

Zur Kenntnis des Glanzgoldes.

Von Prof. P. P. BUDNIKOFF.

Mitteilung aus dem Laboratorium f. anorg.-chem. Technologie an dem Polytechn. Institut zu Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingeg. 25./8. 1922.)

Das Präparat für die Vergoldung der glasierten keramischen Fabrikate, welches ein dünnes zusammenhängendes glänzendes Goldhäutchen liefert, wurde von Dr. Kühn in Meissen im Jahre 1823 erfunden. Dieses Präparat hat bald unter dem Namen „Glanzgold“ Bedeutung erlangt. Vor dem Erscheinen desselben auf dem Markte wurde ausschließlich das pulverförmige Gold, welches außer hohem Preise noch manche Mängel hat, angewandt. Verschiedene Vorschriften wurden von Duterte¹⁾, Carré²⁾, Schwarz³⁾ u. a. vorgeschlagen, aber dieselben gestatten nicht, das deutsche Präparat zu erreichen, und bis jetzt ist Deutschland dessen allgemeiner Lieferant.

Terpentin, Lavendelöl und andere Öle, Schwefel und Goldchlorid sind die Ausgangsmaterialien bei dem üblichen Verfahren. Man kocht das Terpentin mit 20% Schwefel auf dem Ölbade mit Rückflußkühler während mehrerer Stunden und fügt zu dem erhaltenen Produkte Aurichlorid. Für die Befestigung des Goldes auf der Scherbe setzt man eine notwendige Menge von Flußmittel hinzu. Wir wollen das Verfahren nicht ausführlich darstellen, da dasselbe in der Fachliteratur⁴⁾ genug erklärt ist, die Sache soll vom theoretischen Standpunkte aus behandelt werden, besonders in bezug auf die Natur der in dem Glanzgoldpräparat vorhandenen Goldverbindung. Nach einigen Stunden des Kochens des Schwefels mit Terpenen entsteht die homogene, rotbraune zähe Flüssigkeit von einem spezifischen Geruche, die offenbar Schwefelverbindungen enthält, da nach der Destillation die Fraktionen sämtlich schwefelhaltig sind, wie die drei folgenden Tabellen zeigen.

Tabelle 1.

Substanz	Druck mm	Siedepunkt	Schwefel %	Gewicht g
Terpen	750	150–156°		
Reaktionsprodukt		148°		240
Fraktion 1 . . .	15	60–70°	0,4	17
" 2	15	70–90°	3,9	15
" 3	15	90–120°	6,4	48
" 4	15	120–140°	14,6	38

Tabelle 2.

Substanz	Siedepunkt	Schwefel %	Gewicht g
Terpen	165–175°		
Reaktionsprodukt .			350
Fraktion 1 . . .	160–175°	3,9	101
" 2	175–185°	7,6	42
" 3	185–200°	9,6	36
" 4	200–210°	12,8	13

Tabelle 3.

Substanz	Siedepunkt	Schwefel %	Gewicht g
Terpen	155–156°	—	—
Reaktionsprodukt .	147°	—	350
Fraktion 1 . . .	147–161°	3,0	112
" 2	161–165°	4,0	29
" 3	165–170°	11,8	10
" 4	170–200°	13,1	16

Eine geringe Menge Schwefelwasserstoff entweicht im Verlaufe der Reaktion. Etwa 50% des Terpentins bleiben in dem Fraktionierkolben als ein Harz, das kaum zu untersuchen ist. Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, eine beständig siedende Substanz aus den Reaktionsprodukten auszuscheiden. Wir haben aber eine bestimmte Verbindung isoliert, indem wir auf die Destillate mit Methyljodid einwirkten. Es fällt ein feiner kristallinischer Niederschlag aus; man kann denselben in wasserfreiem Alkohol lösen und mit Äther fällen.

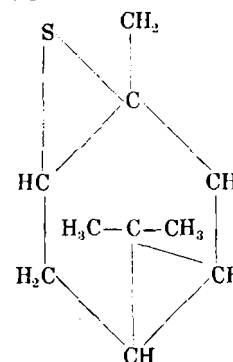
¹⁾ Dinglers Polyt. Journ. 161, 44 und 182, 265.²⁾ Salvétat in Brogniart. Tr. II. 721.³⁾ Dinglers Polyt. Journ. 197, 243; Wagners Jahresber. 1870, 310.⁴⁾ Salvétat in Brogniart, Tr. II. 721 (Traité des arts céramiques); Gentile, Wagners J. 1856, 178; P. Budnikoff, Berichte des Polytechnikums zu Iwanowo-Wosnessensk Nr. 6, S. 211 [1922].

Nach den Analysezahlen hat diese Verbindung die Formel $C_{10}H_{16}SCH_3J$:

0,150 g Substanz gaben 0,0799 g H_2O und 0,2337 g CO_2
 0,238 g " " 0,1718 g $BaSO_4$ (Liebig)
 0,100 g " " 0,0750 g AgJ

$C_{10}H_{16}SCH_3J$	Berechnet:	Gefunden:
C	42,52%	42,50%
H	6,17%	5,99%
S	10,34%	9,90%
J	40,92%	40,5%

Diese Verbindung ist ein echtes Sulfoniumsalz; darum nennen wir es Methylterpensulfoniumjodid⁵⁾. Mit feuchtem Silberoxyd behandelt, liefert es eine lösliche starke Base, welche schwere Metalle fällt und Ammoniak aus seinen Salzen verdrängt. Diese Base zerfällt beim Kochen mit Wasser, indem ein helles mit Wasserdampf destillierbares Öl entsteht. Dieses Öl ist wahrscheinlich Terpensulfid $C_{10}H_{16}S$. Wenn keine Umlagerungen vorliegen, muß das Schwefelatom an der Stelle der Doppelbindung gebunden sein. Das würde für Pinen folgender Formel entsprechen:



Das Terpensulfid nimmt Schwefel auf und liefert Polysulfide. Darum sind die Ausbeuten an Methylterpensulfoniumjodid gering. Diese Schwefelverbindungen spielen die Hauptrolle in dem Schwefelbalsam. Mit Schwermetallsalzen bilden dieselben komplexe Verbindungen. Beim Zugabe von den alkoholischen Lösungen der Schwermetallsalze ($AuCl_3$, $HgCl_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, $PtCl_4$ u. a.) zu dem Schwefelbalsam scheiden sich reichlich schwerlösliche Niederschläge aus. Dieselben sind amorph und wegen der Unbeständigkeit zur Analyse ungeeignet. Beim Erwärmen oder beim Kochen mit Wasser scheiden sie das Schwefelmetall aus. Dieses Verhalten beweist, daß der Schwefel unmittelbar an das Metall gebunden ist. Wenn man auf diese Weise einen Niederschlag mit Goldchlorid darstellt und auf eine glasierte Scherbe streicht, so erhält man beim Brennen kein Glanzgold. Die Körner dieses Produktes sind wahrscheinlich zu grob, um ein zusammenhängendes Häutchen zu liefern. Für die Darstellung eines echten Glanzgoldpräparates wirkt man mit dem Schwefelbalsam auf eine wässrige Lösung des Goldchlorids ein. Dabei vereinigt sich das Goldchlorid langsam mit Terpensulfiden und geht in die Terpeninlösung über. Bei dem richtigen Verfahren fällt kein Niederschlag aus, und die Goldverbindung bleibt in der (scheinbar kolloidalen) Lösung. In diesem Falle bildet sich beim Erwärmen in der Muffel bis auf 250–300° ein schwarzer Spiegel von Goldsulfid, welches beim folgenden Erwärmen Schwefeldioxyd und Gold als ein schönes Glanzgold liefert.

Noch bessere Resultate erhielten wir bei der Einwirkung von Schwefelchlorür (S_2Cl_2) auf Terpentin. Die Reaktion geht stürmisch vor sich, und eine kräftige Kühlung ist notwendig. Nach dem Erwärmen auf dem Ölbade fällt das Methyljodid die etwa zweimal größere Menge desselben Methylterpensulfoniumjodids als bei der Einwirkung des elementaren Schwefels. Gleichzeitig reagieren die Terpene mit Chlor, da Chlorwasserstoff reichlich entweicht. Die Einwirkung von Schwefelchlorür auf Terpene ist uns vom theoretischen Standpunkte noch nicht klar.

Dieselben Produkte wurden von uns bei der Einwirkung von Polysulfiden auf Terpene erhalten⁶⁾.

Zum Schlusse sage ich Herrn Eugen Schilow, der an dem organischen Teil dieser Arbeit teilnahm, meinen Dank. [A. 215.]

⁵⁾ Es ist bemerkenswert, daß das Methylterpensulfoniumjodid gut definierte kristallinische komplexe Verbindungen mit einigen Schwermetallsalzen liefert. Wir haben die Verbindungen: $C_{10}H_{16}SCH_3J \cdot HgJ_2$, $C_{10}H_{16}SCH_3J \cdot 2HgJ_2$, $C_{10}H_{16}SCH_3J \cdot AgJ_3$ isoliert (P. Budnikoff und E. Schilow, Berichte des Polytechnikums zu Iwanowo-Wosnessensk, Nr. 7 [1922]).⁶⁾ Siehe dazu: Paul Koch, D.R.P. 219121 und 236490; Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation IX, 1094; X, 1305.