand sie constant zu 245°.

Der Wasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf das Goldtritoxyd; aber bei nur geringer Temperaturerhöhung zersetzt er dasselbe augenblicklich. Wenn man einen Strom über Chlorcalcium getrockneten Gases über Goldsäure leitet, welche in einer kleinen Glasröhre sich befindet, und man ganz gelind einen Theil des Oxyds erhitzt, so brennt diess augenblicklich mit Lebhaftigkeit und man sieht eine schöne, anfangs grüne, dann rothe Flamme sich über die ganze Schicht des Oxyds ausbreiten. Das Gold bleibt mit seinem eigenthümlichen Glanze zurück.

Mässig erhitztes Jod giebt bei Gegenwart von Wasser mit Goldsäure eine milchartige Flüssigkeit, welche bald ein hellgelbes Pulver abscheidet. Wenn man das Gemisch kochen liesse, so würde sich die Jodverbindung unter Abscheidung von Gold zersetzen. Obgleich ich nie dieses Product analysirt habe, so ist es doch wahrscheinlich, dass sich unter diesen Umständen das Goldjodid bildet, welches man noch nicht isolirt dargestellt hat.

Alkohol ist in der Kälte ohne Einwirkung auf die durch Sättigung von goldsaurem Kali erhaltene Goldsäure, nicht so jedoch bei einer erhöhten Temperatur; er reducirt sie augenblicklich zu metallischem Golde.

Ich habe schon die Schwierigkeiten angeführt, welche man beim Verdampfen der Lösung des goldsauren Kali's, ohne dass es Goldprotoxyd zurücklässt, erfährt. Das einzige Mittel, welches mir zur Erlangung der von Goldprotoxyd freien Goldsäure glückte, bestand darin, dass ich die Lösung der freiwilligen Verdunstung überliess und nur mit geringen Mengen der Flüssigkeit arbeitete. Dieses Salz ist gelb-grünlich, sehr löslich in Wasser und löst sich eben so in Alkohol. Diese alkoholische Lösung verändert sich, sich selbst überlassen, nicht merklich; aber wenn sie nur bis auf 50° erhitzt wird, so sieht man sogleich das metallische Gold sich mit seiner braunen Farbe niederschlagen.

Ich will noch ein Wort erwähnen über die Farbenverschiedenheiten, welche die Goldsäure je nach ihrem verschiedenen Wassergehalt darbietet. Ist sie aus goldsaurer Baryt- oder Talkerde, oder auch mit kohlensaurem Natron dargestellt, so ist sie ocherbraun; in der Kälte aus dem Goldchlorid mittelst Kali nicht im Ueberschuss niedergeschlagen, ist sie zeisiggelb; aus goldsaurem Kali durch eine schwache Säure, wie Kohlensäure, sehr verdünnte Salpeter- oder Schwefelsäure präcipitirt, ist sie auch zeisiggelb. Wenn die Säure concentrirt ist, so ist die Farbe olivengelb und bisweilen so dunkelgrün, dass sie schwarz erscheint. Salpeter- oder Schwefelsäure in der gewöhnlichen Concentration scheiden sie aus dieser Lösung des goldsauren Kali's mit einer dunkelgelben Farbe ab.

Diese Farbenverschiedenheit verdankt sie dem verschiedenen Wassergehalt, denn sie sind chemisch alle identisch und enthalten 10 Proc. Sauerstoff, wie ich mich mehrmals überzeugt habe; denn ihre Farbenverschiedenheit brachte mich immer auf die Vermuthung, dass in ihnen ein besonderes und vom Tritoxyd verschiedenes Goldoxyd enthalten sei.

Intermediäres Goldoxyd.

Guyton, Oberkampf, Berzelius und einige andere Chemiker haben ein Goldoxyd von Purpurfarbe angenommen, welches nach Berzelius die Verbindung Au_2O_3 , nämlich das Goldbioxyd, darstellen soll. Der letztere Chemiker sagt in dieser Beziehung in seinem Lehrbuché der Chemie:

„Ich werde noch einige Worte über die wahrscheinliche Existenz eines purpurrothen intermediären Goldoxyds sagen,

welches sich bei der Bereitung von Cassius's Purpur bildet, wie wenn man Goldsalze mit animalischen oder vegetabilischen Stoffen behandelt. Wenn eine Goldauflösung die Haut, Haare, Nägel oder ähnliche Theile trifft, so werden diese mit einer intensiven Purpurfarbe davon gefärbt, die nicht metallisches Gold ist, denn sie ist auf durchsichtigen Häutchen durchsichtig; dasselbe geschieht, wenn eine Goldauflösung durch Papier filtrirt wird. Dieses wird davon hell purpurroth, und wenn es, angefeuchtet, der Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas ausgesetzt wird, so reducirt sich das Gold und wird metallisch. Wenn man eine Goldauflösung mit verschiedenen Pflanzenfarben mischt, so werden sie davon niedergeschlagen, der Niederschlag scheint das purpurfarbige Oxyd zu enthalten und kann von Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt werden. Oberkamp fand, dass, wenn man durch eine Auflösung von Goldchlorid lange Wasserstoffgas leitet, sich die Farbe derselben von Gelb zu schön Purpurroth, ohne Niederschlag, verändert. Wird die rothe Auflösung erhitzt, so setzt sich metallisches Gold daraus ab und sie wird gelb.... Wäre es nicht möglich, dass dieses Oxyd eine niedrigere Oxydationsstufe als die Goldsäure bilde und dass es zwischen dem Goldoxyd und der Goldsäure stehe?“

Ich habe die Versuche von Berzelius, Oberkamp und Guyton wiederholt und mich überzeugt, dass unter allen für die Existenz dieses Goldbioxyds angeführten Umständen sich wirklich nur metallisches Gold bildet.

So erhält man, wenn man dem Goldchlorid einen Aufguss verschiedener Thier- oder Pflanzenstoffe zusetzt, nach einigen Stunden oder auch durch Einwirkung der Wärme sogleich eine Färbung, welche bisweilen ausgezeichnet purpurroth ist. Die Flüssigkeit schlägt sich nicht auf gewöhnliche Weise nieder und geht wie gewöhnlich durch's Filter, sondern der Niederschlag bildet sich unmittelbar beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Hinzufügung eines löslichen Salzes. Ausserdem wird in Chlorgold getauchtes und dem Sonnenlichte ausgesetztes Papier gleichmässig purpurfarben, und eine mässige Wärme erzeugt ziemlich dieselbe Wirkung; endlich bringt die Lösung des goldsauren Kali's eben so auch beim Erwärmen einen purpurrothen Absatz auf dem Papier hervor.

Ich habe sorgfältig diese purpurfarbenen Niederschläge untersucht, welche durch eine grosse Zahl organischer, vegetabilischer oder animalischer Stoffe, als Aufguss von Cochenille, Drachenblut, Cichorie, Dulcamara, der Blätter von *Rumex patientia*, der China u. s. w. erhalten werden; sie geben alle schön purpurrothe Niederschläge, oft aber schlagen sie auch Gold mit seinem metallischem Glanze oder seiner Ocherfarbe nieder.

Alle diese Niederschläge schienen mir aus metallischem Golde und einem organischen Stoffe zu bestehen, welchem es die Purpurfarbe ertheilt.

In der That nimmt Salzsäure keine Spur von metallischem Golde daraus auf, was geschehen müsste, wenn sie irgend ein Goldoxyd enthielten, ähnlich wie sich Goldprotoxyd selbst gegen Salzsäure verhält. Wenn man sie in einer Glasröhre glüht, so erhält man kein Sauerstoffgas, sondern ein Gemenge von Kohlenwasserstoff und Kohlensäure, welche aus der Zersetzung des organischen Stoffes, welcher darin enthalten ist, entsteht. Wenn man sie zur Auflösung des organischen Stoffes mit Kali kochen lässt, so bleibt dessenungeachtet Salzsäure ohne Einwirkung darauf. Zerstört man den organischen Stoff durch Salpetersäure, so entwickelt sich salpetrigsaures Gas und der purpurrothe Rückstand giebt beim Glühen keinen Sauerstoff aus.

Ich habe übrigens die von Oberkampff angestellten Versuche wiederholt, ohne zu den von ihm erhaltenen Resultaten gelangen zu können. Wasserstoff zersetzt das Chlorgold, indem er das Metall mit seiner braunen Farbe rein ausscheidet *). Phosphorwasserstoff hat dieselbe Wirkung, nur schneller. Brachte ich in Phosphorwasserstoffgas durch goldsaures Kali oder Chlorgold purpurroth gefärbtes Papier, so konnte ich niemals eine Vergoldung sehen, und ich kann die Thatsache von Berzelius nur dadurch erklären, dass ich annehme, das Papier habe bei diesem Versuche nicht zersetztes Chlorgold enthalten, welches den

*) Ich bezweifle nicht diesen von Berzelius angeführten Versuch Oberkampff's; ich sage nur, dass ich nicht so glücklich gewesen bin, dieselben Resultate zu erhalten. Ich begreife übrigens sehr wohl, dass der Versuch so ist, wie er sagt. Die Purpurfärbung der Flüssigkeit entstand durch sehr vertheilten Goldpurpur, welcher oft in den Flüssigkeiten suspendirt bleibt, so dass er durch's Filter geht. Eine Thatsache dieser Art beobachtet man bei vegetabilischen Aufgüssen, welche sich unter dem Einflusse von Chlorgold, ohne einen Niederschlag zu geben, purpurroth färben.

Phosphorwasserstoff reducirte und so dem Golde den Metallglanz gab, welchen er ihm bei derartigen Reductionen ertheilt.

Eben so habe ich den sehr bekannten Versuch von Guyton über die purpurrothe Färbung des Goldes wiederholt, wenn man einen elektrischen Schlag durchgehen lässt. Die Purpurflecke, welche man auf diese Weise erhält, geben mit Salzsäure keine Spur von Gold. Wie man übrigens seit langer Zeit darauf aufmerksam gemacht hat, ist es nicht statthaft, die Oxydation des Goldes bei der Temperatur, wo die Oxyde dieses Metalles unmittelbar reducirt werden, anzunehmen.

Demnach, glaube ich, muss man aus den vorhergehenden Thatsachen schliessen, dass die Annahme des Goldbioxyds keineswegs begründet ist, und dass wenigstens in dem zu seiner Begründung angeführten Falle wahrscheinlich metallisches Gold von der purpurrothen Farbe entstanden ist. In der That muss man wissen, um einer seit langer Zeit über diesen Gegenstand bestehenden Verwirrung ein Ziel zu setzen, dass das Gold oft diese purpurrothe Färbung annimmt. So wenn man auf dem Filter Knallgold detoniren lässt, bleibt das Papier purpurroth gefleckt zurück. Man weiss, dass Glas durch Chlorgold oder Blattgold, welches man in Fluss gebracht, purpurroth gefärbt wird.

Das Gold, welches übrigens in Flüssigkeiten so viele Farbenverschiedenheiten zeigt, giebt also oft die purpurrothe Färbung, und mir schien es, als ob es dann diese Farbe annehme, wenn es den äussersten Grad der Vertheilung erreicht.

Knallgold.

Es bestehen über die Zusammensetzung des Knallgoldes zwei verschiedene Theorien. Proust, Berthollet und einige andere Chemiker haben es als eine reine und einfach aus Goldoxyd und Ammoniak bestehende Verbindung angesehen. Dumas hat in einer 1830 veröffentlichten Arbeit die Ansicht aufgestellt, dass das Knallgold aus der Verbindung von 1 Aeq. Goldstickstoff mit 2 Aeq. Ammoniak hervorgehe, wobei der Goldstickstoff dem Ammoniak gegenüber die Rolle einer Säure spiele.

Bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaften schien mir die ältere Ansicht von Proust und Berthollet noch am besten mit den Thatsachen übereinzustimmen.

Man hat gesehen, dass das Goldprotoxyd, so wie die Goldsäure, eine explodirende Verbindung bildet. Demnach müsste man nach Dumas eine neue entsprechende Stickstoffverbindung des Goldes annehmen. Nun aber hat bis jetzt keine Verbindung des Goldes mit Stickstoff wirklich dargestellt werden können.

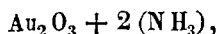
Ausserdem zeigen die gegenwärtig bekannten explodirenden Verbindungen vollkommen die Farbe des Goldoxyds, welches sie erzeugt hat. Das Knallgold des Goldprotoxyds ist violett, wie dieses Oxyd. Das Knallgold, welches man durch Zusammenbringen von Ammoniak mit Goldtritroxyd, das aus goldsaurem Kali mittelst Salpetersäure niedergeschlagen worden ist, erhalten hat, ist von Olivenfarbe, wie dieses Oxyd. Endlich ist das Knallgold, welches man durch Behandlung des Chlorgoldes mit Ammoniak erhalten, gelb, wie das in der Kälte durch Kali aus einer verdünnten Lösung des Goldchlorürs erhaltene Hydrat des Goldtritroxyds, oder wie dasselbe Oxyd, das durch eine schwache Säure aus goldsaurem Kali präcipitirt worden ist. Die gleiche Färbung der Goldoxyde und der entsprechenden explodirenden Verbindungen führt zu der Annahme, dass in diese Verbindungen das Goldoxyd ohne Veränderung seiner Natur eingeht und dass diess einfache Ammoniaksalze sind, da diese Oxyde beide, wie man gesehen hat, die Rolle der Säure spielen können.

Endlich, und darauf stütze ich mich hauptsächlich, stimmen die von Dumas angestellten Analysen des aus Goldsäure dargestellten Knallgoldes vollkommen mit dieser Anschauungsweise überein.

Dumas fand für die Zusammensetzung des mittelst Goldsäure dargestellten Knallgoldes die Formel:



es ist klar, dass man viel einfacher sie so annehmen kann:

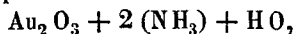


nämlich als basisches goldsaures Ammoniak.

Ueberdiess erhielt Dumas bei seinen Analysen des aus Chlorgold und Ammoniak dargestellten Knallgoldes:

Gold	74	Proc.
Stickstoff	9,5	-

Nun aber entsprechen die Zahlen der Formel:



welche das Hydrat der vorigen Verbindung darstellt und giebt:

Gold 74 Proc.

Stickstoff 10 -

Man kann übrigens nicht leicht zweifeln, dass dieser Körper Wasser enthalte.

Wenn man diesen Betrachtungen noch hinzufügt, dass die Theorie Dumas's zu einer Zeit aufgestellt wurde, wo die elektrochemischen Ansichten in ihrer grössten Geltung waren, und dass unter diesen Umständen dieser Chemiker überhaupt durch die Analogie der Zusammensetzung geleitet wurde, welche man damals dem Ammonium-Amalgam zuerkannte (betrachtet als eine Verbindung von Stickstoffkalium und Ammoniak); wenn man endlich bemerkt, dass bei dieser Betrachtungsweise die Analyse eine hinreichende Uebereinstimmung darbietet: so wird man wahrscheinlich geneigt sein, zu glauben, dass die ältere Ansicht von Proust und Berthollet noch die wahrscheinlichste ist.

Ich bin indess weit entfernt, zu glauben, dass damit die Frage darüber erledigt sei. In der That wird man immer, wo es sich um die wirkliche Natur eines Körpers handelt, welcher unter seinen constituirenden Theilen Ammoniak enthält, nicht vorsichtig und aufmerksam genug sein können. Einige Chemiker werden versucht sein, in diesen verschiedenen Arten des Knallgoldes Amidverbindungen zu sehen; andere können sie als Körper betrachten, welche durch Substitution des Wasserstoffes des Ammoniaks durch Goldoxyd entstanden sind; aber ich meine, dass man sich noch nicht zu sehr mit solchen Fragen abzugeben brauche, da sie sich nebst vielen andern natürlich lösen werden, wenn wir sichrere Ansichten über die wirkliche Constitution der Ammoniakverbindungen besitzen werden.
