

Bemerkungen zur Arbeit
des Herrn Dr. Erich Bayer
„Über eine neue Rubidium (Cäsium)-Silber-
Gold-Verbindung und ihre Verwendung zum
mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber,
Rubidium und Cäsium“

Von

Friedrich Emich

Korr. M. Akad. Wiss.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Technischen
Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1920)

In einer vorläufigen Mitteilung¹ ist schon bemerkt worden, daß der Gegenstand, mit dem sich Herr E. Bayer beschäftigt hat, zu einer Reihe von Fragen anregt. Ich habe dabei in erster Linie an die Analogie der neuen Verbindungen mit den Tripelnitriten und an andere Tripelchloride gedacht. Unterdessen hat die Bayer'sche Arbeit als bemerkenswertestes Resultat die Tatsache ergeben, daß Silber und (dreiwertiges) Gold im Rubidium(Cäsium)-Gold-Silber-Chlorid als **vika-**
rierende Bestandteile auftreten können. Hierzu sollen in den vorliegenden Zeilen einige Bemerkungen gemacht werden, und zwar sind dieselben im ersten Teil mehr allgemeiner, im zweiten mehr spezieller Art. Mit Rücksicht auf den großen

¹ Anzeiger der Akad. d. W. Wien, math.-naturw. Kl., 1918, Nr. 22. Monatsh. f. Chemie, 39, 775 (1918).

Umfang des Gebietes, das dabei in Frage kommt, wird man entschuldigen, daß die eingestreuten historischen Notizen keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben.

I.

1. Die eben erwähnte Tatsache, daß Silber mit dreiwertigem Gold vikarieren könne, legt den Gedanken nahe, daß solche Vertretungen öfter möglich sein dürften, als in der Regel angenommen wird. Bisher hat man den vikarierenden Bestandteilen in der Mineralogie mehr Bedeutung beigelegt als in der Chemie, wo das Studium der nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzten Verbindungen im allgemeinen bevorzugt wird. Man soll dabei aber nicht vergessen, daß hervorragend reine Stoffe nur sehr selten gewonnen werden, indem der Forscher bei der Darstellung neuer Stoffe oft recht genügsam sein muß und dieselben als analysenrein anerkennt, wenn sie einige Zehntelprozente, ja mitunter vielleicht einige Prozente an Verunreinigungen enthalten.¹

Vermutlich handelt es sich bei den isomorphen Beimengungen um eine recht häufige Erscheinung, um eine Erscheinung, die nicht bloß bestimmten Elementgruppen (vgl. Absatz 6) zugesprochen werden muß, sondern die bei zwei (mehr oder weniger verwandten) Elementen oder Radikalen je nach Umständen einmal auftreten, einmal ganz (oder richtiger fast ganz) ausbleiben kann. Wie sehr in dieser Hinsicht verschiedene Einflüsse maßgebend sind, geht aus einer Regel hervor, die Kopp aufgestellt hat.² Danach können gewisse Elemente (z. B. Kalium und Natrium), die sich in vielen Fällen nicht isomorph ersetzen, dies tun, wenn sie in hochzusammengesetzte Verbindungen (z. B. Alaune) eintreten. Ebenso begünstigt der Eintritt der gleichen Gruppe, z. B. Wasser oder Ammoniak, den Grad des Isomorphismus.³ Dies

¹ Beispielsweise enthalten Silberacetat und -propionat 64·6%, beziehungsweise 59·6% Metall. Eine Mischung von Acetat mit 2% Propionat enthält 64·5%, wird also auf Grund der Analyse als reines Acetat betrachtet.

² Arzruni, Physikal. Chemie der Krystalle (1893), p. 118, 119.

³ Scagliarini und Marangoni, Ch. Zentralbl., 1915, I, 975.

erscheint namentlich im Zusammenhang mit der bekannten Erfahrung verständlich, daß isomorphe Mischungen sich bei Verbindungen von annähernd gleichem Molekularvolumen unter sonst gleichen Bedingungen leichter einstellen. Dementsprechend wird man dem Isomorphismus um so eher begegnen, mit je schwereren Komplexen zwei gegebene Elemente verbunden sind.

2. Von diesen Gesichtspunkten aus erscheint die Abneigung der Natur gegen chemisch reine Stoffe begreiflich. So kann man sich namentlich die allgemein bekannte Erscheinung des »Mitreißens« bei Niederschlägen in ungezwungener Weise »erklären«. Um bei dem bekanntesten Beispiel zu bleiben: Man hat beim Bariumsulfat versucht, das Mitreißen der Chloride durch die Annahme von Verbindungen, wie $(\text{Ba Cl})_2\text{SO}_4$, zu erklären, die niemals im annähernd reinen Zustand erhalten worden sind.¹ Es ist wohl einfacher, sich vorzustellen, daß Bariumsulfat und -chlorid Mischkrystalle geben, bei denen Cl_2 vikarierend für SO_4 eintritt. Dieser Vorstellung wird neben anderen Annahmen von Hulett und Duschak² Raum gegeben, ferner kommt ihr die Ansicht Richards' nahe, der von einer »Okklusion«, beziehungsweise festen Lösung des Chlorbariums im Sulfat spricht.³

3. In seiner »Theoretischen Chemie« macht Nernst die Annahme,⁴ daß jeder feste Stoff in jedem anderen festen Stoff eine gewisse, oft allerdings unmeßbar kleine Löslichkeit besitze. Diese Löslichkeit, die in einer der Lösungstension ähnlichen Ursache begründet sein kann, ist selbst wieder die Ursache dafür, daß wir zumal bei der Trennung verwandter Grundstoffe voneinander einem Widerstand begegnen; man kann je nach seiner Größe etwa drei Gruppen von Elementen unterscheiden:

¹ Karaoglanow, Z. f. analyt. Chemie, 56, 417 (1917).

² Hulett und Duschak, Z. f. anorg. Chemie, 40, 196 (1904); siehe besonders p. 212, 213 und 217.

³ Th. W. Richards, Z. f. anorgan. Chemie, 23, 383 (1900).

⁴ 7. Aufl., p. 178.

a) Isotope Elemente, deren Trennung bisher auf dem Wege der Fällung und des Umkrystallisierens (was grundsätzlich auf dasselbe hinausläuft) überhaupt nicht möglich ist;

b) isomorphe Elemente, deren Trennung im allgemeinen nur unvollkommen gelingt, und zwar um so unvollkommener, je kleinere Unterschiede in der Löslichkeit und der Krystallgestalt der Stoffe bestehen, und

c) leicht trennbare Elemente, über die in diesem Zusammenhang weiter nichts zu sagen ist.

Betont sei nur, daß die Bezeichnung »isomorphe Elemente« im Sinne des oben Gesagten keine strenge sein kann; überhaupt muß es dahingestellt bleiben, inwieweit die erwähnte Einteilung mehr quantitativ als qualitativ gilt.

4. Vielleicht gelangt man zu einer allgemeineren Auffassung, wenn man annimmt, daß bei der Vereinigung der Stoffe zwei Ursachen in Betracht kommen, deren Wirkungen in gewissem Sinne einander entgegenstehen; diese Ursachen sind:

a) Die Affinität im engeren Sinne, d. h. die auf z. B. Elektronenwirkung, harmonische Schwingungen usw. gegründete Anziehung der Atome, beziehungsweise Moleküle. In den Verbindungen, die so zustande kommen, wird der nach der Entropieregel wahrscheinlichste Zustand eintreten, wenn die Vereinigung nach unveränderlichen (stöchiometrischen) Verhältnissen stattfindet. Dem gegenüber trachten

b) die Kohäsionskräfte im Sinne der Entropieregel einen Ausgleich so herbeizuführen, daß sich eine möglichst vollständige gegenseitige Durchdringung der Materie ohne Rücksicht auf Atom- und Molekulargewichte einstellt. So kommen also die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen zustande (für welche Verbindungen kürzlich Tamman¹ das ideale Ziel in einer Reihe von Fällen erreicht hat: jedem Atom den Platz im Krystall anzuweisen).

¹ Z. f. anorgan. Chemie, 107, p. 1 (1919).

Im allgemeinen werden sich beide Einflüsse geltend machen, bei den chemischen Verbindungen waltet selbstverständlich der Einfluß *a)* vor, bei den isomorphen und isotopen Mischungen der Einfluß *b)*. Zwischen diesen Grenzfällen, die man praktisch meist gut auseinanderhalten kann, weil die fraglichen Ursachen in der Regel von ganz verschiedener Größenordnung sind, gibt es auch Übergangsfälle, wie sie z. B. in den neuen Rubidium-Gold-Silber-Verbindungen¹ vorliegen. Ähnliches gilt für viele andere Verbindungen, von denen noch unten teilweise die Rede sein wird.

Natürlich würde die strenge Annahme der angeführten Gesichtspunkte sagen, daß die Gesetze der konstanten und der multiplen Proportionen (ähnlich wie die Gasgesetze) nicht absolut streng, sondern nur näherungsweise gelten.

Der hier in Rede stehende Fragenkomplex ist bekanntlich schon mehrfach behandelt worden, worauf an dieser Stelle summarisch verwiesen sei. Wir erinnern zunächst an die homo- und heteropolaren Elemente und Verbindungen Abegg's,² ferner an eine Abhandlung Groth's,³ in der auf Unterschiede zwischen Atom- und Molekularverbindungen hingewiesen wird, und zum Schlusse namentlich an die einschlägigen Arbeiten Kremann's und seiner Schüler.⁴

5. Die gewöhnlichen Fälle bei den isomorphen Mischungen bestehen bekanntlich darin, daß zwischen zwei bekannten Stoffen entweder vollkommene Mischbarkeit beobachtet wird oder daß eine Mischungslücke vorliegt, so daß die eine Substanz maximal nur eine begrenzte Menge der anderen aufnehmen kann. Im Falle unserer Rubidiumverbindung liegt die Sache umgekehrt: die Grenzverbindungen $\text{Rb Cl} \cdot 2 \text{ Ag Cl}$ und

¹ Wenn hier und in Hinkunft von der Rubidiumverbindung die Rede ist, so meinen wir damit in der Regel auch die Cäsiumverbindung.

² Z. f. anorgan. Chemie, 39, 330 (1904); daselbst, 50, 309 (1906).

³ Die Naturwissenschaften, 7, 648 (1919).

⁴ Lieben-Festschrift, p. 386 (1906). Monatsh. f. Chemie, 38, 405 (1917); daselbst, 40, 205 (1919).

3 Rb Cl.2 Au Cl₃ sind derzeit nicht bekannt,¹ wohl aber entstehen stabile Salze, wenn in jenen Grenzverbindungen ein Teil des Silbers (beziehungsweise Goldes) durch Gold (beziehungsweise Silber) ersetzt wird. Der Eintritt eines dritten Bestandteiles erhöht also die Stabilität des Moleküls, beziehungsweise bringt sie erst zustande. Ein Grenzfall wäre, daß drei Komponenten *A*, *B* und *C* überhaupt keine binären Verbindungen, sondern nur ternäre geben; wir verdanken die Auffindung eines solchen Grenzfalles einer Arbeit von R. Kremann und H. Rodemund,² welche zeigten, daß beim Zusammenbringen von Natrium-, Calcium-, Nitrat- und Thiosulfationen zwar ein Tripelsalz (wahrscheinlich $\text{Ca Na}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{NO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$) entsteht, daß aber Doppelsalze nicht existenzfähig sind. In der Chemie der Metalle wären die Systeme Gold—Kupfer—Thallium und Gold—Kupfer—Wismut im gedachten Sinne zu untersuchen.³

II.

6. Ob Gold und Silber in ähnlichen Verbindungen schon als vikarierende Bestandteile aufgefunden worden sind, ist mir nicht bekannt. Arzruni⁴ gibt in der fünften Reihe die isomorphen Elemente Cu, Hg, Pb, Ag, Au an, hebt aber ausdrücklich hervor, daß die bekannten Beispiele, nämlich die Verbindungen von der Art der Amalgame (neben anderen, die hier übergangen werden können), nicht zahlreich genug seien und daß die ganze Reihe als eine provisorische zu betrachten sei. Danach dürfte die Auffindung eines sicheren Falles, bei dem Gold und Silber vikarieren, eine Lücke ausfüllen.

¹ Über die Verbindungen 2 Rb Cl. Ag Cl und 2 Cs Cl. Ag Cl vgl. die Dissertation »J. Vermande, Microchemische reacties der metalen met rubidium en caesiumchloride« (Amsterdam), auf welche mich Herr Prof. Dr. Schoorl freundlichst aufmerksam machte.

² Z. f. anorgan. Chemie, 86, 373 (1914). Monatsh. f. Chemie, 35, 1061 (1914).

³ Vgl. Tammann, Z. f. anorgan. Chemie, 49, 117 (1906).

⁴ Physikalische Chemie der Krystalle (1893), p. 105.

Weiters erscheint es bemerkenswert, daß die Schwankungen in der Zusammensetzung, die durch das Vikarieren von Gold und Silber zustande kommen, bei der Cäsiumverbindung entschieden größer sind als beim Rubidiumsals. Ein Blick auf die Tabellen der Bayer'schen Arbeit läßt dies sofort erkennen. Wenn wir nur die Grenzzahlen herausheben, so ergibt sich folgendes:

	Grenzzahlen für Chlor	
	im Chlorsilber	im Chlorgold
Rb-Verbindung	4·01—3·21 %	16·3—16·8 %
Cs-Verbindung	3·58—1·28	14·7—17·4

Dabei muß indes bemerkt werden, daß besondere Versuche zur Feststellung dieser Grenzzahlen nicht ausgeführt worden sind; vielleicht liegen sie um ein geringes weiter auseinander. Da indes die Versuchsbedingungen ziemlich weitgehend verändert worden sind, ist anzunehmen, daß wir den Grenzzahlen doch mindestens nahe gekommen sind, wenn wir sie auch vielleicht nicht erreicht haben.

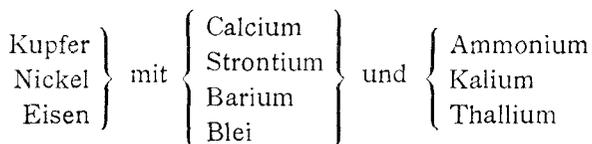
Im Sinne der oben erwähnten Kopp'schen Regel ist es verständlich, daß dem schwereren Cäsium der größere Einfluß zukommt.

7. Die Analogie unserer neuen Verbindungen mit dem längst bekannten Kaliumkupferbleinitrit ist schon in der vorläufigen Mitteilung¹ hervorgehoben worden. Man wird jetzt zur Frage gedrängt, ob in diesem letztgenannten Salz etwa dem Blei und dem Kupfer eine ähnliche bevorzugte Stellung im Molekül zukomme wie dem Gold und dem Silber in unserer Verbindung, d. h. ob jene zwei Metalle vielleicht auch vikarierend auftreten können. Die Analyse van Lessen's² bietet in dieser Hinsicht keine Anhaltspunkte, denn seine Zahlen stimmen gut auf die Formel $K_2CuPb(NO_2)_6$; es wäre aber sicher wünschenswert, das Salz unter möglichst weitgehend

¹ L. c.

² Gmelin-Kraut-Friedheim, V, 1, 1324

veränderten Bedingungen darzustellen und neuerdings zu analysieren. Eine ausführliche Arbeit über die Tripelnitrite rührt von Przibylla her.¹ Er untersuchte eine Reihe von Kombinationen der Metalle



und fand in rund zwei Dritteln der analysierten Fälle die Salze nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt. Przibylla faßt daher die Verbindungen als isomorphe Mischungen der drei Bestandteile [z. B. $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$ und KNO_2] auf, bei welchen Mischungen allerdings die Tendenz besteht, »nach einer bestimmten Formel zu konvergieren«. Dabei neigen, wie ich mich beim Durchrechnen der Przibyllaschen Analysen überzeugte, die beiden zweiwertigen Metalle mehr zum Vikarieren untereinander als gegenüber dem einwertigen. So ausgesprochen klar wie beim Gold—Silber—Rubidiumsalz liegen aber die Verhältnisse bei den Tripelnitriten nicht. Ähnliche Ergebnisse wie aus Przibylla's Arbeiten folgen auch aus den Untersuchungen von Walter Craven Ball,² denn, wenn dieser Forscher auch Formeln rechnet, so sind sie doch, wie z. B. die Formel $5\text{Bi}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{CsNO}_2 \cdot 6\text{NaNO}_2$ sehr unwahrscheinlich. Es bleibt noch übrig, auf die Arbeiten von Tourneux³ und auf einige bekanntere Fälle, wie den Wassergehalt der Zeolithe und den des Magnesium-Platincyanürs,⁴ zu verweisen.

Wenn wir danach, um mit Bruni zu sprechen,⁵ darauf angewiesen sind, »eine Art von Mitteldingen zwischen Verbindungen und Lösungen« anzunehmen, so braucht doch wohl nicht betont zu werden, daß durch das Gesagte die

¹ Z. f. anorgan. Chemie, 15, 419 (1897); 18, 448 (1898).

² Chem. Zentralbl., 1910, I, 765; 1905, I, 1696.

³ Chem. Zentralbl., 1919, III, 974.

⁴ H. Baron Buxhoevden und G. Tammann, Z. f. anorgan. Chemie, 15, 319 (1897).

⁵ G. Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus (Leipzig 1908), p. 31.

Existenz derjenigen Doppelsalze, die nach stöchiometrischen Verhältnissen aufgebaut sind, nicht gefährdet erscheint. Bei ihnen hat eben im Sinne des oben unter 4 Erwähnten die Affinität mehr Einfluß als die Kohäsion. Man wird in vielen solchen Fällen sogar einen »Grund« angeben können, z. B. ist er im Alaun in der Affinität zwischen dem Kalium- und dem Aluminiumatom zu suchen. Jedenfalls dürften die Doppelsalze das geeignetste Material sein, um die hier vertretenen Ansichten noch weiter auf ihre Zweckmäßigkeit zu prüfen.

8. Die Frage, ob das Cäsium teilweise in die Rubidiumverbindung eintreten kann und umgekehrt, ist nicht speziell untersucht worden; aber da man nach Bayer einen Gewichtsteil Cäsium noch neben hundert Teilen Rubidium nachweisen kann und ebenso einen Teil Rubidium neben zehn Teilen Cäsium, so besteht mindestens eine sehr große Mischungslücke, falls Isomorphismus überhaupt vorhanden ist. Nach der schon öfter herangezogenen Kopp'schen Regel wäre bei den sonst so hervorragend isomorphen Elementen Cäsium und Rubidium namentlich in Verbindung mit dem schweren Gold-Silber-Chlor-Komplex wohl das Gegenteil zu erwarten gewesen. Wir dürfen aber nicht vergessen, daß die genannten Alkalimetalle auch auf dem Wege der Alaune, der Chloroplatinate usw. »trennbar« sind.

9. Endlich sei noch bemerkt, daß ich die in der vorläufigen Mitteilung¹ gemachte Angabe, daß das Rubidium durch Kalium ersetzt werden könne, so aufgefaßt haben möchte, daß dieses wohl in kleiner Menge als vikarierender Bestandteil in die Rubidiumverbindung eintreten kann, daß dem Kalium aber für sich allein die Fähigkeit abgeht (wenigstens unter den bisher durchgeprüften Bedingungen), eine ähnliche Verbindung wie Rubidium und Cäsium zu geben. Wir haben uns in dieser Hinsicht in verschiedener Richtung bemüht, z. B. wurden nichtwässrige Lösungen, hoher Druck sowie die

¹ L. c.

verschiedensten Zusätze angewandt, ohne auch nur eine Andeutung dafür gewinnen zu können, daß die entsprechende Kaliumverbindung existiert.¹ Natürlich wird dadurch der Wert der Reaktion für den Rubidium- und Cäsiumnachweis beträchtlich erhöht.

Wenn man, wie schon angedeutet, die Rubidiumverbindung aus stark kaliumhaltiger Lösung in bekannter Weise ausfällt, so sind die Krystalle nach dem Waschen mit rubidiumchloridhaltiger verdünnter Salzsäure kaliumhaltig. Die Prüfung geschah spektroskopisch und es zeigte sich, daß das Präparat auch nach dem ersten Umkrystallisieren aus dem genannten Lösungsmittel noch Kalium enthielt. Vergleichende Versuche mit Mischungen von Chlorkalium und Chlornrubidium ließen in der ersten Fällung auf einen Gehalt von rund 2% Kaliumsalz schließen.²

10. Es ist möglich, daß das neue, zum Nachweis von Rubidium und Cäsium benutzte Reagens noch weiterer Anwendungen fähig sein wird. Von zahlreichen organischen Basen, die ich mittels »Goldsilberchlorid« prüfte, gab nur (salzsaures) Methylamin eine hübsche Reaktion, die sich der von Bayer beobachteten Ammonsalzreaktion anschließt.

Über die anderen Halogene sei bemerkt, daß analoge Bromtripelsalze zu bestehen scheinen; bei den Jodiden ist die Frage noch unentschieden. Ebenso werden Versuche darüber anzustellen sein, inwieweit Gold und Silber durch andere Elemente ersetzt werden können.

¹ Ich kann jetzt nicht mehr feststellen, durch welchen ungünstigen Zufall die gedachte Täuschung zustande gekommen ist. Als teilweiser Entschuldigungsgrund mögen die mißlichen Arbeitsverhältnisse des Winters 1918/19 (monatelang keine Heizung und kein Gas) gelten.

² Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn Julius Gmachl-Pammer unterstützt worden.
