

Über eine neue Rubidium (Cäsium)-Silber-Gold-Verbindung und ihre Verwendung zum mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber, Rubidium und Cäsium

Von

Erich Bayer

Aus dem Laboratorium für Allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1920)

Die vorliegende Mitteilung hat die Ausarbeitung der von Prof. F. Emich kürzlich angegebenen Reaktion¹ zum Gegenstande, nach der beim Zusammenbringen von Gold-, Silber- und Rubidium(Cäsium)-Chloridlösungen charakteristische kristallinische Ausscheidungen entstehen. Ich hatte hierbei die Aufgabe, die Zusammensetzung dieser neuen Verbindung und ihre Anwendung in der mikrochemischen Analyse zu untersuchen.

I. Versuche über die Reindarstellung der Rubidiumverbindung.

Beim Zusammenbringen einer Goldchloridlösung mit Rubidiumchlorid bildet sich anfänglich, wenn die Goldchloridkonzentration genügend groß ist, Rubidium-Goldchlorid. Ein

¹ Akademischer Anzeiger Nr. 22 vom 31. Oktober 1918 und Monatshefte für Chemie, 39, 775 (1918).

Zusatz von Silberchlorid führt dann zur Bildung der erwähnten charakteristischen Verbindung. Wasser spaltet sie sofort in ihre Komponenten, wobei man z. B. unter dem Mikroskop leicht beobachten kann, wie die roten Krystalle verschwinden und an ihre Stelle die Chlorsilber-Pseudomorphosen treten. Erhöhung der Rubidiumchloridkonzentration verhindert diese Zersetzung, beziehungsweise führt wieder zur Bildung der Substanz. Somit kann sie nur bei einer gewissen kleinsten Rubidiumchloridkonzentration bestehen.

Langsamer als Wasser wirken verdünnte Salzsäure, noch langsamer konzentrierte Salzsäure; auch gegen Essigsäure ist die Substanz ziemlich beständig.

Zum Umkrystallisieren kann eine Mischung von Salzsäure und Rubidiumchloridlösung dienen. Die so erhaltene Substanz ist zwar frei von Chlorsilber, aber natürlich nicht ganz frei von Rubidiumchlorid; leider muß man dies in Kauf nehmen, da es an einer geeigneteren Waschflüssigkeit mangelt.

Die Substanz ist luftbeständig. Beim Erwärmen auf 130° färbt sie sich dunkler, etwa blauschwarz, ändert aber das Gewicht nicht, auch kehrt die ursprüngliche Farbe in der Kälte wieder zurück. Bei langsamer Abkühlung werden die Krystalle bis zu 1 *mm* groß.

Beispielsweise wurden 0.4 *g* Gold in Königswasser gelöst, mit Salzsäure am Wasserbade eingeeengt, mit 20 *cm*³ Wasser aufgenommen, dann mit 0.5 *g* Chlorsilber und 3 *g* Rubidiumchlorid versetzt und längere Zeit in gelinder Wärme einwirken gelassen. Die klare Lösung wurde abgossen und die Substanz behufs Entfernung etwa beigemengten Chlorsilbers zweimal mit einer frischen, konzentrierten Rubidiumchloridlösung digeriert. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig Essigsäure gewaschen und am Filter durch scharfes Luftdurchsaugen getrocknet. Die Ausbeute betrug hier und in allen folgenden Versuchen 50 bis 80%₀ der berechneten.

Die quantitative Analyse führte ich in der bei 130° getrockneten Substanz fast ausschließlich folgendermaßen durch.

Die Substanz wurde durch salzsäure- und salpetersäurehältiges, auf zirka 60 bis 70° erwärmtes Wasser zersetzt (zirka 300 *cm*³ Wasser auf 0.2 *g* Substanz). Das ausgeschiedene Chlorsilber wurde mittels eines Gooch-

Tiegels abfiltriert, das Gold aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff gefällt, gegläht und als Metall gewogen. Das Rubidium wurde dann als Sulfat bestimmt.

Um mir von der Genauigkeit der Methode ein Bild zu verschaffen, machte ich zwei Vorversuche mit bekannten Mengen:

	Au	Ag	RbCl
1. Angewandt	0·1122 g	0·1346 g	0·2316 g
Gefunden	0·1125	0·1350	0·2308
2. Angewandt	0·0882	0·2038	0·1897
Gefunden	0·0882	0·2044	0·1912

In der auf diese Weise analysierten Verbindung fand ich:

1. 0·1018 g gaben 0·01647 g AgCl, 0·03062 g Au, 0·04336 g Rb₂SO₄,
d. h. 12·2⁰/₁₀ Ag, 30·1⁰/₁₀ Au, 27·3⁰/₁₀ Rb.

Summe der Chloride 101·2⁰/₁₀.

2. 0·13859 g gaben 0·02204 g AgCl, 0·04207 g Au, 0·05948 g Rb₂SO₄,
d. h. 12·0⁰/₁₀ Ag, 30·4⁰/₁₀ Au, 27·5⁰/₁₀ Rb.

Summe der Chloride 101·5⁰/₁₀.

Außerdem machte ich noch zwei Chlorbestimmungen, um die volle Sicherheit zu haben, daß außer den drei Chloriden nichts in der Substanz enthalten sei.

Die Substanz wurde zu diesem Zwecke mit Wasser angerührt, dann ohne das entstandene Chlorsilber abzufiltrieren, mit Oxalsäure und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und 48 Stunden stehen gelassen. Nach erfolgter Ausscheidung des Goldes wurde Ammoniak zur Lösung des Chlorsilbers hinzugefügt und das übrigbleibende Gold abfiltriert und gewogen. Im Filtrat wurde das Chlor mit Silbernitrat und Salpetersäure gefällt und das Chlorsilber am Gooch-Tiegel gesammelt.

Gefunden: 30·4⁰/₁₀ Gold, 31·6⁰/₁₀ Chlor.

30·2 » 31·5 »

Aus allen Resultaten erhält man als Mittelwert:

Silber 12·1, Gold 30·25, Rubidium 27·4, Chlor 31·55; Summe 101·3⁰/₁₀.

Diesen Zahlen entspricht das Atomverhältnis:

Ag : Au : Rb = 2·89 : 4 : 8·36 oder 2·17 : 3 : 6·27.

(Es sei hier schon erwähnt, daß im folgenden für Gold immer die Verhältniszahl 3 angenommen ist.)

Beide Verhältnisse kommen keinem ganzzahligen Verhältnis genügend nahe, sondern stimmen höchstens annähernd auf 3 : 4 : 8. Ich mußte mich

daher nach anderen Darstellungsmethoden umsehen, wobei namentlich die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure in der Hitze die Möglichkeit bot, die Substanz aus völlig klarer Lösung auszuscheiden. Darnach wurden in einem neuen Versuche 0·29 g Gold in Königswasser gelöst, mit 0·15 g Chlorsilber und 30 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt und so lange gekocht, bis sich das ganze Chlorsilber gelöst hatte, was gewöhnlich eine halbe Stunde dauerte.

Dabei ging gleichzeitig der größte Teil der Salpetersäure weg (übrigens ist das NO₃-Ion nicht störend).

In der klaren, heißen Lösung löste ich noch 4 g Rubidiumchlorid und ließ erkalten. Der krystallinische Niederschlag wurde kräftig abgesaugt und bei 130° getrocknet. Die Analyse ergab:

1. 11·0⁰/₀ Ag, 30·7⁰/₀ Au, 26·6⁰/₀ Rb. Summe der Chloride 99·8⁰/₀.
2. 11·2 » 30·5 » 26·8 » » » 100·0

Atomverhältnis:

1. 1·96 : 3 : 6·00
2. 2·01 : 3 : 6·07

Diese Zahlen stimmen gut mit der Formel 2 AgCl·3 AuCl₃·6 RbCl.

Über die von¹ dieser Darstellung herrührenden Krystalle hatte Herr Universitätsprofessor Dr. R. Scharizer die Güte, folgendes mitzuteilen:

»Das Rubidiumgoldsilberchlorid setzt sich aus zweierlei Krystallfragmenten zusammen. Die einen sind selten, aber kristallographisch gut entwickelt, sind meist nach einer Fläche

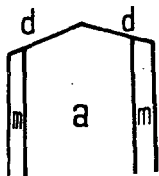


Fig. 1.

tafelförmig und können als Kombination eines Pinakoides (*a*), Prismas (*m*) und Domas (*d*) aufgefasst werden (Fig. 1). Der Domenwinkel *d:d* beträgt zirka 63°. Die Krystalle sind doppelbrechend, die Lichtschwingungen erfolgen parallel und senkrecht zur Kante *a/m* und die ersteren besitzen eine rotbraune, die letzteren eine gelbe Achsenfarbe. Ein Achsenaustritt war nicht zu beobachten.

Die zweit Art der Krystallfragmente zeigt keine krystallographische Begrenzung, sondern nur eine stark entwickelte Riefung, die als Kombinationsstreifung aufzufassen ist. Auch diese Bruchstücke sind doppelbrechend, löschen gerade und senkrecht zur Riefung aus, doch sind sie sehr schwach pleochroitisch und zwar sind die Achsenfarben für Schwingungen parallel zu den Riefen lichter rotbraun als senkrecht darauf; auch hier war ein deutliches Achsenbild nicht zu beobachten. Wegen der intensiven Farbe gelang es nicht, die relativen Werte der Schwingungen festzustellen. Einmal beobachtete ich einen Durchdringungszwilling mit senkrechten Achsen, ähnlich denen beim Staurolith.

Wenn man diese Beobachtungen zusammenfaßt, kommt man zu folgendem Ergebnis: Das Rubidiumgoldsilberchlorid krystallisiert rhombisch und bildet säulenförmige Krystalle, bei denen in der Regel das Prisma (m) vorherrscht und das infolge Kombinationsstreifung oft gerieft ist. Selten gesellt sich noch ein Pinakoid (a), ein Doma (d) dazu. Auch Andeutungen eines zweiten Domas der anderen Reihe (t) sind vorhanden. Goniometrische Messungen verhindert die Kleinheit der Krystalle.«

Da die obigen Resultate von den früheren abweichen, stellte ich die Substanz nochmals dar. Zu diesem Zwecke wurde die von früher übriggebliebene Mutterlauge mit Auflösungen von 0·28 g Gold und 0·15 g Silbernitrat versetzt und so lange gekocht, bis das ganze Chlorsilber gelöst war. Die nach dem Erkalten erhaltene Krystallmasse wurde abgenutscht und noch feucht in ein zirka 1 cm weites und 5 cm langes, einseitig zugeschmolzenes Glasrohr, das zur Hälfte mit trockenem Filtrierpapier vollgestopft war, gebracht und zirka 10 Minuten zentrifugiert.

Die so von der Mutterlauge möglichst befreite Substanz enthielt 11·10% Ag, 30·70% Au und 26·90% Rb. Summe der Chloride 100·10%; darnach war das Atomverhältnis: 1·98 : 3 : 6·07, d. h. wie früher. Aber trotzdem war ein Einwand möglich, denn da mit ziemlich konzentrierten Rubidiumchloridlösungen gearbeitet wurde, könnte vom Rubidium um eine ganze Einheit zu viel gefunden worden sein.

Um darüber zu entscheiden, wurde die Substanz mit einer Mischung von einem Teil Mutterlauge und drei Teilen konzentrierter Salzsäure längere Zeit digeriert und im übrigen wie vorhin verfahren. Diese Mischung hat nämlich die Eigenschaft, die Verbindung nicht anzugreifen, wie man z. B. unterm Mikroskop leicht feststellen kann. Die so behandelte Substanz ergab 11·20% Ag, 30·90% Au, 26·40% Rb (Rb aus der Differenz). Atomverhältnis 1·99 : 3 : 5·92, d. h. dasselbe Verhältnis wie früher. Darnach erschien die

Formel 2AgCl , 3AuCl_3 , 6RbCl erwiesen. Das unreine Verhältnis des erst erhaltenen Resultates versuchte ich mit einer Beimengung von Chlorsilber und Rubidiumchlorid zu erklären. Hiermit schloß ich vorläufig die Untersuchung über die Rubidiumverbindung ab und wandte mich der Cäsiumverbindung zu.

II. Darstellung der Cäsiumverbindung.

Zur Darstellung der Cäsiumverbindung wurde zunächst Silberchlorid in Cäsiumchlorid gelöst und dann konzentrierte Goldlösung hinzugefügt. Es entstand eine schwarze, breiige Masse, die sich nur schwer filtrieren ließ. In kaltes Wasser gebracht, zersetzt sich der Cäsiumniederschlag viel langsamer als die Rubidiumverbindung, auch war er in verhältnismäßig verdünnten Cäsiumchloridlösungen beständig. Dies ermöglichte die Gewinnung reinerer Produkte. Was die übrigen Eigenschaften anbelangt, gilt das bei Rubidium Gesagte.

Die zweite Darstellungsmethode, Ausscheiden der Substanz aus einer heißen, klaren, stark salzsauren Gold-Silber-Cäsiumchloridlösung beim Abkühlen, leistete hier weit bessere Dienste. Die Verbindung schied sich beim langsamen Abkühlen in schönen, sechsseitigen, beziehungsweise vierseitigen Sternen aus, dagegen beim schnellen Abkühlen in würfelförmigen Gebilden mit einspringenden Kanten.

In kristallographischer Hinsicht kann, wie Herr Prof. Dr. Scharizer mitteilte, wegen der Undurchsichtigkeit der Krystalle nichts ausgesagt werden. Sie messen bei langsamer Abkühlung bis zu 0.2 mm , gewöhnlich, insbesondere beim Cäsiumnachweis (s. u.), fallen sie viel kleiner aus.

Versuche.

Eine Goldchloridlösung, aus 0.28 g Gold bereitet, 0.12 g Chlorsilber und 3 g Cäsiumchlorid wurden in 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure gelöst und erkalten gelassen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde längere Zeit scharf abgesaugt und bei 130° getrocknet.

Die Analyse ergab:

- | | | | | | | | | |
|----|-------|-----|--------|-----|--------|-----|--------------------|---------|
| 1. | 9.92% | Ag, | 28.00% | Au, | 34.90% | Cs. | Summe der Chloride | 100.60% |
| 2. | 10.2 | > | 27.8 | > | 34.8 | > | > | 100.6 |

Atomverhältnis: $1.95 : 3 : 5.55$ und $2.01 : 3 : 6.57$.

Daraus ergibt sich, daß das Verhältnis 2 : 3 : 6 nicht das richtige sein kann, denn die Analysenfehler können unmöglich so groß sein; aber auch das Verhältnis 2 : 3 : 5 ist nicht möglich, weil kaum so viel Cäsiumchlorid beigemischt sein dürfte. Nach dem Umkrystallisieren aus konzentrierter, heißer Salzsäure ergab die Substanz (scharf abgesaugt und bei 130° getrocknet):

1. 10·80% Ag, 27·50% Au, 34·40% Cs. Summe der Chloride 100·40%.
2. 10·7 » 27·2 » 34·6 » (Cäsium aus der Differenz berechnet).

Atomverhältnis: 2·15 : 3 : 5·57 und 2·16 : 3 : 5·66.

Auffallenderweise hat sich hier die Silberzahl erhöht, weshalb ich damals annahm, daß Chlorsilber ausgefallen sei. Beim nächsten Versuch verkleinerte ich daher die Silbermenge ungefähr auf das Verhältnis Ag : Au sowie 1·2 : 3. Eingewogen wurden 0·6 g Au, 0·2 g AgNO₃, 5 g CsCl, alles in konzentrierter Salzsäure gelöst. Die klare Lösung wurde erkalten gelassen und der Niederschlag wie früher behandelt.

Gefunden:

1. 6·210% Ag, 30·50% Au, 34·90% Cs. Summe der Chloride 99·40%.
2. 6·12 » 30·5 » 35·4 » » » » 99·9

Atomverhältnis: 1·12 : 3 : 5·1 und 1·10 : 3 : 5·17.

Dies sind sonderbare Resultate. Die Verhältnisse würden jetzt eher auf die Formel 1 : 3 : 5 passen. Um eine Kontrolle zu haben, führte ich zwei Versuche mit genau gewogenen Mengen aus. Im ersten Falle liegt ein Verhältnis Silber zu Gold sowie 2 : 3 und im zweiten Falle wie 1 : 3 vor.

1. Angewandt: 0·19 g Au, 0·109 g AgNO₃, 1·9 g CsCl und 25 cm³ Salzsäure.

Gefunden: 10·90% Ag, 27·60% Au, 34·10% Cs.¹

Atomverhältnis: 2·16 : 3 : 5·49.

2. Angewandt: 0·217 g Au, 0·062 g AgNO₃, 3·25 g CsCl und 75 cm³ Salzsäure.

Gefunden: 5·550% Ag, 31·10% Au, 35·40% Cs.

Atomverhältnis: 0·98 : 3 : 5·07.

Das erste Resultat stimmt mit den früheren Resultaten überein. Das zweite paßt genau auf die Formel 1 : 3 : 5. Nun wurde die Substanz wiederholte Male aus konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von Cäsiumchlorid umkrystallisiert, um zu sehen, ob sich das Silber-Gold-Verhältnis einem Grenzwert nähert.

Ausgegangen wurde vom Verhältnis Ag : Au = 1·5 : 3, d. h. 0·55 g Au, 0·24 g AgNO₃, 3·5 g CsCl, 40 cm³ Salzsäure. Ebenso wurden die folgenden Fraktionen immer in einer entsprechenden Menge Salzsäure und Cäsiumchlorid gelöst und krystallisieren gelassen.

¹ In allen diesen und in den folgenden Versuchen wurde Cäsium aus der Differenz der Chloride berechnet.

Dabei ergab sich folgendes:

- I. Fraktion: Gefunden $8 \cdot 27\%_0$ Ag, $29 \cdot 30\%_0$ Au, $34 \cdot 60\%_0$ Cs.
Atomverhältnis $1 \cdot 55 : 3 : 5 \cdot 27$.
- II. Fraktion: Gefunden $8 \cdot 50\%_0$ Ag, $29 \cdot 00\%_0$ Au, $34 \cdot 80\%_0$ Cs.
Atomverhältnis $1 \cdot 60 : 3 : 5 \cdot 35$.
- III. Fraktion: Gefunden $7 \cdot 54\%_0$ Ag, — Au,¹ — Cs.
- IV. Fraktion: Gefunden $7 \cdot 47\%_0$ Ag, $29 \cdot 6$ Au, $35 \cdot 00\%_0$ Cs.
Atomverhältnis $1 \cdot 39 : 3 : 5 \cdot 27$.
- V. Fraktion: Gefunden $6 \cdot 99\%_0$ Ag, $29 \cdot 90\%_0$ Au, $35 \cdot 30\%_0$ Cs.
Atomverhältnis $1 \cdot 28 : 3 : 5 \cdot 25$.

Die Mutterlauge der ersten und zweiten Fraktion wurde auf 50 cm^3 eingengt und krystallisieren gelassen. In der Flüssigkeit war nur sehr wenig Gold und Silber anwesend, dafür aber fast 5 g Cäsiumchlorid.

Gefunden: $6 \cdot 28\%_0$ Ag, $30 \cdot 40\%_0$ Au, $35 \cdot 40\%_0$ Cs.
Atomverhältnis $1 \cdot 14 : 3 : 5 \cdot 19$.

Wie man sieht, hat dieses Verfahren nicht den gewünschten Erfolg gehabt, die Verhältnisse haben sich nur sehr wenig geändert, aber es besteht kein Zweifel darüber, daß die Zusammensetzung wesentlich von der Lösung abhängt. Auch ist auffallend, daß sich mit fallendem Silbergehalt der Goldgehalt erhöht.

III. Verwertung der bisherigen Resultate zur Aufklärung der Zusammensetzung der Rubidium- und Cäsiumverbindung.

In Anbetracht der eben erwähnten Umstände war die Frage naheliegend, ob nicht auch bei der Rubidiumverbindung ähnliche Verhältnisse vorliegen. Die zwei nachstehend angeführten Versuche bestätigen dies vollauf.

Eingewogen: $0 \cdot 03 \text{ g}$ Feinsilber, $0 \cdot 17 \text{ g}$ Gold, 3 g Rubidiumchlorid, das Gold in Königswasser, das Silber in Salpetersäure gelöst und alles mit 40 cm^3 Salzsäure gekocht, bis das Chlorsilber sich löste, erkalten gelassen und die Krystallmasse abgesaugt. Da mehr oder minder das Verhältnis Ag zu Au bestimmt werden sollte, wurde hier und beim nächsten Versuch bei der Entfernung der Mutterlauge nicht dieselbe Sorgfalt aufgewandt als bei den

¹ Goldbestimmung verunglückt.

früheren Darstellungen der Rubidiumverbindungen. Aber gerade das war eine wertvolle Bestätigung der später zu erwähnenden Annahme.

Gefunden: $9\cdot75\%_0$ Ag, $31\cdot1\%_0$ Au, $28\cdot8\%_0$ Rb.

Atomverhältnis: $1\cdot72 : 3 : 6\cdot41$.

Noch ein zweiter Versuch, genau so ausgeführt, ergab:

Eingewogen: $0\cdot035\text{ g}$ Ag, $0\cdot17\text{ g}$ Au, 3 g RbCl und 30 cm^3 Salzsäure.

Gefunden: $10\cdot8\%_0$ Ag, $30\cdot7\%_0$ Au, $28\cdot2\%_0$ Rb.

Atomverhältnis: $1\cdot93 : 3 : 6\cdot36$.

Die Dinge liegen also ganz ähnlich wie bei der Cäsiumverbindung. Ich mußte daher die bereits angenommene Formel $2\text{ AgCl}\cdot3\text{ AuCl}_3\cdot6\text{ RbCl}$ widerrufen.

Um diese eigenartigen Tatsachen vielleicht noch besser zu sehen, führte ich noch einen Versuch mit der Cäsiumverbindung aus. Das Verhältnis der angewandten Mengen war diesmal $\text{Ag} : \text{Au} = 1 : 5\cdot3$.

Einwage $0\cdot033\text{ g}$ Feinsilber, $0\cdot3\text{ g}$ Au, 4 g CsCl und 50 cm^3 Salzsäure.

Gefunden: $3\cdot9\%_0$ Ag, $32\cdot2\%_0$ Au, $35\cdot7\%_0$ Cs.

Atomverhältnis: $0\cdot66 : 3 : 4\cdot93$.

Nach diesem Resultat kann wohl kein Zweifel mehr bestehen, daß Silber und Gold sich gegenseitig ersetzen.

Ist die Verbindung eine einheitliche und sind Silber und Gold vikarierende Bestandteile, so muß das Verhältnis der Summe des Chlors vom Silber und Gold zum Chlor des Alkalimetalls konstant sein. In der Tat ist dies der Fall. Nachfolgende Tabellen geben darüber näheren Aufschluß.

Bei der Cäsiumverbindung ist das oben erwähnte Verhältnis hervorragend genau $2 : 1$, bei der Rubidiumverbindung weicht es von 2 etwas ab. Im Durchschnitt ist es $1\cdot8 : 1$ oder in runden Zahlen $9 : 5$. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, daß letzteres Verhältnis tatsächlich besteht, vielmehr kann es nur von zu viel gefundenem Rubidium herrühren. Eine einfache Überlegung sagt, daß zirka $2\cdot5\%$ Chlorid, mechanisch beigemischt, genügen, um das Verhältnis von 2 auf $1\cdot8$ zu fälschen. Daß zirka $2\cdot5\%$ Rubidiumchlorid beigemischt sind, ist leicht möglich, denn die Rubidiumchloridlösungen waren weit konzentrierter als die Cäsiumchloridlösungen, außerdem krystallisiert die Rubidiumverbindung in Blättchen, die wahrscheinlich mehr Waschflüssigkeit zurückhalten als die Sternchen und Würfeln der Cäsiumverbindung.

I. Tabelle der Cäsiumresultate.

Ag $\frac{0}{10}$	Chlor von Ag $\frac{0}{10}$	Au $\frac{0}{10}$	Chlor von Au $\frac{0}{10}$	Cs $\frac{0}{10}$	Chlor von Cs $\frac{0}{10}$	Chlor von Ag+Au $\frac{0}{10}$	Verhältnis $\frac{\text{Cl Ag+Au}}{\text{Cl Cs}}$	Summe der gefundenen Chloride	Anmerkung
9.92	3.26	28.0	15.1	34.9	9.32	18.4	1.98	100.6	} Von einer Darstellung
10.2	3.35	27.8	15.0	34.8	9.30	18.4	1.98	100.6	
10.8	3.54	27.5	14.8	34.4	9.18	18.3	1.99	100.4	
10.7	3.52	27.2	14.7	34.6*	9.24	18.2	1.97	—	} >
6.21	2.04	30.5	16.5	34.9	9.32	18.5	1.99	99.4	
6.12	2.01	30.5	16.5	35.4	9.45	18.5	1.96	99.9	} >
10.9	3.58	27.6	14.9	34.1*	9.10	18.5	2.03	—	
5.55	1.83	31.1	16.8	35.4*	9.45	18.6	1.97	—	} >
8.27	2.72	29.3	15.8	34.6*	9.24	18.5	2.00	—	
8.50	2.80	29.0	15.7	34.8*	9.30	18.5	1.99	—	} >
7.47	2.46	29.6	16.0	35.0*	9.35	18.5	1.98	—	
6.99	2.30	29.9	16.1	35.3*	9.43	18.4	1.95	—	} >
6.28	2.06	30.4	16.4	35.4*	9.45	18.5	1.96	—	
3.90	1.28	32.2	17.4	35.7*	9.53	18.7	1.96	— **	

* Cs aus der Differenz von AgCl und AuCl₃ auf 100⁰₀ berechnet.

** Von dieser Probe wurde der Schmelzpunkt bestimmt, er lag bei 399° unkorrt.

II. Tabelle der Rubidiumresultate.

Ag %	Chlor von Ag %	Au %	Chlor von Au %	Rb %	Chlor von Rb %	Chlor von Ag+Au %	Verhältnis $\frac{\text{ClAu} + \text{Ag}}{\text{ClRb}}$	Summe der gefundenen Chloride	Anmerkung
12·2	4·01	30·1	16·3	27·3	11·3	20·3	1·79	101·2	} Von einer Darstellung; mit Essigsäure gewaschen.**
12·0	3·94	30·4	16·4	27·5	11·4	20·3	1·78	101·5	
11·0	3·62	30·7	16·6	26·6	11·0	20·2	1·84	99·8	} Von einer Darstellung; lung.***
11·2	3·67	30·5	16·5	26·8	11·1	20·2	1·82	100·0	
11·1	3·66	30·7	16·6	26·9	11·2	20·3	1·81	100·1	Nur zentrifugiert.
11·2	3·68	30·9	16·7	26·4*	10·9	20·4	1·86	—	} Mit verdünnter Mutterlauge gewaschen und zentrifugiert.
9·75	3·21	31·1	16·8	28·8*	11·9	20·0	1·68	—	
10·8	3·54	30·7	16·6	28·2*	11·7	20·1	1·72	—	} Nur schwach abgessaugt.

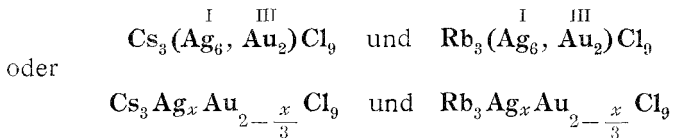
* Rubidium aus der Differenz von AgCl und AuCl₃ auf 100% berechnet.

** Schmelzpunkt 394°

*** Schmelzpunkt 395°

Besonders schön kann man den Einfluß des beigemenkten Rubidiumchlorides in den letzten zwei Rubidiumresultaten sehen, wo die Mutterlauge vom Niederschlag nicht gründlich genug entfernt wurde; das Verhältnis beträgt nur 1·68, beziehungsweise 1·72. Am höchsten ist es dagegen bei der Substanz, die mit der verdünnten Mutterlauge digeriert und hernach scharf zentrifugiert wurde; hier beträgt es 1·86.

Auf Grund der bisherigen Daten muß man den Verbindungen die Formeln



zusprechen; in der zweiten Formel ist natürlich $0 \leq x \leq 6$.

Ordnet man die Präparate nach fallendem Silbergehalt, so ergeben sich die folgenden Reihen. Das Vikarieren von Gold und Silber kommt dabei in dem aus dem jeweiligen Silbergehalt berechneten Goldgehalt schön zum Ausdruck.

Atomverhältnis der Cs-Verbindung			Atomverhältnis der Rb-Verbindung		
Silber gefunden	Gold		Silber gefunden	Gold	
	gefunden	berechnet		gefunden	berechnet
1·18	1·64	1·61	1·04	1·44	1·65
1·16	1·62	1·62	1·01	1·52	1·66
1·14	1·59	1·62	1·00	1·48	1·67
1·08	1·61	1·64	0·98	1·48	1·67
1·05	1·62	1·65	0·98	1·50	1·67
0·90	1·68	1·70	0·91	1·24	1·70
0·88	1·71	1·71	0·80	1·40	1·73
0·79	1·71	1·74			
0·73	1·71	1·76			
0·66	1·76	1·78			
0·66	1·77	1·77			
0·64	1·74	1·79			
0·58	1·77	1·81			
0·40	1·82	1·86			

Der seltene Fall, daß Silber und Gold sich gegenseitig ersetzen, wird noch dadurch interessanter, daß es verschiedenwertige Elemente sind, die sich dabei beteiligen. Auch die Vertiefung der Farbe, besonders bei der Cäsiumverbindung, die ja nur aus den schwachgefärbten Goldionen und aus den farblosen Cäsium-, Chlor- und Silberionen besteht, dann der große Unterschied zwischen der Rubidium- und Cäsiumverbindung, hauptsächlich in ihrer Farbe und Form der Krystalle, ist gewiß sehr bemerkenswert.

Die Grenzverbindungen wären gemäß $x = 6$, beziehungsweise $x = 0$ obiger Formel: Ag_2CsCl_3 und $\text{Au}_2\text{Cs}_3\text{Cl}_9$, die nicht bekannt zu sein scheinen, wohl aber kennt man die Homologen Ag_2CsJ_3 und Ag_2RbJ_3 .¹ Nicht nur die Zahlen allein sprechen dafür, daß Silber und Gold vikarierende Bestandteile sind, sondern auch die Tatsache, daß man sowohl bei der Rubidium- als auch bei der Cäsiumverbindung unterm Mikroskop Krystalle von verschiedenen Farbabstufungen wahrnehmen konnte, und zwar bei der Cäsiumverbindung von schwarz über violett bis dunkelbraun und bei der Rubidiumverbindung von dunkelvioletrot bis gelbrot. Deutlich kann man dies sehen, wenn man neben einen eingedunsteten Tropfen Cäsiumchloridlösung einen Tropfen Gold-Silberchloridlösung setzt, den man zum Cäsiumchlorid diffundieren läßt; es bilden sich neben größeren Krystallen der Cäsiumverbindung auch winzig kleine, staubförmige Krystalle, an denen die Farbunterschiede wahrnehmbar sind.

Ein Homologes der Rubidium- und Cäsiumverbindung bildet die Ammonverbindung, die allerdings nur am Objektträger dargestellt wurde. Sie entsteht, wenn man einen Tropfen Gold-Silberchloridlösung mit Ammonchlorid versetzt und eindunsten läßt, oder Goldchlorid mit Ammonchlorid versetzt und festes Chlorsilber hinzufügt. Es sind Krystalle, die der Rubidiumverbindung sehr stark ähneln, sie sind nur etwas größer und von mehr tafelförmigem Habitus. Im polarisierten Lichte zeigen sie starken Pleochroismus von grüngelb nach dunkelbraunrot.

¹ Vgl. J. E. Marsh und V. Cl. Rhymes (*J. Chem. Soc.*, 103 [1913], 782 und 783), zitiert nach Gmelin-Kraut-Friedheim's Handb., V, 2, 1476.

Die Kaliumverbindung konnte ich auf diese Weise nicht erhalten.

IV. Verwendung der neuen Verbindungen zum mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber, Rubidium und Cäsium.

a) Nachweis von Gold.

Versetzt man einen Tropfen Goldchlorid mit Rubidium- und Silberchlorid, so sieht man rings um die Chlorsilberkörner blutrote Nadeln und Prismen, dann Kreuze und Büschel von nebenstehenden Formen (Fig. 2) entstehen. So konnte ich

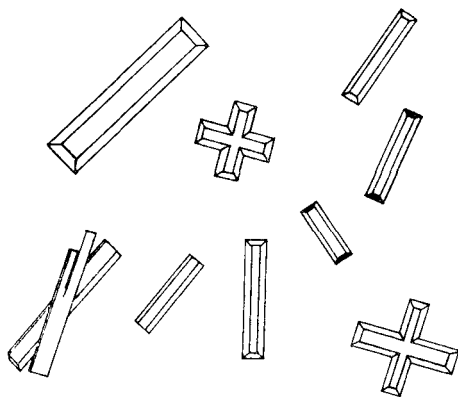


Fig. 2.

noch mit einer Flüssigkeitsmenge von 0.1 mm^3 0.1 prozentiger Goldlösung, die mit Rubidiumchlorid versetzt war, mit einer Spur Chlorsilber eine Reaktion erhalten, was wohl als Grenze anzusehen ist. Die Goldkonzentration soll hierbei nicht kleiner als 1:1000 sein. Statt des Chlorsilbers kann man auch eine 0.1prozentige Silbernitratlösung verwenden.

Einfluß einiger fremder Stoffe. Freie Salzsäure und Salpetersäure beeinträchtigen die Reaktion nicht. Man ist dadurch in den Stand gesetzt, Gold in königswasserhaltiger Lösung nachzuweisen. Kupfer und Blei beeinträchtigen die Reaktion auch nicht, wenigstens konnte keine Abnahme der Empfindlichkeit beobachtet werden. Es war z. B. möglich, einen Teil Gold neben 50 Teilen Kupfer nachzuweisen. Noch sei erwähnt, daß bei Gegenwart von Blei die Kristalle kleiner

ausfallen. Quecksilberoxydsalze beeinträchtigen die Empfindlichkeit, ebenso Wismutsalze. Bei Gegenwart der ersteren entstehen anfänglich kleinere Krystalle, die dem Habitus nach denen der Cäsiumverbindung ähnlich sehen; bei Gegenwart von Wismut beobachtete ich die Entstehung sechsseitiger Tafeln.

b) Nachweis von Silber.

Liegt Chlorsilber in fester Form vor, so führe man die Reaktion wie bei Gold angegeben aus, sonst versetze man eine schwachsaure Goldchloridlösung mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und füge Rubidiumchlorid in fester Form hinzu. Entsteht der Niederschlag nicht gleich, so läßt man die Flüssigkeit eindunsten. Um die Empfindlichkeit zu prüfen, mußte ich zuvor reines Gold darstellen, das die Reaktion nicht gab. Käufliches Feingold enthielt stets soviel Silber, daß sie eintrat.

Als Ausgangsmaterial verwendete ich das schwammige Gold der Analysenrückstände, das zweimal je eine Stunde mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen¹ und in Königswasser gelöst wurde; die Lösung wurde hierauf eingedampft und mit Wasser verdünnt. Hierbei entstand eine äußerst feine Trübung (von Chlorsilber herrührend), die abzentrifugiert wurde. Das so gewonnene Goldchlorid konnte für diese Prüfung verwendet werden, denn es gab (wiederholtemale geprüft) die Silberreaktion nicht. 0.1 mm^3 0.1 prozentiger Goldlösung und 0.1 mm^3 0.01 prozentiger Silberlösung mit Rubidiumchlorid versetzt, gab nach einiger Zeit noch deutlich die charakteristischen Krystalle. Diese Mengen sind ungefähr die Grenzen. Es entspricht dies zirka $0.01 \gamma \text{ Ag}$.² Wesentlich größere Mengen Gold beeinträchtigen die Reaktion nicht. Neben 1000 Teilen Gold konnte ich noch einen Teil Silber nachweisen. Vermittels dieser Reaktion kann man in einer Gold-Silberlegierung, die auch größere Mengen Kupfer enthalten darf, beide Edelmetalle auf einfachste Weise durch bloßes Hinzufügen von Rubidiumchlorid gleichzeitig nebeneinander erkennen. Über den Einfluß fremder Stoffe gilt das beim Gold Gesagte.

¹ Vgl. Rose, Analyt. Chemie, II. Bd., 6. Aufl., p. 268 (1871).

² $1 \gamma = 0.001 \text{ mg} = 1 \text{ Mikrogramm}$.

c) Nachweis von Rubidium.

Der Nachweis gestaltet sich am besten so, daß man die zu untersuchende Lösung am Objektträger eindunsten läßt und dann mit einer Auflösung von Silberchlorid in stark salzsaurer Goldchloridlösung befeuchtet. Ich benutzte eine Lösung, die annähernd in bezug auf Gold zweiprozentig und in bezug auf Silber 0·5prozentig war. Die Empfindlichkeitsgrenze wurde erreicht mit zirka $0\cdot1\text{ mm}^3$ 0·1prozentiger Rubidiumchloridlösung und zirka $0\cdot05\text{ mm}^3$ Goldsilberchloridlösung. Also ist $0\cdot1\gamma$ Rubidium nachweisbar. Es ist wichtig, daß man nicht zu viel Goldsilberchloridlösung nimmt, da sonst die Reaktion ausbleiben kann.

Über den Einfluß fremder Stoffe gilt das beim Gold Gesagte. Größere Mengen von Kalium und Natrium sind nicht hinderlich. So konnte man neben 100 Teilen Kalium einerseits und neben 50 Teilen Natrium andererseits noch einen Teil Rubidium nachweisen. Cäsium beeinträchtigt die Reaktion insoferne, als zuerst der schwarze Niederschlag der Cäsiumverbindung entsteht und dann erst die Rubidiumverbindung sich bildet. Besonders achte man auf Ammon, welches nicht zugegen sein darf, da es, wie schon bemerkt, fast genau dieselbe Reaktion wie Rubidium gibt.

d) Nachweis von Gold, Silber und Cäsium mittels der Cäsiumverbindung.

Versetzt man Goldchlorid mit Cäsiumchlorid, so entsteht eine Krystallisation von Cäsium-Goldchlorid. Fügt man dann Chlorsilber hinzu, so bilden sich rings um dasselbe schwarze kleine Punkte. Deutliche Krystalle kann man hier kaum erkennen. Es war daher nicht möglich, auf diese Art eine gute Reaktion auf Gold und Silber zu gründen. Eine etwas schönere Reaktion erhält man, wenn man neben einen eingedunsteten Tropfen von Cäsiumchlorid einen Tropfen Gold-Silberchloridlösung setzt und die Lösung langsam zum Cäsiumchlorid treten läßt. Aber auch dann entstehen nur winzig kleine Krystalle von vornehmlich würfelförmigem Habitus. Man wird sich daher wohl immer der in jeder Hinsicht überlegenen Rubidium-

verbindung bedienen. Um Cäsium nachzuweisen, dunstet man den zu untersuchenden Tropfen am Objektträger ein und setzt daneben einen Tropfen Gold-Silberlösung. An der Berührungsstelle treten die schwarzen, kleinen, würfelförmigen Krystalle auf. Mitunter können es aber auch vierseitige und sechsseitige Sterne werden (Fig. 3).¹

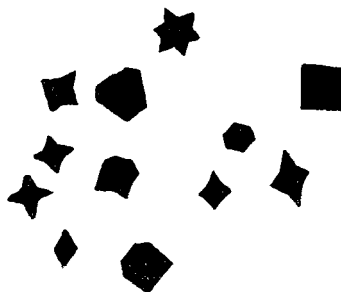


Fig. 3.

Diese scheinbar sechsseitigen Sterne bestehen in Wirklichkeit aus drei räumlich aufeinander senkrecht stehenden kleinen Prismen.

Ich konnte noch 0.1γ Cäsium nachweisen. Bezüglich des Einflusses fremder Stoffe gilt im allgemeinen das beim Rubidium Gesagte. Es war z. B. 1 Teil Cäsium einerseits neben 200 Teilen Kalium und andererseits neben 50 Teilen Natrium erkennbar. Um eine Verwechslung mit anderen Krystallfällungen zu vermeiden, kann man das eingangs erwähnte Verhalten zu Wasser benützen, welches Verhalten sehr charakteristisch ist.

e) Nachweis von Rubidium und Cäsium nebeneinander.

Schlußbemerkung.

Der Nachweis von Rubidium und Cäsium nebeneinander gestaltet sich sehr schön, wenn die Rubidiummenge größer ist als die Cäsiummenge. Man sieht dann die schwarzen, kleinen, würfelförmigen Gebilde der Cäsiumverbindung und die blutroten Krystalle der Rubidiumverbindung nebeneinander.

¹ Die Reaktion gelingt unter anderem leicht mit 1 mg Pollux, das man gepulvert, mittels Soda am Platindraht aufgeschlossen und mit Salzsäure übersättigt hat.

Um beide Elemente nachzuweisen, verfähre man, wie beim Cäsiumnachweis angeführt. Man dunstet die zu untersuchende Flüssigkeit auf dem Objektträger ein, setzt einen Tropfen Gold-Silberchloridlösung nebenhin und läßt diffundieren; die Krystalle der Cäsiumverbindung entstehen sofort und bald darauf erscheint die Rubidiumverbindung. Auf diese Weise konnte ich noch einen Teil Cäsium neben 100 Teilen Rubidium nachweisen. Ich bemerke jedoch, daß ich auch mit einem älteren Rubidiumpräparat einer renommierten Firma einen sehr feinen, staubförmigen Niederschlag erhielt. Die charakteristischen Formen waren allerdings nicht zu sehen, aber es ist sehr wahrscheinlich, daß dies die Cäsiumreaktion war. Ist mehr Cäsium als Rubidium vorhanden, so sorge man dafür, daß genügend Gold-Silberchlorid, besonders das letztere, vorhanden sei, damit sich zuerst die Cäsiumverbindung vollständig bilden kann, nötigenfalls setzt man etwas Chlorsilber in fester Form hinzu. So konnte ich noch einen Teil Rubidium neben 10 Teilen Cäsium nachweisen.

Später fand ich, daß sich die Rubidiumreaktion bei Gegenwart von Cäsiumchlorid durch Zusatz von Kaliumchlorid bedeutend empfindlicher gestalten läßt. Man verfähre hierzu wie zuletzt angegeben.

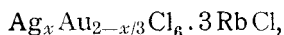
Die beschriebene neue mikrochemische Reaktion steht den bekannten Fällungsreaktionen keinesfalls nach. In mancher Hinsicht ist sie ihnen sogar überlegen. Die beiden Tatsachen, daß einerseits Silber und Gold und andererseits Rubidium und Cäsium einwandfrei durch ein einziges Reagens gleichzeitig nebeneinander nachgewiesen werden können, sind wohl bemerkenswert.

Was die Empfindlichkeit anbelangt, so übertreffen die neuen Reaktionen die bestehenden, und zwar die Goldreaktion als Thallochloroaurat¹ um zirka das 60fache, die mittels Zinnchlorür um das 20fache und die Silberreaktion als Silberchlorid und Silberchromat um das 10fache. Die Empfindlichkeit auf Cäsium ist etwa die der üblichen Reaktionen, beim Rubidium ist sie beim neuen Verfahren größer.

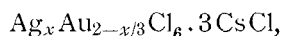
¹ Vgl. z. B. F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, Wiesbaden 1911.

Zusammenfassung.

Beim Zusammenbringen von Rubidium- oder Cäsiumchlorid mit einer Goldsilberlösung entstehen charakteristische krystallinische Ausscheidungen; das Rubidium-Silber-Goldchlorid bildet blutrote Prismen und Täfelchen, die Cäsiumverbindung kleine, undurchsichtige Würfel und Sterne. Die Zusammensetzung der Verbindungen entspricht den Formeln:



beziehungsweise



wobei Gold und Silber als vikarierende Bestandteile erscheinen.

Dabei fand ich auf 3 Atome Rubidium 0·81 bis 1·04 Atome Silber und 1·5 bis 1·4 Atome Gold, ferner auf 3 Atome Cäsium 0·4 bis 1·18 Atome Silber und 1·82 bis 1·64 Atome Gold.

Die Krystalle können zum mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber, Rubidium und Cäsium verwendet werden, und zwar ergaben sich die kleinsten erkennbaren Mengen zu beziehungsweise 0·1, 0·01, 0·1 und 0·1 Mikrogramm.