

Über die Einwirkung von Ferrocyankalium auf Silber und auf einige schwerlösliche Silberverbindungen

Von

Ernst Beutel und Artur Kutzligng

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1929)

Zweck der vorliegenden Arbeit war zunächst, im Anschluß an die Arbeiten von Beutel über die Löslichkeit von fein verteiltem Gold in Ferrocyankalium¹ und über die Zusammensetzung der ferrocyankalischen Goldbäder² die entsprechenden Verhältnisse in bezug auf Silber zu untersuchen und im besonderen die Wirkungsweise des ferrocyankalischen Silbersudes³ sowie der in der Praxis verwendeten ferrocyankalischen Bäder für galvanische Versilberung aufzuklären, welche ja durch die Vermeidung des giftigen Cyankaliums von Wichtigkeit sind. Weiterhin sollte dann untersucht werden, in welcher Weise Kaliumferrocyanid auf Silberhalogenide und andere schwerlösliche Silberverbindungen einwirken kann.

Aus der Literatur geht lediglich hervor, daß sich Silberchlorid mit Kaliumferrocyanid zu Ag_4FeCy_6 ⁴ bzw. $\text{KAg}_3\text{FeCy}_6$ ⁵ umsetzt, ferner daß Silbercyanid in Ferrocyankali löslich ist⁶.

I. Ferrocyankalium und metallisches Silber.

Das zu den Versuchen benötigte fein verteilte Silber wurde durch Reduktion von etwa zehntelnormalem Silbernitrat mit Hydrazinhydrat hergestellt. Das in heftiger Reaktion sich bildende Metall wurde durch Auskochen mit Wasser gereinigt und stellte nach dem Trocknen bei 140° ein feinkörniges graugelbes Pulver dar.

Zu einem Vorversuche wurden 0.1 g des so erhaltenen Silbers in einem Rundkolben mit 50 cm³ einer achtmolaren Kaliumferrocyanidlösung übergossen, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und mehrere Stunden im Luftstrom gekocht. Da Kohlendioxyd, wie aus verschiedenen Literaturangaben hervorgeht, von etwa 80° an Blutlaugensalz unter Blausäureabspaltung zu zer-

¹ Beutel, Ztschr. f. anorg. Ch. 78, 155.

² Beutel, Ztschr. f. angew. Ch. XXV, 955.

³ s. Beutel, Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung (Braunmüller, Wien und Leipzig, 2. Aufl., 1925).

⁴ Valenta, Chem. Ztg. 40, (1916).

⁵ Bonino, Gazz. chim. ital. 51, II (1921), 261.

⁶ Glassfort und Napier, Phil. Mag. 25 (1844).

legen vermag, wurde der durchgeschickte Luftstrom mittels Natronkalks und Kalilauge gewaschen.

Nach dem ersten Aufkochen begann sich die Lösung zu trüben, infolge Bildung eines Eisenhydroxydniederschlages. Schwacher Blausäuregeruch war wahrzunehmen. Beim Einleiten der entweichenden Gase in Silbernitratlösung entstand ein käsiger Niederschlag von Cyansilber.

Das bei diesem und den folgenden Versuchen entstehende Eisenhydroxyd war äußerst feinpulverig, setzte sich schwer ab und war von lehmgelber bis schmutzigbrauner Farbe. Der Niederschlag konnte in einigen Fällen auch durch ein Barytfilter nicht zurückgehalten werden und hielt hartnäckig Blutlaugensalz zurück. Beim Waschen lief auch das Hydroxyd leicht durch das Filter.

Im Filtrat wurde Silber durch Schwefelwasserstoff sowie durch Abscheidung auf Kupfer nachgewiesen. Der letztere Nachweis erwies sich als sehr empfindlich. Bei größeren Mengen schied sich schon in der Kälte ein grauer Überzug auf dem eingetauchten Kupferdraht ab, während bei geringeren Mengen (etwa 0.0001 g in 5 cm³) erst nach kurzem Kochen ein glänzender Überzug entstand.

Die Lösung reagierte alkalisch. Ferricyanion war nicht vorhanden.

Um die vermutete Bildung von Kaliumsilbercyanid nachzuweisen, war es zunächst notwendig, das überschüssige Blutlaugensalz zu entfernen. Es wurde daher die Silber enthaltende Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht, in welchem Kaliumsilbercyanid zum Unterschied von Ferrocyanid löslich ist. Der alkoholische Auszug hinterließ beim Verdunsten einen weißen, feinkristallinen Rückstand, der noch etwas durch Eisenoxyd verunreinigt war.

Die elektroanalytische Silberbestimmung ergab bei einer Einwage von 0.0164 g 0.0066 g Ag, entsprechend 40.24%. Ferner gaben 0.0232 g Einwage 0.0235 g AgCy, entsprechend 19.67% CN. Daraus ergibt sich das Verhältnis 1 Ag : 2.02 CN. Da auch die dem Kaliumsilbercyanid zukommenden Oktaeder mikroskopisch festzustellen waren, ist erwiesen, daß es sich um dieses Salz handelt.

Das Ergebnis der quantitativen Versuche ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Der Silbergehalt der Lösung wurde stets durch Elektroanalyse bestimmt. Zur Bestimmung des Eisens wurde der aus ungelöstem Silber und Eisenhydroxyd bestehende Niederschlag vor dem vollständigen Auswaschen mit heißer, verdünnter Schwefelsäure digeriert und sodann mit Ammoniak in flockiger, auswaschbarer Form gefällt, wobei die geringe gebildete Berlinerblaumenge wieder zersetzt wurde. Die Eisenbestimmung erfolgte dann nach abermaliger Lösung in Schwefelsäure teils oxydimetrisch und teils gravimetrisch.

	Dauer in St.	Einwage	gel. Menge Ag	g Fe	Konz. d. Bl.-S.	cm ³	% Ag/St.
I	6½	0·3154 g	0·0130 g	0·0134	53 g/L	50	0·63
II	12	0·1608	0·0145	0·0074	26·5	100	0·75
III	10	0·1031	0·0102	0·0252	17·6	100	1·23
IV	28¾	4·4960	0·2120	0·0800	121—	150	0·16
V	7	0·1244	0·0249	—	53—	50	2·4

Man sieht zunächst, daß die gelösten Mengen der Konzentration des Blutlaugensalzes umgekehrt proportional sind.

Bei Versuch V wurde anstatt des Glaskolbens eine Platinschale verwendet und in diesem Falle das verdampfende Wasser ersetzt. Gegenüber Versuch I war bei gleicher Konzentration in Prozentstunden ausgedrückt rund das Vierfache gelöst. Das Platin scheint also die Lösung zu beschleunigen.

Um den Verlauf der Reaktion bei höherer Temperatur zu untersuchen, wurden Versuche im Autoklaven bei 150°, 250° und 320° vorgenommen. Es konnten jedoch hier nur Spuren von Silber in der Lösung nachgewiesen werden. Wie Versuche mit reinen Blutlaugensalzlösungen unter denselben Umständen zeigten, spielen sekundäre Vorgänge hier eine Rolle, die zur Entstehung unlöslicher Eisencyanverbindungen führen.

Die bei den oben angeführten Versuchen ausgeschiedenen Eisenmengen waren sehr wechselnd und mit dem gelösten Silber in keinen molaren Zusammenhang zu bringen. Die von Beutel (l. c.) aufgefundene, für Gold geltende Gleichung:

$$3 \text{ Au} + \text{K}_4\text{FeCy}_6 + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 3 \text{ KAuCy}_2 + \text{Fe(OH)}_3 + \text{KOH}$$

läßt sich hier also nicht ohne weiteres übertragen, zumal immer mehr Eisen vorhanden war, als diesem analogen Schema entspräche.

Nun zeigen Blindversuche, daß Blutlaugensalzlösungen unter denselben Bedingungen gleichfalls, wenn auch langsamer, Eisenhydroxyd abscheiden, wobei Blausäure entweicht. Es konnte hier zunächst eine Zersetzung unter dem Einfluß des Lichtes in Frage kommen, über welche Reaktion einige Angaben zu finden waren⁷, die sich aber auf gewöhnliche Temperatur bezogen. Um den Einfluß einer Belichtung bei Siedetemperatur festzustellen, wurde ein Versuch ausgeführt, der weiter unten beschrieben ist.

Was eine Einwirkung des Luftsauerstoffes auf Blutlaugensalzlösungen betrifft, so liegen Beobachtungen von gerichtschemischer Seite vor, die sich auf die Möglichkeit der Blausäurebildung bei analytischen Operationen beziehen, wobei durch das an sich ungiftige Kaliumferrocyanid Cyankalium vorgetäuscht werden könnte.

⁷ Matuschek, Chem. Ztg. 1901; Haber, Ztschr. f. Elektrochemie 11, 846; Forster, Journ. chem. Soc. 89 (1906), 912; Baudisch und Bab, Ber. d. deutschen chem. Ges. 54, 413, 55, 2663; Baur, Helv. chim. acta, 5, (1925), 633; Rossi und Bocchi, Gazz. chim. ital. 55 (1926), 876.

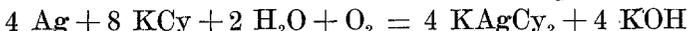
Nach R. Otto, Ausmittelung der Gifte⁸, wurde „bereits vor längerer Zeit“ nachgewiesen, daß neutrale Lösungen von Kaliumferrocyanid beim Durchleiten eines Luftstromes schon bei gewöhnlicher Temperatur geringe Mengen Blausäure abgeben. Das Auftreten von Blausäure beim Kochen einer Blutlaugensalzlösung im Luftstrom wies Fresenius⁹ nach. Bildung von Eisenhydroxyd wird dabei nicht erwähnt, vermutlich weil dieses leicht kolloid auftritt und sich dadurch der unmittelbaren Beobachtung entzieht. Doch kann man z. B. schon bei heftigem Kochen einer Blutlaugensalzlösung in einer flachen Schale rotes Eisenhydroxyd beobachten.

Zwei vorgenommene quantitative Versuche hatten das folgende Ergebnis:

1. 5.2 g Ferrocyanid, gelöst in 100 cm³ H₂O, wurden durch 2 Stunden bei gleichzeitigem Durchleiten eines Luftstromes im Kochen erhalten. Die entweichende Blausäure wurde in Silbernitrat aufgefangen. Das Gewicht des getrockneten Silbercyanides betrug 0.0187 g. Zur Bestimmung des Eisens wurde der abfiltrierte und gut gewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst und nach Reinhard titriert. Der Verbrauch an Permanganat entsprach 0.00253 g Fe. Die Lösung reagierte alkalisch. Aus den obigen Zahlen ergäbe sich ein Verhältnis von 1 Fe zu 3.08 CN.

2. Derselbe Versuch wurde nun bei Lichtabschluß vorgenommen. Die entsprechenden Werte waren: 0.00314 g Fe und 0.0197 g AgCy.

Aus den beiden Versuchen geht hervor, daß sich die Löslichkeit des Silbers in Kaliumferrocyanid auf die Löslichkeit in dem daraus bei Erhitzung im Luftstrom entstehenden Cyankalium zurückführen läßt nach der bekannten Gleichung:



sowie daß eine Lichtwirkung bei Siedetemperatur nicht in Betracht kommen kann.

Wenn, wie oben gefunden wurde, die ausgeschiedenen Eisenhydroxydmengen der Menge des gelösten Silbers nicht entsprechen, so erklärt sich das dadurch, daß das entstandene Cyankalium beim Kochen mit Wasser Blausäure abgibt, die durch den Luftstrom mitgeführt wird und für die Lösung des Silbers verlorenght.

Eine Lösung des Silbers geht jedoch auch schon in der Kälte vor sich.

Es wurden z. B. 0.25 g mit 150 cm³ der m/8-Ferrocyanidlösung übergossen und im offenen Kolben drei Tage im Lichte stehen gelassen. Im Gegensatz zu der parallel aufgestellten reinen Lösung zeigten sich Flocken von Eisenhydroxyd und es war gelöstes Silber nachzuweisen.

Ferner wurden von elektrolytischen Bestimmungen herrührende, in dünner Schicht auf einer Platinschale niedergeschlagene Silbermengen mit derselben Lösung behandelt. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle.

⁸ Zitiert nach Lenz, Ztschr. f. anal. Ch. 23, 116.

⁹ Fresenius, Ztschr. f. anal. Ch. 36, 740.

	Einwage	Gelöst Ag	Menge Blutl.-Salz	Zeit	Bemerkung
1.	0·0043	0·0028	50 cm^3 m/8	48 St.	Im Dunkeln
2.	0·0032	0·0018	50 cm^3 ges. Lsg.	5	
3.	0·0014	0·0014	50 cm^3 ges. Lsg.	15	
4.	0·0026	0·0026	50 cm^3 m/8	2	Bei 80°

Die Reaktion der Lösung war in allen Fällen neutral. Eisenhydroxydflocken waren nicht vorhanden. Die Lösung war jedoch etwas getrübt und zeigte den Tyndalleffekt, so daß das Vorhandensein von kolloidem Eisenhydroxyd angenommen werden kann.

Interessant war das Verhalten gegenüber kolloidem Silber.

Die Silbersolen wurden nach „Ostwald, Praktikum der Kolloidchemie“, durch Reduktion äußerst verdünnter Silbernitratlösungen mittels Hydrazins hergestellt.

1. 100 cm^3 eines veiefarbenen Hydrosoles, mit 5 cm^3 m/8-Ferrocyankaliumlösung versetzt, änderte die Farbe innerhalb von 2½ Stunden über Grüngelb und Kreß in Lichtgelb. (Die Eigenfarbe des Blutlaugensalzes war hier wie auch später zu vernachlässigen.)

2. 25 cm^3 stark kreßgelben Soles und 2 cm^3 gesättigte K_4FeCy_6 -Lösung: In 5 Minuten nach vorhergehendem Umschlag nach Ziegelrot Entfärbung und klare Lösung.

3. Auf Zusatz von 5 cm^3 derselben Lösung in 2½ Minuten Entfärbung.

4. Grünes Sol mit 3 cm^3 m/8-Lösung: Umschlag über Weinrot und Kreß nach Bläßgelb. Die Lösung opalisiert.

5. 100 cm^3 eines veielen Soles mit 50 cm^3 m/8-Blutlaugensalz versetzt: zunächst grün, schließlich schwachgelb, opalisierend.

Bei Zusatz von Cyankalium erfolgt augenblicklich Entfärbung. Es zeigt sich hier also die langsamere Einwirkung des gelben Blutlaugensalzes, das, nach den durchlaufenen Farben zu schließen, zunächst den Dispersitätsgrad vergrößert.

Ferner wurden auch Versuche mit photographischen Negativen vorgenommen. Beim Baden der Platten in einer konzentrierten Lösung ist schon nach wenigen Minuten gelöstes Silber nachzuweisen und auch die Wirkung unmittelbar zu beobachten, die natürlich je nach Art des Negativs verschieden sein kann.

Das gelbe Blutlaugensalz läßt sich somit, wie an praktischen Beispielen erprobt wurde, als milder Abschwächer für verschleierte und überbelichtete Platten verwenden, vermöge seiner unmittelbaren, wenn auch geringen Lösekraft, während bei dem Farmer'schen Abschwächer das Silber zunächst durch das rote Blutlaugensalz in Silberferrocyanid übergeführt und dieses dann in Natriumthiosulfat sich löst.

Angeführt sei schließlich noch eine Anwendung des gelben Blutlaugensalzes in der Photographie, die seit längerer Zeit bekannt war und offenbar empirisch gefunden wurde. Es handelt sich um den Zusatz von Ferrocyankali zu Entwicklern, der einerseits kontrastreichere Negative und Beseitigung von Schleiern, andererseits eine Beschleunigung der Entwicklung erzielen soll¹⁰.

Soweit es sich nun um die Beseitigung von Schleiern, Klärung, handelt, läßt sich eine Erklärung leicht geben durch das Lösungsvermögen für Silber, worauf ja allgemein die Wirkung von Abschwächern beruht.

Auch bei diesen Fällen der Löslichkeit in der Kälte kann die Zersetzung des Blutlaugensalzes unter dem Einfluß der Bestrahlung mit Sonnenlicht keine oder eine nur untergeordnete Rolle spielen: denn, während eine mit Silberpulver versetzte Blutlaugensalzlösung, die im Dunkeln aufbewahrt wurde, bei Betrachtung nach einer Woche Eisenhydroxydflocken erkennen ließ, war die ebenso aufbewahrte Blindprobe klar geblieben.

Quantitative Beziehungen konnten infolge des kolloid auftretenden Eisenhydroxydes und dessen geringer Menge nicht festgestellt werden. Die gebräuchlichen Mittel zur Ausflockung versagten in diesem Fall oder konnten wegen Niederschlagsbildung mit dem im Überschuß vorhandenen Ferrocyankali nicht angewendet werden.

Möglicherweise handelt es sich aber bei Zimmertemperatur doch um eine direkte Lösung analog der für Gold bekannten Reaktion bei entsprechend geringerer Geschwindigkeit.

II. Silberferrocyanid und Ferrocyankalium.

1. Da im folgenden das Auftreten von Ferrocyansilber eine Rolle spielt, war es wünschenswert, die Löslichkeit dieser Verbindung, namentlich im Verhältnis zu den Silberhalogeniden, zu kennen. Diese relative Löslichkeit läßt sich in einfacher Art durch Messung der betreffenden Konzentrationsketten bestimmen. Die nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode erhaltenen Werte für die Ketten: $\text{Ag}/\text{Ag}^+(\text{n}/10 \text{AgNO}_3)$ gegen $\text{Ag}^+(\text{AgCl})$, bzw. $\text{Ag}^+(\text{AgBr})$, bzw. $\text{Ag}^+(\text{Ag}_4\text{FeCy}_6)$ ergaben nun, daß die Löslichkeit des Silberferrocyanides zwischen derjenigen des Chlorides und des Bromides liegen muß, der letzteren aber viel näher kommt¹¹.

2. Aus einer vorläufigen Mitteilung von Smith¹² geht hervor, daß überschüssiges Blutlaugensalz auf das Silbersalz lösend wirkt. Diese Mitteilung bezog sich auf Dampfbadtemperatur.

¹⁰ Literatur: Lainer, Photo-Corr. 1898, 337; Himly, Photo-Corr. 1899, 160; Balagny, Lainer, Photo-Corr. 1891; Davidson, zit. nach Jahrbuch für Photogr. 1893, 407; Schmidt, „Kompendium der Photographie“, S. 146.

¹¹ Die Messungen wurden mit frdl. Erlaubnis des Herrn Pr. Dr. H. Paweck im Laboratorium der Lehrkanzel für technische Elektrochemie, Wien VI., Dreihufeisengasse, ausgeführt.

¹² Smith, Ztschr. f. anorg. Ch. 82, 63.

Es zeigte sich nun, daß der Niederschlag auch bei Zimmertemperatur in einem Überschuß von gesättigter Ferrocyanalösung weitgehend löslich ist. Die so erhaltene Flüssigkeit war tiefbraun gefärbt, Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer Probe bewirkte Blaufärbung. Silber war durch Schwefelnatrium und durch Kupferdraht leicht nachzuweisen. Nach 24 Stunden begannen sich braune Eisenhydroxydflocken aus der Lösung abzusecheiden. Die Umsetzung erfolgt also wahrscheinlich zunächst unter Bildung von Ferrihydroxydsol und Kaliumsilbereyanid.

3. Es sei hier noch die Beobachtung angeführt, daß Silberferrocyanid in heißer, konzentrierter Salzsäure leicht löslich ist, entgegen der Bemerkung in Gmelin Krauts Handbuch, daß Salzsäure ohne Wirkung sei.

III. Silberchlorid und Kaliumferrocyanid.

Aus dem bisherigen geht bereits hervor, daß sich auch Chlorsilber in gelbem Blutlaugensalz lösen muß, u. zw.:

1. In verdünnten Lösungen in der Siedehitze zufolge der Gleichung: $\text{AgCl} + 2 \text{KCy} = \text{KAgCy}_2 + 2 \text{KCl}$ vermöge der unter Bildung von KCy erfolgenden Zersetzung des Ferrocyanides, ferner aber auch

2. in der Kälte bei Anwendung eines starken Überschusses konzentrierter Lösung, infolge seiner Umsetzung zu Silberferrocyanid.

Beides trifft in der Tat zu.

Beim Kochen im Luftstrom zeigt sich ebenso wie bei Silber, aber schon nach kürzerer Zeit, ein feiner brauner Niederschlag, der sich schwer absetzt. Die Umsetzung schreitet hier auch rascher fort. Es entweicht Blausäure, die Lösung besitzt alkalische Reaktion.

Chlorsilber, mit verdünnter Ferrocyanidlösung durch etwa 14 Tage digeriert, scheidet ebenfalls Flocken von Ferrihydroxyd ab, was bei einem Blindversuch nicht eintritt. Es ließe sich das aber auf Lösung des im Lichte daraus freigemachten Silbers zurückführen.

Chlorsilberhydrosol läßt sich leicht in der Kälte in Lösung bringen. Mit einem starken Überschuß von gesättigter Lösung war Silberchlorid ebenfalls, wie zu erwarten war, bei Zimmertemperatur in das lösliche Cyansilberkalium überzuführen, wobei kolloides Eisenhydroxyd entstand.

Interessant ist übrigens, daß Talbot (1839) bei den ersten Versuchen zu seiner „Kalotypie“ gelbes Blutlaugensalz „als ein, wenn auch unsicheres Fixiermittel“ verwendete, bevor er von Herschel auf das besser wirksame Natriumthiosulfat aufmerksam gemacht wurde.

Wirkungsweise des Silbersudes.

Bei dem von Beutel angegebenen ferrocyankalischen Silbersud¹³ handelt es sich um die Auflösung von Chlorsilber in einer zum Sieden erhitzten Lösung, die je 12 g gelbes Blutlaugensalz, Kochsalz und Pottasche sowie 1 g Salmiakgeist im Liter enthält.

Da die Umsetzung zwischen Chlorsilber und Ferrocyankalium allein bei den angegebenen Konzentrationen nur langsam und unvollständig verläuft, muß hier auch ein anderer Bestandteil des Sudes wirksam sein.

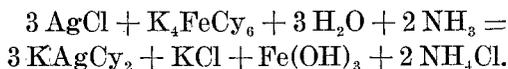
Versuche zeigten, daß Ammoniak und in geringerem Maße Kaliumkarbonat an der Reaktion beteiligt sind. Denn erst auf Zusatz von Ammoniak zu der die anderen Bestandteile enthaltenden heißen Lösung bildete sich Ferrihydroxyd in reichlicher Menge, u. zw. in flockiger, rostroter Form. In demselben Sinn wirkt die zugesetzte Pottasche, jedoch weniger rasch. Dem Kochsalz fällt jedenfalls die Rolle eines Leitsalzes zu.

Quantitative Bestimmung:

Das getrocknete Chlorsilber war nur schwer in Lösung zu bringen, besser dagegen das frisch gefällte Chlorid. Es wurde daher so vorgegangen, daß die in wenig Wasser gelöste Silbernitrateinwage mit überschüssigem Natriumchlorid gefällt und ohne vorherige Filtration mit dem heißen Sud versetzt wurde. Nach kurzem Aufkochen konnte das Eisenhydroxyd abfiltriert werden.

Das Eisen wurde durch Titration in salzsaurer Lösung nach Reinhard bestimmt. Den verbrauchten 12 cm³ Permanganat entsprachen 0.0759 g Fe. Die elektroanalytisch bestimmte, gelöste Silbermenge war 0.4320 g. Daraus ergibt sich das Verhältnis von 1 Fe zu 2.946 oder rund 3 Ag.

Es wird dadurch die nachfolgende Gleichung wahrscheinlich:



Die Pottasche kann dabei im selben Sinn wie das Ammoniak unter Bildung von Kaliumchlorid und Kohlensäure einwirken.

Ein anderer Kaliumchlorat enthaltender Silbersud wird bei F. Hartmann: „Das Färben der Metalle“ (Hartleben), S. 345, angegeben. Nach dieser Vorschrift wird eine Lösung von 60 g gelbem Blutlaugensalz (= $\frac{1}{7}$ Mol) und 40 g Kaliumchlorat (= $\frac{1}{8}$ Mol) im Liter mit 6 g Silberchlorid (= $\frac{1}{25}$ Mol) versetzt, vor Gebrauch zum Sieden erhitzt und filtriert.

Bei Herstellung dieses Sudes wurde, je nach den Umständen, einmal ein äußerst feinpulveriger Eisenhydroxydniederschlag, dann wieder ein grüner, schlammiger, Cyan enthaltender Niederschlag erhalten. Wie es sich zeigte, bildete sich Ferrihydroxyd bei Anwendung von vorher getrocknetem Silberchlorid, während frisch gefälltes Chlorsilber den erwähnten grünen Niederschlag

¹³ Beutel, Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung, S 50.

verursacht. Um dieses verschiedene Verhalten zu erklären, könnte man an die größere Löslichkeit und damit größere Reaktionsfähigkeit im frisch gefällten Zustand denken.

Kaliumchlorat und Kaliumferrocyanid wirken auch in kochender Lösung bei den angegebenen Konzentrationen nicht sichtbar aufeinander ein. Die Lösung bleibt klar, kolloides Eisenhydroxyd ist nicht wahrzunehmen. Aus diesem Grunde ist eine chemische Wirkung des Kaliumchlorates in dem in Frage kommenden Sud nicht wahrscheinlich.

Übrigens sind dieselben Verhältnisse (grüner Niederschlag) bei Ersatz des Chlorates durch Kaliumnitrat zu beobachten. Andere Oxydationsmittel wirken, im Gegensatz zu Kaliumchlorat, in der Hitze zersetzend ein unter Bildung eines Eisenhydroxydniederschlages, von Cyankalium und von Blausäure. Ein solches Verhalten zeigten beispielsweise alkalische Hypochloritlösung und Natriumperborat. Auf diese Weise ließen sich andere ferrocyanalische Silbersude herstellen.

Das ferrocyanalische Silberbad.

Da ein Rezept eines in der Praxis verwendeten ferrocyanalischen Silberbades nicht zugänglich war, wurde der Versuch gemacht, die als Silbersud beschriebene Lösung auch für galvanische Versilberung anzuwenden. Es wurde mit der Abänderung gearbeitet, daß auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnt und die doppelte Kochsalzmenge zugesetzt wurde. Das Ergebnis war, namentlich beim Arbeiten in der Wärme, befriedigend. Ein Nachteil war dabei, daß sich die Silberanode bald mit einem braunen Belag, vermutlich Paracyansilber, bedeckte.

Eine andere Badflüssigkeit wurde hergestellt durch Auflösen von gefällttem Chlorsilber in der eben ausreichenden Menge konzentrierter Blutlaugensalzlösung in der Kälte und Verdünnung, z. B. auf das fünffache Volumen. Mit diesem Bad wurden Versuche im kleinen Maßstab durchgeführt. Eine Thermosäule diente als Stromquelle, Spannung (bei 2 cm Elektrodenabstand) war 1.2 Volt. In dieser Weise ließen sich auf Kupfer und Messing schöne Niederschläge erzielen. Die verwendete Silberanode überzog sich dabei mit einer weißen, sich leicht ablösenden Schicht von AgCy, welche sich in der Badflüssigkeit aber auflösen kann.

Das kolloid gelöste Eisenhydroxyd flockt allmählich aus und es muß daher davon abfiltriert werden. Das Kaliumferrocyanid wird bei Stromdurchgang teilweise zu Ferricyankalium oxydiert.

Die chemische Natur der ferrocyanalischen Silberbäder erscheint nach dem Vorhergehenden also aufgeklärt.

IV. Bromsilber und Jodsilber.

Bei Anwendung verdünnter, wässriger Lösungen von Ferrocyanid und Durchleiten von Luft geht sowohl Bromsilber als Jodsilber, wie zu erwarten war, teilweise in Lösung.

K_4FeCy_6 wirkt übrigens auch als starker Sensibilisator, siehe Valenta, l. c., und Lüp-po-Cramer¹⁴. Bromsilber und Jodsilber schwärzen sich infolgedessen im Lichte in kurzer Zeit, so daß noch die Löslichkeit des ausgeschiedenen Silbers zu berücksichtigen wäre.

Da Bromsilber erfahrungsgemäß und im Einklang mit dem oben gefundenen Löslichkeitswert mit Blutlaugensalz kein Ferrocyanilsilber gibt, war eine Löslichkeit bei Zimmertemperatur nicht zu erwarten. Tatsächlich löst sich mit konzentrierter Blutlaugensalzlösung übergossenes Bromsilber wohl nicht sofort wie Chlor-silber unter denselben Umständen, trotzdem zeigen die nach eini-ger Zeit auftretenden Hydroxydflocken, die sich dann in steigen-dem Maße ausscheiden, eine Umsetzung an.

Dieser Vorgang läßt sich auf die Art erklären, daß infolge der hohen $FeCy_6^{3-}$ -Ionen-Konzentration entsprechend dem Mas-senwirkungsgesetz die Löslichkeit des Ag_4FeCy_6 unter die des $AgBr$ sinkt, wodurch dann das erstere sich bilden könnte.

V. Silbercyanid und Ferrocyankalium.

Milchiges Cyansilberhydrosol wird schon durch wenige Tropfen gesättigter Blutlaugensalzlösung in eine klare, molekular-disperse Lösung übergeführt. Festes Silbercyanid braucht indes einen beträchtlichen Überschuß der konzentrierten Lösung. Es wurden z. B. für 0.2 g $AgCy$ 100 cm^3 benötigt, enthaltend etwa 24 g K_4FeCy_6 .

Die erhaltene Lösung war bräunlich gefärbt, zeigte starken Tyndalleffekt und schied bei längerem Stehen flockiges Eisen-hydroxyd ab, weshalb auch hier kolloides Eisenhydroxyd an-zunehmen ist. Die Reaktion der Lösung war neutral. Mit Schwefelnatrium entstand eine schwarze Fällung, ebenso ließ sich das Silber leicht durch Kupfer abscheiden.

In einem Teile der Lösung wurde der Ferrocyanidüber-schuß durch Zugabe von Alkohol als weißer Kristallbrei gefällt und das Filtrat eingedampft. Es blieb $KAgCy_2$ zurück, welches ein schmutzigbraunes Aussehen hatte und noch durch Eisenoxyd verunreinigt war.

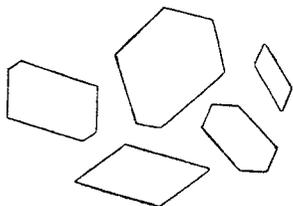
Bei der Reaktion, die zur Auflösung führt, sind Z w i s c h e n -s t u f e n zu unterscheiden.

1. Käsiges Cyansilber, durch Fällung von Silbernitrat mit der berechneten Menge Cyankalium erhalten und durch mehr-maliges Dekantieren mit heißem Wasser gereinigt, wird mit äquivalenter Menge verdünnter Blutlaugensalzlösung versetzt. Beim Schütteln geht der Niederschlag in feinere Verteilung über. Eine Probe färbt sich mit konzentrierter Salpetersäure orange, es ist also offenbar Ag_4FeCy_6 entstanden.

2. Gibt man nun unter Umschütteln einen geringen Über-schuß gesättigter Lösung zu, so merkt man, daß der amorphe

¹⁴ Lüp-po-Cramer, Photogr. Industrie 25 (1927), 676.

Niederschlag allmählich sich in einen feinkristallinischen umwandelt. Dieser zeigt, unter dem Mikroskop betrachtet, schön ausgebildete Kristallindividuen, anscheinend dem monoklinen System angehörend.



Die nebenstehende Figur gibt einige Formen wieder.
(Vergrößerung 650fach.)

Diese Kristalle färbten sich ebenfalls mit konzentrierter Salpetersäure orange, waren im Ammoniak unlöslich, leicht löslich in Cyankalium. Zur Identifizierung wurde die Substanz analysiert. Es wurde durch wiederholtes Dekantieren, wegen leichter Zersetzlichkeit in der Wärme, mit kaltem Wasser gewaschen, bis zum Verschwinden der Berlinerblaureaktion, und bei 40° getrocknet.

Eine Einwage von 0.0407 g wurde in Cyankalium eben aufgelöst und bei einer Spannung von 2.2 V. elektrolysiert.

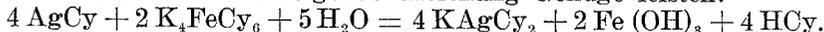
Die abgeschiedenen 0.0282 g entsprachen einem Gehalt von 55.32%. Nun enthält Ag_4FeCy_6 67.04% Ag. Denkt man aber an die Formel $\text{KAg}_3\text{FeCy}_6$, so entsprechen dem 56.32% Ag, bei Ersatz von 2 Silberatomen durch Kalium hätte man 42.66%. Da der gefundene Wert der Zusammensetzung $\text{KAg}_3\text{FeCy}_6$ nahekommt, scheint die Annahme berechtigt, daß es sich um diese Verbindung handelt. Die Abweichung rührt wahrscheinlich von teilweiser Zersetzung beim Trocknen her.

3. Die dritte Stufe ist dann endlich die Auflösung in der überschüssigen Blutlaugensalzlösung.

Beim Kochen von Cyansilber mit verdünnter Ferrocyanalilösung scheidet sich Ferrihydroxyd ab und es entweicht Blausäure. Die Lösung reagiert neutral. Ein quantitativer Versuch hatte das nachstehende Ergebnis. (Da es sich nur um das Verhältnis Silber zu Eisen handelte, wurde das bei einem Versuche erhaltene Eisenhydroxyd in Salzsäure gelöst und nach Reinhard titriert, während der Silbergehalt des entsprechenden Filtrates wie gewöhnlich bestimmt wurde.)

Für die Eisenbestimmung wurden 8.25 cm^3 Permanganat verbraucht, 0.0521 g Fe anzeigend. Dem standen 0.1948 g Ag gegenüber. Es ergibt sich das Verhältnis 1 Fe : 2 Ag.

Dem würde die folgende Gleichung Genüge leisten:



VI. Einwirkung auf andere Silberverbindungen.

Es lag die Vermutung nahe, daß unter den oben erwähnten Bedingungen alle in Cyankalium löslichen Silberverbindungen auch in Ferrocyankalium löslich sein würden. Die Versuche mit

Silberoxyd, Silbercarbonat und Silberchromat bestätigten diese Annahme. Nicht gelöst wurde dagegen das Silbersulfid.

Ebenso bestätigte sich die erwartete Umsetzung von Carbonat, Oxyd und Chromat zu Silberferrocyanid und damit deren Löslichkeit in kalter gesättigter Blutlaugensalzlösung. Die Umsetzung wurde schon durch Weißfärbung beim Schütteln mit der Lösung augenscheinlich gemacht.

Es entstanden auch hier intermediär Kristalle von $\text{KAg}_3\text{FeCy}_6$.

Zusammenfassung.

1. Kaliumferrocyanidlösungen wirken beim Kochen im Luftstrom auf fein verteiltes Silber lösend ein, wobei sich Kaliumsilbercyanid und Ferrihydroxyd bilden. Es wird dies auf die unter Bildung von Cyankalium erfolgende Zersetzung des Blutlaugensalzes zurückgeführt.

2. Für Silberchlorid, -bromid, -cyanid, -ferrocyanid, -oxyd, -carbonat und -chromat gilt das gleiche.

3. Mit Hilfe von Konzentrationskettenpotentialen wird ermittelt, daß die Löslichkeit des Ferrocyanid silbers zwischen derjenigen des Chlorides und des Bromides liegt.

4. Die unter 2. genannten Verbindungen werden auch von kaltgesättigter Ferrocyanidkaliumlösung gelöst, wobei das entstehende Eisenhydroxyd kolloid gelöst auftritt.

5. Es treten dabei intermediär Kristalle von $\text{KAg}_3\text{FeCy}_6$ auf.

6. Die Wirkungsweise des ferrocyanidischen Silbersudes und der ferrocyanidischen Silberbäder wird aufgeklärt.
