

Über die Einwirkung wässriger Lösungen von Ferrocyankalium auf Goldcyanür und Goldhydroxyd

von

Dr. Ernst Beutel.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1910.)

In einem vorhergegangenen Artikel¹ hat der Verfasser gezeigt, daß sich wässrige Lösungen von Ferrocyankalium mit Goldchlorwasserstoffsäure im allgemeinen unter Bildung von Kaliumgoldcyaniden, Chlorkalium und Ferri-ferrocyanid umsetzen. Das in dem komplexen Anion AuCl_4^- enthaltene Chlor wird bei Anwendung genügender Mengen Ferrocyankalium vollständig ionisiert, wandert bei der Elektrolyse an die Anode, entweicht daselbst als freies Chlor und ist die Ursache einer Reihe unliebsamer Erscheinungen bei der Verwendung derartiger Lösungen als Goldbäder.

Aus diesem Grunde haben einige ältere Autoren empfohlen, die Goldchlorwasserstoffsäure durch Goldcyanür, Goldhydroxyd und Knallgold zu ersetzen, ohne daß die sich hierbei abspielenden Prozesse einem näheren Studium unterzogen wurden, weshalb auch die wissenschaftliche Literatur keinerlei Angaben über diese Reaktionen enthält.

Zur Aufklärung derselben wurden zunächst eine Reihe von Vorversuchen angestellt, die folgende Resultate ergaben:

1. Goldcyanür und Goldhydroxyd lösen sich in wässrigen Lösungen von Ferrocyankalium unter Bildung von Kaliumgoldcyaniden langsam auf.

¹ Beutel, Über die Einwirkung von Goldchlorwasserstoffsäure auf wässrige Lösungen von Ferrocyankalium.

2. Die durch die Zerspaltung des Ferrocyanions freigewordenen Ferroionen gehen unter dem Einfluß des Sauerstoffes in Ferriionen über, bilden jedoch im Gegensatz zu dem bei dem früher untersuchten Prozeß entstandenen Ferriferrocyanid ausschließlich Ferrihydroxyd.

Zur quantitativen Untersuchung des Vorganges wurden 0·2721 g Goldcyanür (gewonnen durch Zersetzung von Kaliumaurocyanid mit verdünnter Salzsäure) mit einem Gehalte von 86·73% Gold (gegen 88·35% für das chemisch reine) mit 100 cm^3 Wasser und 50 cm^3 einer $\frac{1}{10}$ normalen Kaliumferrocyanidlösung (42·236 g in 1000 cm^3) übergossen und durch 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht, indem von Zeit zu Zeit ein lebhafter Sauerstoffstrom durchgeblasen wurde.

Das eigelbe, schwere Goldcyanür verschwand nach und nach und wurde durch einen leichten, feinpulverigen, rotbraunen Niederschlag von Eisenhydroxyd ersetzt. Die demselben entsprechende Menge Eisen betrug 0·01971 g (36·52 verbrauchte Kubikzentimeter $KMnO_4$, 1 $cm^3 = 0·0005401$ g Eisen).

Eine parallel aufgestellte reine Ferrocyanalkiumlösung gleicher Konzentration ergab keinen Eisenhydroxydniederschlag.

Bei der Annahme, daß die Reaktion zu der Verbindung $KAuCy_4$ führt, würde für je 2 Mole Goldcyanür 1 Mol Ferrocyanalkium verbraucht und dementsprechend 1 Mol Eisenhydroxyd gebildet werden. Die angewendete Menge Goldcyanür würde somit Eisenhydroxyd mit einem Eisengehalt von 0·0334 g entsprechen. Entsteht bei der Reaktion jedoch die Verbindung $KAuCy_2$, so benötigen je 4 Mole Goldcyanür nur je 1 Mol Kaliumferrocyanid und geben zur Fällung von 1 Mol Ferrihydroxyd Anlaß. Die dem vorliegenden Fall entsprechende Menge des letzteren müßte dann 0·0167 g Eisen enthalten. Da die gefundene Eisenmenge nur wenig größer ist, scheint die Annahme berechtigt, daß sich bei mehrstündigem Kochen von Goldcyanür mit überschüssigem Kaliumferrocyanid nahezu ausschließlich Kaliumaurocyanid bildet, welcher Vorgang durch die Gleichung $8AuCy + 2K_4FeCy_6 + 5H_2O + O = 8KAuCy_2 + 2Fe(OH)_3 + 4HCy$ veranschaulicht werden kann.

Die vom Eisenhydroxyd abfiltrierte Flüssigkeit L_1 hatte die Farbe einer schwachen Ferrocyankaliumlösung und gab mit Ferrichlorid sofort eine Fällung von Berlinerblau. Die Abwesenheit von Ferricyan- und von Eisenionen wurde durch das Ausbleiben der Reaktionen mit Ferrosulfat, Rhodanammon, Kaliumhydroxyd und Ammoniak dargetan. Schwefelige Säure gibt mit L_1 keinen Niederschlag von metallischem Gold. Um dieses nachzuweisen, dampft man L_1 mit Schwefelsäure zur Zerstörung des überschüssigen Ferrocyankaliums ein, wobei das Kaliumaurocyanid unter Bildung von Goldcyanür und schließlich von metallischem Gold zersetzt wird.

Versetzt man L_1 mit Goldchlorwasserstoffsäure, so treten die in der oben zitierten Abhandlung beschriebenen Erscheinungen auf, indem unter Bildung von Ferriferrocyanid Kaliumgoldcyanide entstehen.

Zur näheren Untersuchung des Vorganges zwischen Ferrocyankaliumlösungen und Goldhydroxyd wurden 50 cm^3 einer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure mit einem Gehalte von $0\cdot00472\text{ g}$ Gold pro 1 cm^3 zunächst mit Magnesiumoxyd versetzt und längere Zeit erwärmt, bis die gelbe Farbe des Goldchlorions verschwunden war. Hierauf wurde das Magnesiumaurat mit verdünnter Salpetersäure zerlegt, wodurch ein tiefdunkelbrauner Niederschlag von Goldhydroxyd entstand. Derselbe wurde nun mit 100 cm^3 Wasser und 50 cm^3 einer $\frac{1}{10}$ -normalen Kaliumferrocyanidlösung übergossen.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur war eine Umsetzung deutlich zu bemerken, indem das dunkelbraune, schwere Goldhydroxyd nach und nach verschwand, während gleichzeitig ein gelbbrauner Niederschlag von Eisenhydroxyd an seine Stelle trat. Beim Kochen ging die Umsetzung verhältnismäßig rasch von statten.

Der zurückbleibende Niederschlag bestand aus reinem Eisenhydroxyd und war vollständig goldfrei. Die Lösung reagierte schwach alkalisch und enthielt überschüssiges Ferrocyankalium und Kaliumgoldcyanid. Der Prozeß ist also dem vorhergehenden analog, da das Goldhydroxyd jedoch auch in verdünnter Salpetersäure nicht unlöslich zu sein scheint, wurde

auf die quantitative Bestimmung des ausgeschiedenen Eisenhydroxyds verzichtet.

Anhangsweise seien einige Bemerkungen über die Einwirkung von Knallgold auf Ferrocyankaliumlösungen angeführt. Das durch Fällung einer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure mit Ammoniak erzeugte, gründlich gewaschene Knallgold wurde mit einer stark verdünnten Kaliumferrocyanidlösung digeriert. Das Gemisch reagierte schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich die Flüssigkeit unter Auftreten einer schwachen Gasentwicklung und lebhaften Blausäuregeruches smaragdgrün färbte. Beim Erhitzen entstand ein reingrüner Niederschlag, der bei langandauerndem Kochen am Rückflußkühler graugrün wurde und schließlich in reines, goldfreies Eisenhydroxyd überging. Das gesamte in die Reaktion eingetretene Gold befand sich als Kaliumgoldcyanid in der schwach alkalischen Lösung; die Aufstellung der Reaktionsgleichung würde jedoch noch eine eingehendere Untersuchung erfordern.
