

Praktisch reine Wasserstoffsperoxyd-Jod-Reaktion resultiert, wenn im Reaktionsgetriebe α_1 weitgehend zurücktritt und gleichzeitig $[H^+]$ hinreichend klein ist.

Theoretisch ließen sich aus diesen Beziehungen die beiden Geschwindigkeitskoeffizienten der J_2 -Dissoziation⁵ berechnen, doch nur eine ganz außerordentlich detaillierte und weitgestreckte Reaktionsverfolgung unter Einsetzung der jeweils genauen Werte der einzuführenden Gleichgewichtskonstanten und Aktivitätskoeffizienten könnte zum Ziele führen.

Über den Mechanismus des Cyanidverfahrens in der Metallurgie des Goldes.

(Kurze Mitteilung.)

Von
E. Abel*.

(Eingelangt am 14. März 1955.)

Gelegentlich einer Zusammenfassung der Autoxydationsprozesse vom Standpunkte ihrer Kinetik stieß ich auf das wohlbekannte, technisch in großem Maßstabe ausgeübte Verfahren der Cyanidlauge im Zuge der Metallurgie des Goldes. Dieses Verfahren hat eine jahrhundertalte Geschichte, über die die technischen Handbücher und Enzyklopädien ausführlich berichten¹. Nur so viel sei an dieser Stelle bemerkt, daß es (1846) *L. Posner*² war, der erstmalig erkannt hatte, daß dieses Verfahren der Mitwirkung von Sauerstoff (Luft) bedarf; er formulierte — wie wir heute sagen — die Bruttoreaktion in vollkommen angemessener Weise, gekleidet in Ionenform, wie folgt:



Naheliegenderweise hat diese Umsetzung alsbald technische, insbesondere metallurgische Kreise in weitem Umfange beschäftigt, aber

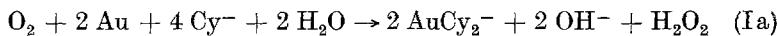
⁵ Jodhydrolyse führt wohl sicherlich über J^+ -Hydrolyse: $J^+ + H_2\text{O} \rightarrow H\text{JO} + H^+$.

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

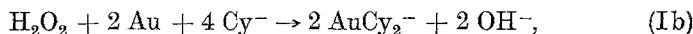
¹ Über Einzelheiten des Verfahrens, insbesondere im Hinblick auf dessen heterogenen Charakter, siehe etwa: *Beyers*, J. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa **37**, 37, 148, 524 (1926). — *D. C. McLaren*, Can. Mining J. **63**, 570 (1942). — *P. P. Thompson*, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 41 (1947). — *A. L. Rotinyan* und *B. V. Drozdon*, J. Gen. Chem. **19**, 1843 (1949); Chem. Abstr. **44**, 416 (1950).

² J. prakt. Chem. (1) **37**, 441 (1846).

erst ein halbes Jahrhundert später (1896) hat *G. Bodländer*³ nachgewiesen — einer der ersten, der technische Probleme vom physikalisch-chemischen Standpunkt in richtunggebender Art diskutierte —, daß Reaktion (I) in zwei Teilreaktionen zerfällt:



und



indem es ihm in einer auch noch heute sehr interessanten Experimentalarbeit gelang, das zwischenzeitliche Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd sicherzustellen.

Nun ist reichlich ein weiteres Halbjahrhundert verflossen, und nach unseren heutigen Kenntnissen ist es nicht zweifelhaft, daß Reaktionen wie (Ia) und (Ib) selbst wieder einer Aufteilung fähig und bedürftig sind. Eine solche im folgenden zu geben, wie sich diese in ungezwungener Zergliederung darzubieten scheint, ist die Absicht dieser kurzen Notiz.

Der nachstehend dargelegte Mechanismus, der sich in seinen Hauptlinien der vom Verfasser⁴ entwickelten Theorie der Autoxydation⁵ anschließt, erhält dadurch eine gewisse Stütze, daß er die vieldiskutierte Beobachtung zu deuten vermag, wonach der Effekt der technischen Cyanidlaugerei jeweils ein Optimum⁶ hinsichtlich des Gehaltes der Lauge an Cyanid (KCy) aufweist, das bei sehr niedrigem Cyanidgehalt gelegen ist: es ist offenbar die mit steigender Alkalieszenz ansteigende *reduktive* Wirksamkeit des Wasserstoffsuperoxyds, die dem *Oxydationsprozeß* bei fortschreitender Reaktion entgegenwirkt; man scheint hierfür bisher recht allgemein wechselnde Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs (Löslichkeit; Viskosität der Lösung)⁷ in Laugen wechselnden Cyanidgehalts verantwortlich gemacht zu haben.

Die Gesamtheit der Reaktionslinien, die zu obigen Brutto-Umsetzungen zusammen treten, ergibt sich — in schematischer Formulierung, insbesondere ohne Rücksichtnahme auf Komplexbildung — wie folgt:

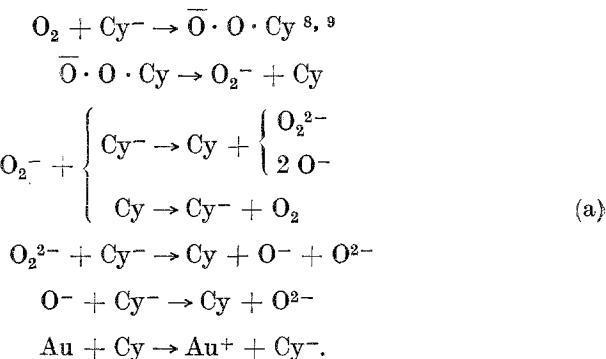
³ Angew. Chem. **19**, 583 (1896).

⁴ Mh. Chem. **85**, 722 (1954).

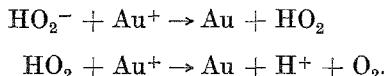
⁵ Siehe auch *J. Weiss*, Exper. **9**, 61 (1853), Proc. Roy. Soc. London **A**, **222**, 128 (1954).

⁶ Unter Umständen ist solches Optimum sehr flach; siehe z. B. *M. Kameda*, Sci. Repts. Research Insts. Tohoku Univ., Ser. A **1**, 223, 435 (1949); Ser. A **2**, 787 (1950); Chem. Abstr. **45**, 4615, 5583 (1951); **46**, 1402 (1952).

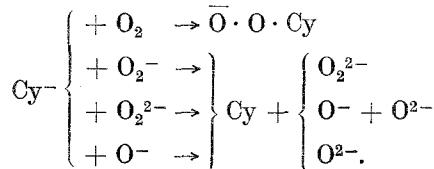
⁷ Siehe z. B. *F. Ullmann*, Encyklopädie der Technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VI, S. 17. Berlin u. Wien: Urban u. Schwarzenberg, 1930.



Es ist die Reaktionslinie (a), die nach obiger Zergliederung in reduktiver Wirksamkeit von $\text{O}_2^-(\text{HO}_2)$ das Auftreten des vorhin erwähnten Nutzeffektoptimums bedingt; solche Rückreduktion wird im Zuge bereits gebildeten Wasserstoffsuperoxyds mit steigender OH^- - (in obigem Schema O^{2-} -) Konzentration, also automatisch mit fortschreitender Reaktion begünstigt, gemäß der an HO_2^- geknüpften, hier ins Spiel tretenden Reaktionenfolge¹⁰:



Trifft der obige Mechanismus zu, so sind es vier Reaktionen, die um Cyanion konkurrieren:

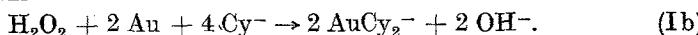
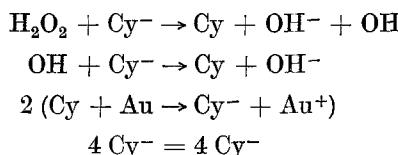
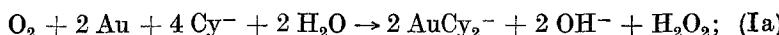
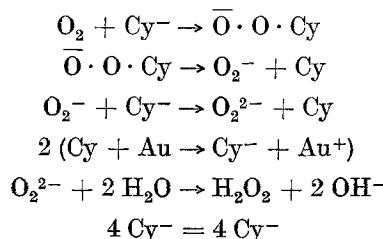


⁸ Diesem Mechanismus zufolge ist Elektron-Empfang seitens des Sauerstoffs im Wege von Elektron-Sendung seitens eines an der Brutto-Oxydation unbeteiligten Ions (Anions) nicht auf Hydroxylion beschränkt⁴; es scheint daher angemessen, den Doppelweg der Autoxydation, wie ich diesen l. c. dargelegt habe, anstatt als „alkalischen“ bzw. „sauer“ als „indirekten“ bzw. „direkten“ zu bezeichnen; ein Beispiel indirekter Autoxydation ist der vorliegende Fall.

⁹ Gewisse spurenweise Zusätze scheinen Verzögerungen im Reaktionsablauf hervorzurufen [C. G. Fink und G. L. Putnam, Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs. 187, Techn. Publ. Nr. 2901 B (1950)]; dies läge im Sinne dieses ersten Schrittes der Autoxydation, der zu negativer Katalyse zu führen vermag [Mh. Chem. 85, 1005 (1954)].

¹⁰ Parallelreaktion zwischen HO_2^- und Cy führt auf indirektem Wege zu gleichem Ergebnis.

Die Brutto-Reaktionslinien (Ia) und (Ib) ergeben sich gemäß nachfolgenden Zusammenfassungen:



In gewissem Sinne, in Erwägung, daß die Aufoxidation von Au zu Au^+ offenbar der Komplexbildung des Auroions vorangeht, könnte man sonach das Cyanidverfahren der Goldlaugerei als katalytische Autoxydation von Gold ansprechen, mit Cyanion als Katalysator.

Die Schwingungsspektren von Monochlor- und Monobromcyclohexan.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Wollrab und A. Maschka.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 26. März 1955.)

Die Ramanspektren von Monochloreyclohexan und Monobromcyclohexan waren bisher nur von *Kohlrausch* und *Stockmair*¹ ohne Depolarisationsgrade ermittelt worden; die Ultrarotspektren dieser Verbindungen sind bisher nur sehr unvollständig beschrieben².

¹ *K. W. F. Kohlrausch* und *W. Stockmair*, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 382 (1936).

² Vgl. etwa *F. S. Mortimer*, *R. B. Blodgett* und *F. Daniels*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 822 (1947). — *L. W. Morrison*, J. Chem. Soc. London **1951**, 1614. — *M. Larnaudie*, C. r. acad. sci., Paris **235**, 154 (1952).