

Über die Einwirkung der Goldchlorwasserstoffsäure auf wässrige Lösungen von Ferrocyankalium

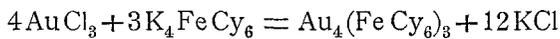
von

Dr. Ernst Beutel.

Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1910.

Die wissenschaftliche Literatur enthält über die Reaktion zwischen Goldchlorwasserstoffsäure und wässrigen Lösungen von Ferro- und Ferricyankalium nur wenige Angaben.

Rose's »Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie«¹ bietet hierüber nur die Bemerkung: »Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür verursacht in Goldchloridauflösungen eine smaragdgrüne Färbung, eine Auflösung von Kaliumeisencyanid gibt darin keinen Niederschlag«, welche Beobachtung ohne weiteren Zusatz auch in Dammer's »Handbuch der anorganischen Chemie«² angeführt wird. Fremy's »Encyclopédie Chimique«³ gibt an, daß wässrige Lösungen von Ferrocyankalium in Goldsalzen keine Niederschläge erzeugen, daß diese Lösungen jedoch eine smaragdgrüne (vert émeraude) Farbe annehmen. Jordis schließlich stellt in seiner »Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen«⁴ für die fragliche Reaktion die theoretische Gleichung



auf.

¹ Braunschweig, 1851.

² Stuttgart, 1893.

³ Paris, 1883.

⁴ Halle a./S., 1901.

Die große Rolle, die der Prozeß in der Galvanostegie spielt, ließ es als wünschenswert erscheinen, denselben näher zu untersuchen. Diese Untersuchung bildet den Inhalt des Folgenden.

Eine Reihe orientierender Vorversuche, die jedoch wegen der Knappheit des Raumes nicht einzeln beschrieben werden können, ergaben zunächst folgende, den Gang der eigentlichen Untersuchung bestimmende Tatsachen:

1. Die Reaktion ist vom Mengenverhältnis der reagierenden Bestandteile abhängig.

2. Die von Rose erwähnten smaragdgrünen Färbungen entstehen nur beim Vorwalten des Ferrocyankaliums.

3. Diese Färbungen bilden ein Übergangsstadium und verschwinden bei längerem Stehen des Reaktionsgemisches.

4. Im Gegensatz zu den in der Encyclopédie enthaltenen Angaben geben die beiden Reagenzien bei genügend langer Beobachtungszeit stets Niederschläge.

5. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge ist völlig verschieden, je nachdem Überschüsse des einen oder des anderen Reagens in Anwendung kommen.

6. Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam. Die nach den Mischungsverhältnissen gelb, braun, blau oder grün gefärbten Flüssigkeiten gehen anfänglich vollständig glatt durch das Filter und trüben sich im diffusen Lichte erst nach langem Stehen.

7. Der Einfluß des direkten Sonnenlichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist ein außerordentlich bedeutender.

8. Während des Verlaufes der Reaktion zwischen den auf der linken Seite der Jordis'schen Gleichung befindlichen Mengen der reagierenden Stoffe wird weder ein Gas entwickelt, noch Sauerstoff aus der Luft aufgenommen.

Das in 1 und 5 zusammengefaßte Ergebnis der Vorversuche gab die Veranlassung, für die Untersuchung der Reaktion zunächst einen speziellen Fall zu wählen. Um gleichzeitig die in der Einleitung angeführte Jordis'sche Gleichung auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen, traf diese Wahl das durch die linke Seite der Gleichung ausgedrückte Verhältnis.

Das Ausgangsprodukt bildete einerseits reinstes krystallisiertes Ferrocyankalium von der Firma Merck, andererseits Feingold von der Gold- und Silberscheideanstalt G. A. Scheid in Wien.

400 cm^3 einer hieraus hergestellten Goldlösung mit einem Gehalte von 3·9840 g Au und 2·6350 g Cl (1·9696 g $AuCl_3$ und 4·6400 g $AuCl_3 \cdot HCl$)

wurden mit der entsprechenden Menge Ferrocyankalium ($8 \cdot 5356 \text{ g K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3 \text{ aq}$) zur Reaktion gebracht.

Das auf 1000 cm^3 verdünnte Reaktionsgemisch nahm bald eine smaragdgrüne Farbe an, die im Verlaufe der nächsten 12 Stunden in ein tiefes Blau überging. Nach zirka 5 Tagen, während welcher Zeit die wohlverschlossene Lösung oftmals dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt war, begann sich ein in der Flüssigkeit schwebender blauer Niederschlag langsam zusammenzuballen und abzusetzen. Nach weiteren 3 Tagen stand eine vollkommen farblose Flüssigkeit über einem voluminösen, tiefblauen Bodensatz. Bald darauf hatte sich der Niederschlag so weit gesetzt, daß an die Dekantierung geschritten werden konnte.

Die durch ein trockenes Filter gegossene Lösung soll im folgenden mit L_1 , der gewaschene Niederschlag mit Nd_1 bezeichnet werden.

Der ursprünglich sehr voluminöse, schleimige Niederschlag Nd_1 bildete nach dem Trocknen zusammengebackene, scharfkantige Stücke von muschelartigem Bruch und dem charakteristischen Kupferglanz des Ferriferrocyanids und des Ferroferriferrocyanids. Bei der Untersuchung erwies er sich als erstere. ($0 \cdot 2466 \text{ g } Nd_1$, bei 105° C . bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gaben $51 \cdot 3 \text{ cm}^2 \text{ N}$ über 33prozentiger Lauge, $t = 21 \cdot 5^\circ \text{ C}$, $b = 746 \text{ mm}$, entsprechend $23 \cdot 28\%$ N, respektive $43 \cdot 22\%$ CN. II. Bestimmung: $23 \cdot 27\%$ N, respektive $43 \cdot 20\%$ CN. Eisenbestimmung: Das aus $0 \cdot 1287 \text{ g } Nd_1$ gewonnene Ferrosulfat verbrauchte $7 \cdot 94 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$, $1 \text{ cm}^3 = 0 \cdot 005811 \text{ g Fe}$, Nd_1 enthält also $35 \cdot 85\%$ Fe: diese Resultate und eine Wasserbestimmung durch Verbrennung lassen auf reines Ferriferrocyanid mit einem Wassergehalte von zirka 12 Molen schließen.)

Die qualitative Untersuchung von L_1 ergab folgende Resultate:

Die Umsetzung zwischen 4 Molen Goldchlorwasserstoffsäure (respektive Goldchlorid) und 3 Molen Ferrocyankalium ist praktisch eine vollständige. Die Lösung L_1 enthält weder Goldchlorwasserstoffsäure noch Ferrocyankalium. Das Gold ist ausschließlich in Form von komplexen Cyanverbindungen vorhanden, das Cyan vollständig an dasselbe gebunden. Cyankalium und Blausäure sind abwesend. Die positiven Kaliumionen entsprechen zum Teile den negativen, komplexen Goldcyanionen, zum Teile einer äquivalenten Menge Chlorionen, diese letzteren aber auch einer allerdings geringen Menge von Wasserstoff- und Ferriionen. Schließlich ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß sich ein Teil des Chlors auch in der Verbindung Kaliumaurichlorocyanid vorfindet. Das Eisen befindet sich nicht vollständig in Nd_1 , sondern ist zum Teil als

Ferriion (dissoziiertes Eisenchlorid), zum Teil als in den Cyanverbindungen gelöstes Berlinerblau vorhanden.

Die quantitative Untersuchung ergab, daß von der in die Reaktion eingetretenen Menge von 1·1293 g Eisen nur ein sehr geringer Teil (7·92%) in L_1 übergegangen ist. Diese Tatsache, vor allem aber das irrationale Verhältnis der beiden Mengen, berechtigt zu der Annahme, daß das in L_1 befindliche Eisen durch teilweise Auflösung des bei der Reaktion gebildeten Berlinerblaus in die Lösung gelangt ist.

Da sich in Nd_1 kein Kalium vorfindet, ist seine gesamte Menge in L_1 vorhanden. Hier wären zur Bildung von komplexen Cyangoldsalzen auf je 1 Verbindungsgewicht Gold 1 Verbindungsgewicht Kalium notwendig, so daß 8 Verbindungsgewichte Kalium zur Disposition ständen, die 8 Verbindungsgewichte Chlor zu Chlorkalium binden können, das bei der präparativen Darstellung der Reaktionsprodukte gewonnen wurde. Der sehr geringe an Eisen gebundene Anteil des Chlors kann für die Gleichung nicht in Betracht kommen, hingegen ist es wahrscheinlich, daß das Wasserstoffion der Goldchlorwasserstoffsäure mit dem Chlor quantitativ Chlorwasserstoff bildet, was durch das Resultat einer Titration mit $\frac{1}{10}$ normal KOH bestätigt wurde.

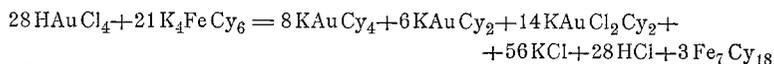
Für die restlichen 4 Verbindungsgewichte Chlor, denen weder solche von Kalium noch von Wasserstoff gegenüber stehen, wäre die Möglichkeit des Auftretens in Gasform in Erwägung zu ziehen, eine Untersuchung dieser Annahme lieferte jedoch ein negatives Resultat. Es bleibt somit nur die Annahme übrig, daß die restlichen Verbindungsgewichte Chlor mit einem Teile des Kaliumaurocyanids die Verbindung Kaliumaurichlorocyanid bilden, eine Annahme, die durch das Verhalten von L_1 gegen Ferrocyankalium gestützt wird.

Zur quantitativen Untersuchung dieses Verhaltens wurden 25 cm^3 L_1 mit einer Lösung von 0·2133 g Ferrocyankalium (krystallisiert) in 25 cm^3 Wasser vermischt, was einer Addition von 3 Molen des letzteren zu dem linken Teile der Ausgangsgleichung entspricht. Das ursprünglich grün gefärbte Reaktionsgemisch schied nach einigen Tagen ein blaugrün gefärbtes Gemenge von Eisenhydroxyd und Berlinerblau ab, das nach langer Belichtung braun wurde und schließlich nur mehr reines Eisenhydroxyd enthielt. Dieses gab nach dem Glühen 0·0293 g Eisenoxyd, entsprechend 0·02049 g Eisen. Die in 25 cm^3 L_1

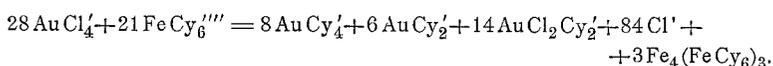
enthaltene Eisenmenge beträgt aber nur 0·00223 g, somit muß angenommen werden, daß eine oder mehrere der in L_1 enthaltenen Verbindungen aus Ferrocyanidkaliumlösungen weitere Mengen Cyan unter Berlinerblaubildung aufnehmen können. Qualitative Versuche, die mit Kaliumaurocyanid, Kaliumauricyanid und Kaliumaurichlorocyanid angestellt wurden, konnten diese Berlinerblaubildung nur für Lösungen des letzteren feststellen.

Die für den Prozeß $4\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} + 3\text{K}_4\text{FeCy}_6$ zur Verfügung stehende Menge von 18 Cyangruppen ist, nachdem die Abwesenheit von Cyanwasserstoffsäure und Cyankalium bereits bei der qualitativen Untersuchung erwiesen wurde, vollständig an das Gold gebunden. Da diese Menge jedoch nicht ausreicht, um ausschließlich Kaliumauricyanid zu bilden, muß auch die Anwesenheit von Kaliumaurocyanid in Betracht gezogen werden.

Der durch die qualitative und quantitative Analyse gewonnene Einblick in die Reaktion läßt mit einiger Wahrscheinlichkeit die Aufstellung der folgenden Endgleichung zu:



oder:



Die Kationen haben während des Prozesses keine Änderung erfahren. Von den in Reaktion getretenen 7 Ferrocyanionen fallen 3 in Form von unlöslichem Berlinerblau heraus, während 4 zunächst in Ferricyanionen übergeführt¹ und hierauf unter Bildung von 24 Cyangruppen und 4 Ferriionen zersprengt werden. Die letzteren geben mit den intakt gebliebenen Ferrocyanionen das eben erwähnte Ferriferrocyanid. Die Hälfte der Anionen der Goldchlorwasserstoffsäure wird völlig zersprengt und liefert Chlorionen, während das Gold mit den Cyangruppen zu komplexen Cyangoldionen zusammentritt. In der anderen Hälfte werden je 2 in den Ionenzustand übergehende Atome Chlor durch je 2 Cyangruppen ersetzt.

Der Versuch, die in L_1 enthaltenen Reaktionsprodukte darzustellen, scheidet zum Teile daran, daß die vorhandene Chlorwasserstoffsäure in der eingeengten Lösung zersetzend auf die Kaliumgoldcyanide einwirkt. Dieser Zersetzung dürften vor allem das Kaliumaurocyanid und das Kaliumaurichlorocyanid anheimfallen. Das hierbei entstehende Goldcyanür findet sich

¹ Die intermediäre Bildung von Ferricyankalium wurde experimentell nachgewiesen.

in beträchtlichen Mengen in den Präparaten und kann, da es in Wasser praktisch vollständig unlöslich ist, leicht von denselben getrennt werden.

Weder das Kaliumaurocyanid noch das Kaliumaurichlorocyanid konnten isoliert werden. Der Goldgehalt der in 2 Fraktionen enthaltenen Goldsalze lag wohl zwischen den Werten für Kaliumauricyanid und Kaliumaurichlorocyanid und Kaliumauricyanid und Kaliumaurocyanid, jedoch gestatteten die geringen Mengen dieser Präparate keine weitere Fraktionierung.

Auch das in L_1 enthaltene Kaliumauricyanid wird von der Chlorwasserstoffsäure angegriffen, indem sich das in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht lösliche Auricyanid bildet, das sich neben geringen Mengen von Eisenchlorid in den letzten Mutterlaugen findet.

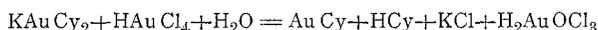
Man kann sich dasselbe allerdings auch durch die Einwirkung des in L_1 enthaltenen Kaliumauricyanids auf das Kaliumaurichlorocyanid entstanden denken nach der Gleichung: $\text{KAuCy}_4 + \text{KAuCy}_2\text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + 2\text{AuCy}_3$. Die Frage, ob dieser Prozeß tatsächlich stattfindet und bis zu welchem Grade diese Umsetzung bereits in L_1 erfolgt ist, müßte jedoch erst durch eine weitere Untersuchung gelöst werden.

Der größte Teil des Kaliumauricyanids widersteht jedoch der Zersetzung und bildet die ersten Fraktionen der Krystallisation. Auch das Kaliumchlorid, dessen Menge durch die Zersetzung der anderen Goldkaliumcyanide noch vermehrt wird, läßt sich leicht in reiner Form erhalten.

Im vorhergehenden wurde die Reaktion zwischen 4 Verbindungsgewichten Goldchlorwasserstoffsäure und 3 Verbindungsgewichten Ferrocyanium untersucht. Die hierbei entstehende farblose Lösung L_1 reagiert jedoch mit beiden Agenzien weiter. Bei Hinzugabe von Goldchlorwasserstoffsäure bildet sich in kürzester Zeit ein gelber Niederschlag von Goldcyanür, bei Hinzugabe von Ferrocyanium nach längerer Zeit Ferriferrocyanid.

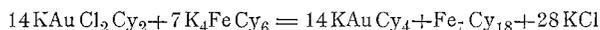
Zur quantitativen Untersuchung dieses Verhaltens wurde L_1 zunächst mit einem weiteren Verbindungsgewicht Goldchlorwasserstoffsäure versetzt, indem zu 25 cm^3 dieser Flüssigkeit 21 cm^3 einer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure mit einem Gehalte von 0.00472 g Au pro 1 cm^3 hinzugefügt wurden.

Das Gemisch färbte sich sofort schwefelgelb und schied nach kurzer Zeit einen gelben Niederschlag von Goldcyanür aus, dessen Menge 0·0405 *g* betrug (berechnet aus der gefundenen Goldmenge von 0·0358 *g*). Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit war gelb gefärbt und enthielt einen Überschuß von Goldchlorwasserstoffsäure. Die versuchte Annahme, daß die Reaktion nach der Gleichung

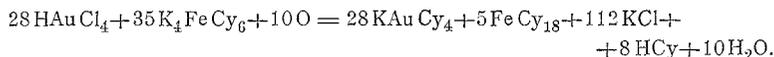


verläuft, erwies sich als unzureichend, da die hierbei gebildete Menge von Goldcyanür nur 0·0242 *g* betragen würde. Für die Aufhellung des Prozesses wäre zunächst das quantitative Studium des Verhaltens reiner Kaliumaurocyanidlösungen gegen Goldchlorwasserstoffsäure erforderlich, das den Gegenstand einer späteren Untersuchung bilden soll.

Der in der zweiten Richtung liegende Versuch, die Hinzugabe weiterer Verbindungsgewichte Ferrocyanium, findet sich bereits im vorhergehenden beschrieben. Bei der Annahme, daß das in L_1 enthaltene Kaliumaurichlorocyanid mit dem Kaliumferrocyanid nach der Gleichung



reagiert, würden 25 cm^3 L_1 Berlinerblau mit einem Eisengehalte von 0·02474 *g* geben. Die gefundene Eisenmenge von 0·02049 *g* ist damit nicht direkt vergleichbar, weil sie einerseits nur dem durch Spaltung des Ferriferrocyanids entstandenen Eisenhydroxyd entspricht und andererseits auch das in L_1 enthaltene Kaliumaurocyanid Eisenhydroxyd bildend gewirkt haben dürfte. Die Reaktion scheint im allgemeinen die Tendenz zur ausschließlichen Bildung von Kaliumauricyanid zu haben, wofür 4 Mole Goldchlorwasserstoffsäure und 5 Mole Ferrocyanium erforderlich wären, nach der hypothetischen Endgleichung



Um schließlich ein übersichtliches Bild über den Verlauf des Prozesses zwischen verschiedenen Mengen von Goldchlorwasserstoffsäure und Ferrocyanium zu gewinnen, wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, von denen einige im folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Die reagierenden Bestandteile waren:

1. Eine Lösung von zirka 10 *g* Goldchlorwasserstoffsäure in 1000 cm^3 Wasser (Goldgehalt 0·00472 *g* pro 1 cm^3) = *A*.
2. Eine Lösung von 10·000 *g* Ferrocyanium (kryst. puriss. Merck) in 1000 cm^3 Wasser = *B*.

Die beiden nahezu äquimolekularen Lösungen wurden in den verschiedensten Verhältnissen miteinander vermischt, und die Reaktionsgemische einerseits bei gewöhnlicher Temperatur (*k*), andererseits bei Siedehitze (*w*) beobachtet.

1. Mischungsverhältnis 25 A : B. (*k*): Das Gemisch zeigt anfänglich keine Veränderung, nach 24 Stunden hat sich jedoch aus der gelben Lösung eine geringe Menge Goldcyanür ausgeschieden. (*w*): Das Gemisch opalisiert und nimmt die Farbe eines schwach gefärbten Uranglases an. Der gelbe Niederschlag bildet sich in kurzer Zeit, die über dem Goldcyanür stehende gelbe Lösung ist, wie zu erwarten, stark sauer und gibt mit Ferrosulfatlösung sofort einen Niederschlag von met. Gold.

Goldchlorwasserstoffsäure reagiert also selbst auf Zusatz von sehr geringen Mengen Ferrocyankalium und in großer Verdünnung unter Bildung eines deutlichen Niederschlages von Goldcyanür.

2. Mischungsverhältnis 10 A : B. Dieselben Erscheinungen wie bei 1., nur ist die Menge des Goldcyanürniederschlages eine entsprechend größere.

3. Mischungsverhältnis 5 A : B. Das Reaktionsgemisch färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch etwas dunkler. Beim Kochen bildet sich sofort die opalisierende Trübung und das Gemisch erhält die Farbe eines tiefgefärbten Uranglases. Nach einiger Zeit setzt sich der eigelbe Goldcyanürniederschlag ab.

4. Mischungsverhältnis 3 A : B. Das Reaktionsgemisch färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch hellbraun. Der nach 24 Stunden beobachtete Niederschlag von Goldcyanür ist etwas grünlich gefärbt. Beim Kochen des Reaktionsgemisches vollzieht sich in der Färbung der Flüssigkeit ein rascher Übergang von Braun durch Olivengrün zu einem tiefen Smaragdgrün. Der nach einiger Zeit gebildete Niederschlag hat die grüne Farbe des Chromoxyds. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist hellgelb gefärbt und gibt mit Ferrosulfat eine Fällung von met. Gold, enthält also noch unzersetzte Goldchlorwasserstoffsäure.

Bei der Einwirkung von zirka 3 Molen Goldchlorwasserstoffsäure auf 1 Mol Ferrocyankalium vollzieht sich der Prozeß also noch immer in der Richtung, daß sich als Niederschlag hauptsächlich Goldcyanür bildet, dem allerdings schon etwas Berlinerblau beigemischt ist. Die Goldchlorwasserstoffsäure ist im Überschuß vorhanden und wird für die Reaktion nicht vollständig verbraucht.

5. Mischungsverhältnis A : B. (*k*): Das Reaktionsgemisch erscheint unmittlbar nach dem Vermischen hellapfelgrün gefärbt, diese Färbung geht jedoch im Verlaufe einiger Sekunden in eine olivengrüne über, wird später braun und schließlich rotbraun. Das Reaktionsgemisch ist in allen diesen Stadien klar und reichert Ferricyanionen an. Die rotbraune Färbung bleibt im diffusen Licht und insbesondere in der Dunkelheit sehr lange Zeit konstant. Wird das Reaktionsgemisch jedoch dem Sonnenlicht ausgesetzt, so beginnt es sich vom Rande des Meniskus an zu verfärben und nimmt bald einen tief smaragdgrünen Ton an, der sich später in ein reines Blau verwandelt. Schließlich fällt ein tiefblau gefärbter Niederschlag heraus, während die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen wasserhell und farblos ist.

Beim Erwärmen treten die angeführten Erscheinungen in rascher Aufeinanderfolge ein und der tiefblaue Niederschlag bildet sich in kurzer Zeit. Auch hier erhält man eine vollkommen farblose Flüssigkeit.

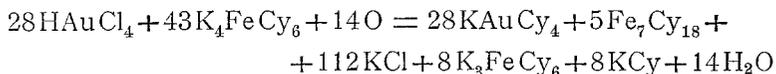
Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure.

Diese enthält weder Goldchlorwasserstoffsäure noch Ferrocyanium, sondern nur Kaliumgoldcyanide und Chlorkalium neben geringen Mengen Chlorwasserstoffsäure, der Niederschlag enthält kein Goldcyanür, sondern besteht aus reinem Ferriferrocyanid.

6. Mischungsverhältnis $A : 2 B$. Das Gemisch färbt sich sofort smaragdgrün. Beim Erwärmen wird diese Färbung rasch dunkler und es bildet sich ein blauer Niederschlag, über dem sich eine smaragdgrüne Flüssigkeit befindet. Diese verändert sich jedoch bei längerem Stehen, indem sich aus ihr weitere Mengen des blauen Niederschlages absetzen, während sie schließlich hellgelb gefärbt erscheinen.

Der blaue Niederschlag besteht aus Ferriferrocyanid, die gelbe Färbung der Lösung rührt von Ferricyanalkium her, das aus dem im Überschuße vorhandenen Ferrocyanalkium gebildet wurde. (Die gelbe Lösung gibt mit Eisenchlorid keinen, mit Ferrosulfat sofort einen blauen Niederschlag.)

Der vorliegende (6.) Fall bildet unmittelbar nach dem Vermischen die in der Literatur erwähnte smaragdgrüne Färbung. Ihr sofortiges Auftreten wird durch einen Überschuß des Ferrocyanalkiums bedingt; hierbei kommt es nicht mehr zu der in den früheren Fällen beobachteten Braunfärbung, sondern es bildet sich sogleich lösliches Berlinerblau, das mit der durch den Überschuß des Ferrocyanalkiums und des aus ihm entstandenen Ferricyanalkiums gelb gefärbten Lösung eben die charakteristische smaragdgrüne Färbung gibt. Die Entstehung des überschüssigen Ferricyanalkiums läßt vermuten, daß das in der Goldchlorwasserstoffsäure enthaltene Chlor nicht mehr wie in der für den Fall $4\text{HAuCl}_4 + 3\text{K}_4\text{FeCy}_6$ aufgestellten Gleichung Kaliumaurichlorocyanid, sondern Kaliumchlorid bildet, wonach der Prozeß durch die Gleichung



ausgedrückt werden könnte, die jedoch noch experimentell zu prüfen ist.

7. Mischungsverhältnis $A : 3 B$. Die Färbung ist sofort nach der Mischung tief smaragdgrün und wird beim Kochen blau. Erst nach Verlauf mehrerer Stunden setzt sich Ferriferrocyanid ab, über dem eine gelbe, Kaliumferricyanid enthaltende Lösung steht.

8. Mischungsverhältnis $A : 5 B$. Smaragdgrüne Färbung. Das Reaktionsgemisch bleibt sehr lange klar und bildet erst nach mehreren Tagen einen Bodensatz von Ferriferrocyanid. Die darüber befindliche gelbe Lösung enthält sowohl Ferri- als auch Ferrocyanionen.

9. Mischungsverhältnis $A : 10 B$. Hellsmaragdgrüne Färbung. Nach längerem Stehen im Sonnenlichte bilden sich geringe Mengen eines braunen Niederschlages von Eisenhydroxyd unter einer gelben Lösung, die neben wenigen Ferricyan- viele Ferrocyanionen enthält. Die Lösung reagiert schwach alkalisch.

10. Mischungsverhältnis $A : 25 B$. Hellgrüne Färbung, nach längerer Zeit Ausscheidung einiger Flocken Eisenhydroxyd.

Anhangsweise wurde das Verhalten des Ferricyankaliums gegen Goldchlorwasserstoffsäure geprüft. Vermischt man Lösungen dieser beiden Stoffe in beiläufig äquimolekularen Mengen, so erhält man anfänglich eine orange-farbene Flüssigkeit, die mit der Zeit immer dunkler rotbraun wird und sich fernerhin genau so verhält wie eine Mischung von Ferrocyanium mit Goldchlorwasserstoffsäure. Aus dem schließlich tiefblau gewordenen Gemisch setzt sich ein blau-gefärbter Niederschlag ab, während die darüber stehende Flüssigkeit vollständig wasserhell und ungefärbt ist.

Sowohl das Ferro- als auch das Ferricyankalium erleiden in wässrigen Lösungen unter dem Einflusse des Sonnenlichtes spontane Veränderungen, die nach den Untersuchungen von J. Matuschek¹ um so rascher vor sich gehen, je verdünnter die Lösungen sind. Das Ferrocyanium bildet hierbei Eisenhydroxyd, das Ferricyankalium, je nach der Konzentration, Eisenhydroxyd oder Ferriferrocyanid. Eine parallel mit dem eben beschriebenen Versuch aufgestellte Lösung von Ferricyankalium gleicher Konzentration erwies sich jedoch erst hellsmaragdgrün gefärbt, als die Reaktion zwischen Goldchlorwasserstoffsäure und Ferricyankalium bereits unter Bildung einer vollständig farblosen Lösung und eines tiefblauen Niederschlages beendet war. Erst nach tagelanger Sonnenbestrahlung gab die Vergleichslösung einen braunen Niederschlag von Eisenhydroxyd unter einer hellgrün gefärbten Flüssigkeit, so daß anzunehmen ist, daß die spontane Zersetzung für die obige Reaktion keine Rolle spielte.

Auch der durch das Licht bewirkte Zerfall des Ferrocyaniums kommt höchstens bei bedeutendem Überschuße

¹ Chem. Zeitung, 1901, Nr. 38, 49 und 53.

des letzteren (Fall 9 und 10) und großen Verdünnungen in Betracht.

Die Ähnlichkeit des Vorganges zwischen Lösungen von Goldchlorwasserstoffsäure einerseits und Lösungen von Ferrocyan- und Ferricyankalium andererseits läßt vermuten, daß die oben aufgestellten Gleichungen mit geringen Änderungen auch für das Ferricyankalium gelten dürften. Für die Feststellung des Vorganges wäre allerdings eine der vorhergegangenen analoge Untersuchung notwendig.
