

Untersuchungen über die Rubidium-(Cäsium-) Silber-Gold-Halogenide

Von
Josef Vogel

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1925)

I. Einleitung, Historisches.

1. Die Tripelhalogenverbindungen von Cäsium (Rubidium), Gold und Silber wurden von Prof. Emich¹ zuerst beobachtet und zu mikrochemischen Reaktionen empfohlen. Auf seine Veranlassung studierte Erich Bayer² diese Verbindungen näher und fand bei der Analyse des Rubidiumsalses das Atomverhältnis $\text{Ag} : \text{Au} : \text{Rb} = 1.96 : 3 : 6, 0$, woraus er zunächst auf die Formel $\text{Rb}_6\text{Ag}_2\text{Au}_3\text{Cl}_{17}$ schloß. Bei der Untersuchung der Cs-Verbindung erhielt er stark schwankende Resultate, nämlich von 5.55% Ag und 31.10% Au bis zu 10.80% Ag und 27.50% Au. Bei wiederholtem Umkrystallisieren eines Präparates aus CsCl-hältiger Salzsäure stellte er eine Abnahme des Silber- und eine Zunahme des Goldgehaltes fest. Aus Analogiegründen nahm nun Bayer dasselbe von der Rubidiumverbindung an, obwohl er schon eine befriedigende Formel gefunden hatte. Er untersuchte neuerdings frisch hergestellte Präparate dieser Verbindungen. Bei diesen Versuchen entfernte er die Mutterlauge, da er nur das Verhältnis $\text{Ag} : \text{Au}$ feststellen wollte, anscheinend sehr mangelhaft und fand noch extremere Zahlen: von 3.90% Ag und 32.20% Au bis zu 10.80% Ag und 31.70% Au. Deshalb widerrief Bayer im weiteren Verlauf der Arbeit die frühere Formel $\text{Rb}_6\text{Ag}_2\text{Au}_3\text{Cl}_{17}$, nahm an, das Ag und Au vikarieren und gab der Verbindung die Formel $\text{Cs}(\text{Rb})_3\text{Ag}_x\text{Au}_{2-x}\text{Cl}_9$. Als Stütze für seine Ansicht führt er auch die Existenz der Jodverbindung RbAg_2J_3 an.

Später hat Horace L. Wells diese Tripelhalogenide untersucht und für das Cäsiumsals konstante Zusammensetzung gefunden. In einer ausführlichen Besprechung der Bayer'schen³ Arbeit stellt Wells fest, daß die erste Formel Bayers für das Rubidiumsals genau mit der von ihm für ein $\text{NH}_4\text{-Ag-Au-Clorid}$ ⁴ aufgestellten übereinstimmt. Auch beschreibt er ein Tripelhalogenid $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ ⁵ und bezeichnet es als unzweifelhaft von konstanter Zusammensetzung.

Wells führt viele Analysen Bayers an und bemerkt, daß sie mit der Vikarierungsformel schlecht übereinstimmen. Als »vernünftigste« Erklärung für Bayers schwankende Resultate nimmt Wells an, daß Bayer Gemische analysiert habe. Die Hauptverunreinigung soll das gleichfalls erst von Wells aufgedundene Doppelsals $\text{Cs}_5\text{Au}_3\text{Cl}_{14}$ ⁶ sein, da es in Salzsäure schwer löslich sei. Nun berechnet Wells viele Gemische zwischen $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ und $\text{Cs}_5\text{Au}_3\text{Cl}_{14}$, die mit Bayers Analysen zwar mehr oder weniger übereinstimmen, jedoch noch immer weniger Cäsium und mehr Gold aufweisen als die herangezogenen Gemenge. Dies mußte überraschen, da die Mutterlauge ziemliche Mengen von Cäsiumchlorid enthielt. Wells nimmt deshalb

¹ Akad. Anz., 22, 1918. Monatshefte f. Chemie, 39, 775, 1918.

² Monatshefte f. Chemie, 41, 223, 1920.

³ Am. J. Sc., IV, 476, 1922.

⁴ » » » III, 257, 1922. Vgl. auch Poillard, Transactions of the Chem. Soc. London, 117, 99 (1920).

⁵ Am. J. Sc., III, 315, 1922.

⁶ » » » III, 414, 1922.

noch einen dritten Bestandteil als Verunreinigung der Bayer'schen Präparate an, nämlich das gelbe Doppelsalz CsAuCl_4 , das aus dem roten Salz $\text{Cs}_5\text{Au}_7\text{Cl}_{14}$ durch Einwirkung von Wasser entstehe, wobei Cäsiumchlorid in Lösung gehe. Im Anschluß daran berechnet Wells die Zusammensetzung von Gemengen aller drei Salze und erhält nun Zahlen, die mit den Bayer'schen annähernd übereinstimmen.

Bayer und Wells haben die Tripelchloride auch unter dem Mikroskop untersucht. Die dabei sichtbaren Farbabstufungen der Krystalle legen beide Autoren zugunsten ihrer Ansichten aus: Bayer schließt auf Krystalle verschiedenen Goldgehalts, Wells auf Verunreinigungen.

Wells berührt auch die Arbeit Suschnigs,¹ der die analogen Bromverbindungen untersucht und Bayers Angaben auf dieselben übertragen hatte. Auch hier seien Verunreinigungen die Fehlerquellen.

Immerhin erscheinen die Annahmen Wells' nicht gerade einfach und man kann von vornherein schwer sagen, ob seine Erklärungen gegenüber dem reichen Zahlenmaterial Bayers beweisend sind. Deshalb, und weil die Frage, ob Silber und Gold sich gegenseitig ersetzen können, von weittragender Bedeutung ist, schien es notwendig, zur Klärung der Sache weitere Untersuchungen vorzunehmen und damit eine Entscheidung herbeizuführen.

II. Versuche.

2. Betrachtet man Gold und Silber als vikarierende Bestandteile, so müßten verschiedene Konzentrationsverhältnisse bei der Fällung des Tripelchlorids einen wesentlichen Einfluß auf dessen Zusammensetzung ausüben.

Es wurden Lösungen hergestellt, die einerseits Cäsiumchlorid, Salzsäure und Chlorsilber, andererseits Cäsiumchlorid, Salzsäure und Goldchlorid enthielten. Gold und Silber wurden in Form ihrer Chlorcäsiumdoppelsalze (CsAgCl_2 , CsAuCl_4) angewandt. Bei dieser Gelegenheit wurde unter andern festgestellt, daß die reinen Doppelsalze CsAgCl_2 und CsAuCl_4 miteinander keine Fällung von Tripelchlorid geben. Erst auf Zusatz von Cäsiumchlorid tritt dieselbe ein.

Mit den erwähnten Lösungen wurden nun Titrationsversuche unternommen. Dabei wurde einmal die Silber- zur Goldlösung, das andere Mal umgekehrt die Gold- zur Silberlösung fließen gelassen. Das Zufließenlassen erfolgte teils tropfenweise, teils in einem Guß. Bei tropfenweisem Zusatz sollte man wegen des im Anfang vorhandenen Überschusses der zu titrierenden Lösung annehmen, daß ein Tripelsalz ausfällt, das deren Metall im Überschuß enthält und daß deshalb weniger von der Titerflüssigkeit gebraucht wird.

Die Maßflüssigkeiten befanden sich in Glashalnbüretten, die mit einer 0.01 cm^3 -Teilung versehen waren. Die Fällungsgefäße waren aus Jenaer Hartglas gefertigt und so geformt, daß sie in eine Zentrifuge eingesetzt werden konnten.

Nach jedem Zusatz wurde der entstehende Niederschlag niederezentriert und dann mit dem Zufließenlassen fortgefahren. Es war sehr schön zu sehen, wie beim Zusatz jedes Tropfens ein äußerst feiner Niederschlag von braunblauer Farbe ausfiel. Beim Zentrifugieren setzte er sich so fest zu Boden, daß er sich durch Schütteln und Rühren nur schwer aufwirbeln ließ. Bei richtiger Beleuchtung, wozu sich am besten eine weit entfernte starke Lichtquelle eignete, war der Endpunkt der Titration sehr gut zu erkennen. Das Verfahren ist wahrscheinlich auch in anderen Fällen anwendbar.

¹ Monatshefte f. Chemie, 42, 399, 1921.

a) Titration der Ag-Lösung mit der Au-Lösung.

Im Fällungsgefäß befanden sich bei jedem Versuch 1·001 cm^3 der Ag-Lösung. Der Verbrauch an Au-Lösung war bei raschem und langsamem Zusatz ziemlich gleich. Die mit + bezeichneten Zahlen bedeuten tropfenweisen Zusatz. 1·001 cm^3 Ag-Lösung brauchten 0·974 +, 0·936, 0·948 +, 0·935, 0·957 cm^3 Au-Lösung. Das entspricht 0·00148, 0·00142, 0·00144, 0·00142, 0·00147 g Au für je 0·00347 g Ag, im Mittel 0·00143 g Au für 0·00347 g Ag, was annähernd einem Atomverhältnis Au : Ag = 1 : 4 gleichkommt.

b) Titration der Au-Lösung mit der Ag-Lösung.

Im Fällungsgefäß waren jedesmal 1·001 cm^3 der Au-Lösung. Sie brauchten 0·258 +, 0·277, 0·246 +, 0·256 cm^3 Ag-Lösung, was 0·000896, 0·000960, 0·000855, 0·000889 g Ag, im Mittel 0·000880 g Ag für 0·00152 g Au entspricht. Das Atomverhältnis ist hier annähernd Au : Ag = 1 : 1.

Aus diesen Resultaten müssen wir folgern, daß ein großer Unterschied in der Zusammensetzung des Niederschlages besteht, je nachdem, ob das Tripelsalz aus Lösungen mit Ag- oder mit Au-Überschuß ausgefällt worden ist; diese Ergebnisse würden zunächst für die Vikarierungshypothese sprechen. Die folgenden Versuche zeigen aber, daß diese Annahme nicht zulässig erscheint. Man muß vielmehr annehmen, daß der Niederschlag im Fall a) nicht einheitlich ist; wahrscheinlich enthält er eine größere Menge von Chlorsilber.

3. Analysen. Die von diesen Titrationen stammenden Niederschläge wurden gesammelt und Silber und Gold in ihnen gewichtsanalytisch bestimmt.

Von dem mit konzentrierter Salzsäure gewaschenen und bei 105° getrockneten Niederschlag wurden 3 bis 12 mg in einen aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas geblasenen Mikrobecher von 4 cm Höhe und 1·5 cm Weite eingewogen. Ein mit Asbest beschicktes Filterstäbchen wurde mitgewogen.¹ Dann wurde zirka 1 cm^3 frisch destilliertes Ammoniak (1 : 1) zugegeben und nach der in einigen Minuten erfolgten Zersetzung des Tripelchlorids, die man an der auftretenden Gelbfärbung erkannte, wurden noch zwei weizenkorngroße Krystalle Hydrazinsulfat eingetragen. Nach sechsstündigem Stehen und darauffolgendem viertelstündigem Erwärmen am Wasserbad war die Reduktion vollkommen. Der aus Gold und Silber bestehende Niederschlag wurde 5 bis 6mal mit heißem Wasser gewaschen, bei 105° eine halbe Stunde getrocknet und dann gewogen. Die Trennung des Ag vom Au erfolgte mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure, von der man 3 bis 4 Tropfen anwandte. Man erwärmte über der Sparflamme 3 bis 5 Minuten lang bis die Säure zu rauchen anfang. Hierauf wurde heiß abgesaugt und das zurückbleibende Goldschwammklümpchen 5 bis 6 Mal mit heißem Wasser gewaschen, endlich wieder getrocknet und gewogen. Das Silber ergab sich aus der Differenz.

Zur Prüfung des Analysenverfahrens auf seine Brauchbarkeit führte ich drei Probebestimmungen mit bekannter Einwage aus:

	I		II		III	
	Ag+Au	Au	Ag+Au	Au	Ag+Au	Au
Angew. mg	15·743	11·988	14·303	10·121	22·541	13·722
Gef. mg	15·720	11·935	14·306	9·992	22·550	13·760

¹ Emich, Mikrochem. Praktikum, p. 63 ff.

Späterhin wurden die Analysenpräparate nicht mehr auf dem Titrationsweg, sondern durch Zusammenbringen kalter, verdünnter Lösungen, die einerseits $\text{CsAgCl}_2 + \text{CsCl}$, andererseits $\text{CsAuCl}_4 + \text{CsCl}$ in konzentrierter Salzsäure gelöst enthalten, hergestellt. Dabei wurden, um das Vikarieren zu begünstigen, abwechselnd Überschüsse der einen oder anderen Lösung angewandt. Auch wurden zwei Präparate einer Umkrystallisation unterworfen und vor- und nachher analysiert. Und zwar wurde ein Präparat, das aus einer Lösung mit überschüssigem Ag erhalten worden war (I, 3), aus CsAuCl_4 -haltiger HCl umkrystallisiert und wieder analysiert (I, 4). Ebenso wurde ein mit Au-Überschuß erhaltenes Präparat (II, 5) aus CsAgCl_2 -haltiger HCl umkrystallisiert und analysiert (II, 6).

Analysenresultate.

I. Analysen von Tripelchloriden, die aus Lösungen mit Silberüberschuß ausgefällt wurden.

Einwage	Au	Summe	Summe	Au	Ag
1. 12·371 <i>mg</i>	2·971 <i>mg</i>	4·787 <i>mg</i>	38·70 ⁰ / ₁₀	24·02 ⁰ / ₁₀	14·68 ⁰ / ₁₀
4·596	1·103	1·791	38·95	24·00	14·95
2. 9·351	2·504	3·813	40·78	26·76	14·02
2·336	0·614	0·963	41·15	26·29	14·68
3. 7·755	2·065	3·137	39·65	26·63	13·04
5·018	1·332	1·982	39·50	26·55	12·96
4. 5·191	1·355	2·045	39·39	26·10	13·21
1·681	0·437	0·659	39·24	26·05	13·19

II. Analysen von Tripelsalzen, aus Lösungen mit Goldüberschuß ausgefällt.

Einwage	Summe	Au	Summe	Au	Ag
1. 14·164 <i>mg</i>	5·653 <i>mg</i>	3·817 <i>mg</i>	39·76 ⁰ / ₁₀	26·81 ⁰ / ₁₀	12·88 ⁰ / ₁₀
5·045	2·006	1·356	39·91	26·96	12·95
2. 12·180	4·841	3·031	39·74	24·89	14·85
6·966	2·782	1·736	39·92	24·92	15·00
3. 12·898	4·881	3·421	37·85	26·52	11·33
5·204	1·956	1·396	37·94	26·81	11·13
4. 6·078	2·396	1·584	39·43	26·06	13·36
3·418	1·352	0·887	39·55	25·96	13·56
5. 6·426	2·526	1·680	39·31	26·14	13·17
3·414	1·343	0·895	39·34	26·21	13·13
6. 6·520	2·576	1·716	39·51	26·32	13·19
2·535	1·001	0·664	39·40	26·19	13·30

Diese Analysenresultate sprechen für eine konstante Zusammensetzung des Salzes.

Die Verschiedenheit der Zahlen untereinander ist bei der leichten Zersetzlichkeit des Tripelchlorids nicht verwunderlich. Besonders spricht die Unveränderlichkeit des Salzes beim Umkrystallisieren für dessen unveränderliche Zusammensetzung.

Da die Präparate in allen Fällen aus kalten verdünnten Lösungen gefällt wurden, ist es ausgeschlossen, daß Verunreinigungen mit ausfallen konnten. Bei der Darstellung aus heiß gesättigten Lösungen durch Abkühlen fällt das unverbrauchte, in Lösung befindliche AgCl größtenteils als solches (oder als CsAgCl_2) aus. Das tritt besonders bei Mangel an CsCl ein, wobei das Au in Lösung bleibt. So können sehr hohe Prozentgehalte an Silber gefunden werden. Andererseits fällt, wenn genügend CsCl vorhanden ist, kein oder nur sehr wenig Silber, dafür aber fast alles Gold in Form verschiedener Doppelsalze aus. Die Resultate Bayers mit ihren enormen Unterschieden sind offenbar auf diese Verhältnisse zurückzuführen.

Die Präparate für die obigen Analysen wurden einer mikroskopischen Prüfung auf Homogenität unterworfen. Das Material erwies sich als feinkrystallin, schwarz, undurchsichtig und vollkommen gleichartig.

Die Mittelwerte aus sämtlichen Analysen ergeben 13.42% Ag , 26.05% Au . Unter der Voraussetzung, daß das Tripeichlorid nur aus CsCl , AgCl und AuCl_3 besteht, was als sicher anzunehmen ist, berechnen sich 33.21% Cs und 27.32% Cl . Diese Zahlen entsprechen einem Atomverhältnis von $\text{Ag} : \text{Au} : \text{Cs} : \text{Cl} = 1 : 1.06 : 2.01 : 6.19$, was gut auf die Formel $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ stimmt. Wenn man bedenkt, daß ja nur Au und in zweiter Linie Ag direkt bestimmt wurden, alles andere errechnet ist, machen die kleinen Differenzen zwischen dem gefundenen und dem berechneten Atomverhältnis nicht viel aus.

Wenn sich auch jetzt die konstante Zusammensetzung der Tripelsalze von $\text{Cs}(\text{Rb})\text{-AgAu}$ herausgestellt hat, so trifft doch in vielen Fällen das Gegenteil zu, wie z. B. Przibylla¹ für viele Tripelnitrite gezeigt hat. Das war auch einer der Gründe, weshalb die Untersuchung über die Tripelhaloide neu aufgenommen wurden. Übrigens hat auch Wells bei mehreren Tripelchloriden die Bildung von Mischkrystallen beobachtet.

4. Weitere Versuche. Um der Frage, ob sich Ag und Au etwa in anderen Verbindungen vertreten können, näherzukommen, machte ich noch weitere Versuche.

a) Am nächsten lag es, z. B. AgCl aus HCl bei Anwesenheit von Goldchlorid auskrystallisieren zu lassen. Aus naheliegenden Gründen arbeitete ich in zugeschmolzenen Glasröhren. 3 bis 4 *mg* AgCl , 2 *mg* AuCl_3 und 10 *cm*³ HCl wurden auf 105° erhitzt und langsam abkühlen gelassen. Das AgCl krystallisierte in 1 bis 1.5 *mm* langen, dem Ammonchlorid ähnlichen Aggregaten aus. Zur Prüfung wurde es in HCl gelöst und diese Lösung mit SnCl_2 versetzt; dabei trat nie eine Färbung durch fein verteiltes Au auf. Ein Zusatz von 0.01 *cm*³ einer 0.5%igen AuCl_3 -Lösung rief eine sehr deutliche Blaufärbung hervor. Jede Reaktion wurde mit 6 bis 8 *mg* krystallisiertem AgCl gemacht. Ebenso zeigte krystallinisches AgCl , das drei Tage mit AuCl_3 -hältiger HCl digeriert worden war, keine Au -Reaktion. Analoge Versuche wurden mit den Bromverbindungen ausgeführt. In diesem Fall hat man den Vorteil, ohne Bomben arbeiten zu können, weil sich AgBr beim Siedepunkte der HBr vielleicht 15mal leichter löst, als AgCl in HCl . Man erhält bei

¹ Z. anorg. Chemie, 15, 419, 1897.
 » » » 18, 448, 1898.

langsamer Abkühlung 3 bis 4 *mm* lange, ebenfalls dem NH_4Cl ähnliche Gebilde, bei rascher Abkühlung kleine Oktaeder. Natürlich wurde nun Goldbromid zugesetzt, doch stellte sich auch hier keine Au-Färbung ein. Probeweiser Zusatz einiger Tausendstelkubikzentimeter einer $0\cdot50\%$ Goldchloridlösung erzeugte bald eine grünblaue Farbe.

b) Zu weiteren Versuchen verwendete ich einige organische Basen, die sich durch schwerlösliche Goldsalze auszeichnen.

Bromwasserstoffsäures Guanidin wurde in Bromwasserstoff, der auch Bromsilber gelöst enthielt, aufgelöst und mit Goldbromid versetzt. Das ausfallende Au-Salz wurde durch Erwärmen nochmals gelöst und langsam auskrystallisieren gelassen. Ich erhielt die bekannten dunkelroten Prismen. Die Hauptmenge der Mutterlauge wurde abgegossen, das Krystallmehl mit Bromwasserstoff gewaschen und getrocknet. Dann wurde wie oben mittels Hydrazin reduziert, der Metallrückstand mit heißem Wasser gewaschen und etwa vorhandenes Ag mit konzentrierter H_2SO_4 ausgezogen. Das zurückbleibende Gold ballte sich zu einem festen Klumpen zusammen, so daß man die Schwefelsäure mit einer Kapillarpipette abziehen konnte. Die Prüfung auf Silber wurde in einer Kapillare von 3 *mm* Lumen und 4 *cm* Länge ausgeführt, in der man mit Wasser verdünnte und mit Salzsäure versetzte. Zur guten Mischung wurde die zugeschmolzene Kapillare öfter gewendet und jedesmal leicht zentrifugiert, schließlich prüfte ich im Strahlenkegel einer Bogenlampe auf eine etwaige Halogensilbertrübung. Mehrere auf diese Art durchgeführte Proben verliefen negativ.

Kontrollproben, die Silber und Gold im Verhältnis 1 : 1000 enthielten, gaben, in gleicher Weise geprüft, sehr starke Trübungen. Selbst $0\cdot001$ *mg* Ag lieferte nach 10 Minuten eine deutliche Reaktion.

Bei gewöhnlicher Beleuchtung kann man in den Kapillaren keinerlei Trübung sehen. Nur im Strahlenkegel einer starken Lichtquelle, und besonders bei Längsdurchleuchtung der Kapillaren, wobei deren gerundeter Boden als Sammellinse wirkt, ist der Tyndallkegel deutlich.

Weitere Versuche mit Dicyandiamidin und Triphenylguanidin¹ ergaben gleichfalls negative Resultate.

Es ist natürlich nicht unmöglich, ja vielleicht sogar wahrscheinlich, daß trotzdem äußerst geringe Mengen von Silber neben sehr viel Gold anwesend sein könnten. Vielleicht ist das Silber bei so feiner Verteilung im Gold wegen der schützenden Wirkung desselben gegenüber dem eindringenden Lösungsmittel analytisch überhaupt nicht mehr zu erfassen.²

Auch an die Verwendung von Cyaniden wurde gedacht, doch führten die Versuche nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

5. Wegen des großen Unterschiedes in der Löslichkeit und der verschiedenen Krystallform der beiden Cäsium- und Rubidiumtripelchloride war die Möglichkeit vorhanden, sie zur Trennung von Cs und Rb zu verwenden. Z. B. wurden $0\cdot5$ *g* CsCl und $0\cdot5$ *g* RbCl in 5 *cm*³ Salzsäure gelöst, in der Siedehitze mit AgCl gesättigt und auskühlen gelassen. Das ausfallende AgCl wurde abfiltriert und das Filtrat mit einer salzsauren AuCl_3 -Lösung versetzt. Es fiel sofort das schwarze Cäsiumtripelchlorid aus, das durch Erwärmen nochmals gelöst und dann krystallisieren gelassen wurde. Die Krystallmasse wurde abgesaugt, 5- bis 6mal mit konzentrierter HCl gewaschen und getrocknet. Diese Präparate erwiesen sich,

¹ Darstellung, siehe Merz und Weith, Zeitschr. f. Chemie, 12, 583, 1869.

² Vgl. Tamman, Die chem. und galvan. Eigenschaften von Mischkrystalleihen und ihre Atomverteilung. Voß, Leipzig 1919.

spektroskopisch geprüft, rubidiumfrei. Neben den Cäsiumlinien riefen Ag und Au ein kurz andauerndes Bandenspektrum hervor. Weitere Versuche wurden mit viel größeren Rb-Überschüssen gemacht (z. B. 0·05 g CsCl, 0·4 g RbCl, 5 cm³ HCl). Auch hier konnten keine Rb-Linien gesehen werden. Probeweiser Zusatz von 0·2 bis 1⁰/₀ Rubidiumchlorid ließ sofort die Rb-Linien aufleuchten. Ebenso zeigte das nach der Abscheidung der Edelmetalle erhaltene Chlorcäsium keine Rb-Reaktion.

Damit ist ein sehr einfacher Weg gegeben, um aus Cäsium-Rubidiumsalmgemischen ein spektroskopisch reines Cäsiumchlorid zu erhalten.