

Beiträge zur Kenntnis der Isomorphieverhältnisse der Cupro- und Silberhalogenide

Von

Erich Reichel

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

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1925)

Allgemeiner Teil.

Über die Isomorphieverhältnisse der Halogenide des einwertigen Kupfers und des Silbers ist bisher nur wenig bekannt. Versuche, das über die Literatur verstreute Material zu sammeln, scheinen zu fehlen. Die vorliegende Arbeit, die einer Anregung von Herrn Prof. F. Emich ihr Entstehen verdankt, setzt sich die Untersuchung der aus halogenwasserstoffsauerer Lösungen zu erzielenden Krystallisationen zur Aufgabe. Die Fluorverbindungen blieben hiebei wegen der Unbeständigkeit des Kupferfluorürs unberücksichtigt.¹

Da es bis heute der Forschung nicht gelungen ist, eine alle Unsicherheiten ausschließende und dabei allgemein gültige Festlegung des Begriffes »Isomorphismus« zu geben,² scheint es mir zunächst wünschenswert, wenn auch nur kurz, auf diesen Gegenstand einzugehen.

Ursprünglich deckte sich der Begriff wohl mit dem, was das griechische Wort andeuten sollte. Die krystallographische Literatur weist ein reiches Material für dieses auf gleicher oder doch sehr ähnlicher Krystallgestalt der Körper beruhende Einteilungsprinzip auf. Konnte schon nicht ohne Willkür der für einen bestehenden Isomorphismus kennzeichnende Grad der krystallogestaltlichen Übereinstimmung streng abgegrenzt werden, so machten sich auch noch andere Momente gegen diese Fassung geltend. Der Umstand, daß ähnliche Krystallgestalt besonders häufig bei chemisch ähnlichen Stoffen, d. h. solchen gleicher Valenzbetätigung, auftritt, ferner, daß solcherart übereinstimmende Körper auch häufig ein ähnliches Molekularvolumen aufweisen, schien auf die Notwendigkeit hinzuweisen, auch diese Eigenschaften mit in die Begriffsbestimmung einzubeziehen. Weiters zeigten auch häufig derart übereinstimmende Stoffpaare mehr oder weniger gut ausgeprägte Mischbarkeit. Diese wurde denn auch bald als ein besonders kennzeichnendes Merkmal eines bestehenden Isomorphismus betrachtet.

Schon dieser kurze Rückblick weist auf die geschichtliche Entwicklung und Wandlung des Begriffes hin. In neuester Zeit hat H. Grimm³ die folgenden drei

¹ Gmelin-Kraut-Friedheim, 5, Abt. I, 884 (1909).

² Nernst, Theoretische Chemie, 176 (1913).

Küster-Thiel, Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie, 81 (1913).

³ Grimm, Zeitschr. f. Elektrochemie, 30, 467.

Bedingungen für die isomorphe Mischbarkeit zweier polar gebauter Substanzen aufgestellt:

1. Der chemische Bautypus muß derselbe sein, d. h. die stöchiometrische Formel der sich mischenden Stoffe muß auf eine gleiche allgemeine Formel gebracht werden können, z. B. MX für $NaCl$, MgO oder $MM'X_4$ für $BaSO_4$, $KMnO_4$.

2. Der Gittertypus der Krystalle muß der gleiche sein.

3. Die Ionenabstände im Gitter müssen ähnlich sein, ihre Differenz kann erfahrungsgemäß bei Zimmertemperatur bis etwa 5% betragen.

Scheinen diese Forderungen auch geeignet, der künftigen Forschung Wege zu systematischen Untersuchungen zu weisen, so muß doch hinzugefügt werden, daß eine Überprüfung der so formulierten Gesetzmäßigkeiten in Anbetracht des nicht allzu reichen Erfahrungsmaterials noch nicht in vollem Umfang möglich war. Tammann¹ weist darauf hin, daß neben der Bedingung der Gitterähnlichkeit die Wirksamkeit eines individuellen Faktors nicht zu verkennen ist. Das Vorhandensein hinreichender Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Atom- oder Molekülarten ist nach Tammann für eine lückenlose Mischbarkeit von mindestens derselben Bedeutung wie die Übereinstimmung in den Gitterverhältnissen. Nach Rinne² kommt neben den Gitterverhältnissen noch anderen Faktoren eine Bedeutung zu, die im Grundmoment auf der Atomstruktur beruhen. So spiele bei Mischungsförderungen durch einen Temperaturwechsel die Annäherung in der Atomstruktur, die in bestimmten Temperaturgebieten geeignet ist, das Band des Isomorphismus zu knüpfen, neben der Änderung in der Dimensionierung der Raumgitter sogar die größere Rolle.³

Man kann sich einen Fall einer idealen Isomorphie denken, bei dem sich zwei Körper Molekül für Molekül sowohl in der gemeinschaftlichen Lösung oder Schmelze als auch im kristallisierten Zustand ersetzen können und ein kontinuierlicher Übergang von einem reinen Stoff zum andern statthaben würde. Diesen Idealfall würde ein Isotopengemisch darstellen. In allen anderen Fällen werden sich bald größere, bald kleinere Abweichungen in der Löslichkeit, den Gitterverhältnissen, der Atomstruktur sowie Komplizierungen durch einen etwa vorhandenen Polymorphismus ergeben, die sich ihrerseits wieder in Abweichungen in der Krystallgestalt, der Spaltbarkeit, im Molekularvolumen, der Mischbarkeit und Abweichungen von der Regel der Additivität, beziehungsweise kontinuierlichen Änderung der physikalischen Eigenschaften äußern müssen. Kopp's Ausspruch: »Der Isomorphismus ist nichts Absolutes; man kann geradezu sagen, zwei Körper sind untereinander isomorpher als zwei andere« hat auch noch heute Gültigkeit, wenn ihn auch Kopp in dieser Form besonders auf die Bedingung eines ähnlichen Molekularvolumens isomorpher Körper bezog.

Was wir gemeinhin als Isomorphismus bezeichnen, ist eine polyfaktoriell bedingte Erscheinung, die nicht ohneweiters aus ihren einzelnen Äußerungen und den sie zweifelsohne bedingenden Umständen heraus erklärt und definiert, sondern die nur aus dem Zusammenspiel der sie im Einzelfall bedingenden Faktoren verstanden werden kann. Gewicht und Einfluß dieser Einzelfaktoren wechseln aber mit einem bestimmten Fall, und so erklären sich die tatsächlich vorkommenden Abstufungen in der Ausprägung des Isomorphismus.

Für die praktische Forschung aber mag noch immer der Rat Nernst's⁴ gelten, »daß nur die Untersuchung des Grades der Isomorphie, nicht die Erörterung der vagen und müßigen Frage, ob im gegebenen Fall Isomorphismus vorliege oder nicht, der Gegenstand zielbewußter Forschung sein kann.«

¹ Tammann, Lehrbuch der Metallographie (Leipzig 1921), 19.

² Rinne, Zum Feinbau isomorpher Stoffe. Zentralblatt f. Min., 168, 1919.

³ Rinne, Zur metallographischen Leptonenlehre. Zeitschr. f. Metallkunde, 11, Heft 3, 91 (1919).

⁴ Nernst, l. c.

Geschichtliches.

Chloride und Bromide. Nach P. Groth¹ sind die Cupro- und Silberhalogenide »wohl nicht isomorph«. Gegen einen Isomorphismus wird geltend gemacht, daß die Cuproverbindungen der hemiedrischen Klasse, dagegen die Silberverbindungen der holoedrischen Klasse des regulären Systems angehören. Aus dieser Verschiedenheit der Krystallgestalt folgert Groth das Nichtbestehen eines Isomorphismus. C. Sandonnini² sowie G. Poma und G. Gabbi³ haben das System Chlorsilber-Kupferchlorür thermisch untersucht. Sie fanden übereinstimmend vollkommene Mischbarkeit im flüssigen Zustand und begrenzte Mischbarkeit der beiden Stoffe bei der Verfestigung. Das Diagramm weist keine Anhaltspunkte für die Bildung von Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen auf. Eine ähnliche Untersuchung der Bromide ist mir nicht bekannt geworden. Ebenso wenig wurde bisher versucht, die aus gemischter halogenwasserstoffsaurer Lösung zu erzielenden Krystalle zu untersuchen.

Jodide. Groth⁴ hebt besonders hervor, daß das Jodsilber unterhalb 146° nur in der hexagonalen Modifikation beständig sei, während das Kupferjodür gerade umgekehrt bei höherer Temperatur aus der regulären Form in eine doppelbrechende übergehe. Dies spreche gegen einen »eigentlichen Isomorphismus«. Ebenso wird die Tatsache gedeutet, daß Chlorsilber und Bromsilber instände sind, miteinander eine lückenlose Mischungsreihe zu bilden, das Jodsilber aber im Gegensatz dazu mit diesen beiden nur begrenzt mischbar sei. Nach Groth scheidet sich aus der gemeinsamen Schmelze von Kupferjodür und Silberjodid im Verhältnis 1 : 4 eine kubische Verbindung von der Formel $4\text{AgJ} \cdot \text{CuJ}$ aus, die aber einen Überschuß an Kupferjodür in fester Lösung aufzunehmen imstande sein soll. Dieselbe Auffassung vertritt auch Goßner⁵. L. J. Spencer tritt für eine Isomorphie des kubisch-tetraedrischen Jodsilbers mit dem natürlich vorkommenden Marshit (Kupferjodür) ein. Durch Zumischung von Kupferjodür soll die kubische Modifikation des Silberjodids auch bei tieferen Temperaturen beständig werden.⁶ Spencer hält mit Groth und Goßner die Existenz einer Verbindung $4\text{AgJ} \cdot \text{CuJ}$ für wahrscheinlich, die er weiters durch eine Analyse Priors⁷ von natürlichem Miersit vom Broken Hill, die mit der theoretischen Zusammensetzung gut übereinstimmt, weiters gestützt findet. Diese Verbindung soll sich, wie aus Schmelzversuchen an verschiedenen Gemischen von Kupferjodür und Silberjodid gefolgert wird, mit mehr Kupferjodür als dem Molekularverhältnis 1 : 4 entspricht, isomorph mischen, während sich ein Überschuß an Silberjodid in doppelbrechenden Anteilen gesondert ausscheidet. Den natürlich vorkommenden Cuprojodargyrit, dessen Analyse durch Schulze⁸ eine mit der Formel $\text{AgJ} \cdot \text{CuJ}$ näherungsweise übereinstimmende Zusammensetzung ergab, faßt Spencer als ein »intermediäres Glied« zwischen Marshit und Miersit auf, weil seine Eigenschaften besser mit denen des Miersits und Marshits als mit jenen des Jodargyrits (hexagonales Jodsilber) übereinstimmen.⁹ M. Bellatti und R. Romanese¹⁰ schließen aus ihren Bestimmungen der spezifischen Wärmen und der Umwandlungswärmen auf die Bildung von Molekularverbindungen zwischen Silberjodid und Kupferjodür. Quercigh¹¹ hat in

¹ Groth, Chem. Krystallographie (1906), I. Teil, 174.

² Sandonnini, Atti dei Linc. (1911), Serie 5, 20, 460.

³ Poma und Gabbi, Atti dei Linc. (1911), Serie 5, 20, 467.

⁴ Groth, l. c. 147.

⁵ Goßner, Zeitschr. f. Krystallographie und Mineralogie, 38, 129 (1904).

⁶ Spencer, Zeitschr. f. Krystallographie und Mineralogie (1902), 35, 464.

⁷ Prior, Zeitschr. f. Krystallographie und Mineralogie (1904), 39, 100.

⁸ Schulze, Chemiker-Ztg. (1892) 16, 1952.

⁹ Spencer, Zeitschr. f. Krystallographie und Mineralogie (1902), 35, 459.

¹⁰ Bellatti und Romanese, Atti Ist. Venet. Serie 6, 8, 1065 ff. (1882 bis 1883).

¹¹ Quercigh, Atti dei Linc. Serie 5, 23, 446 ff., 711 ff., 825 ff. (1914).

seiner umfangreichen Arbeit: »Sulla vera natura della miersite e della cuproidargirite« das System Kupferjodür-Silberjodid thermisch und optisch untersucht und auch die aus Jodwasserstoffsäure zu erzielende Krystallisation in die Untersuchung mit einbezogen. Nach Quercigh macht sich die Existenz einer Verbindung $4\text{AgJ} \cdot \text{CuJ}$ sowie auch anderer Verbindungen thermisch in keiner Weise bemerkbar. Beide Verbindungen bilden bei höherer Temperatur feste Lösungen in allen Verhältnissen. Gemische mit einem Gehalt von 75 Molekülprozent Jodsilber aufwärts lassen nach der Abkühlung eine Entmischung erkennen, was auch bereits von Spencer beobachtet wurde. Miersit und Cuprojodargyrit sind nach Quercigh Mischkrystalle der beiden kubischen Modifikationen von Silberjodid und Kupferjodür.

Experimenteller Teil.

I. Chloride und Bromide.

Bei der Darstellung der Krystalle wurde einmal das Kupferhalogenid aus silberhalogenhaltiger Lösung, das andere Mal umgekehrt das Silberhalogenid aus kupferhalogenidhaltiger Lösung umkrystallisiert.

Herstellung der Lösungen. Zur Verwendung kam reines Kupferchlorür von Schuchardt. Kupferbromür stellte ich in bekannter Weise aus Lösungen von reinem krystallisiertem Kupfersulfat, Kaliumbromid und schwefliger Säure dar. Der Niederschlag wurde mit schwefeldioxydhältigem Wasser und schließlich mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Chlorsilber und Bromsilber wurden nach dem Waschen mit salpetersäurehaltigem Wasser bei 130° getrocknet und bis zur Verwendung im Dunkeln verwahrt. Als Lösungsmittel dienten Chlorwasserstoffsäure, Dichte 1·19, und Bromwasserstoffsäure, Dichte 1·35. Die Säuren wurden in der Wärme mit den entsprechenden Halogenverbindungen gesättigt und nach Abkühlung und längerem Stehenlassen im Dunkeln verwendet. Da die Cuproverbindungen auch immer etwas Cuprisalz enthalten, dessen Anwesenheit stören könnte, und da diese Verbindungen außerdem in den starken Halogenwasserstoffsäuren mit intensiver, die Beobachtung erschwerender Farbe löslich sind, so wurde den saueren Lösungen zur Reduktion ein Röllchen aus Kupferdrahtnetz zugefügt. Die so dargestellten Lösungen beider Körpergruppen waren aber nicht für die angegebenen Säurekonzentrationen kaltgesättigt, da die Lösungen durch Erwärmen und Schütteln an gasförmigem Halogenwasserstoff verloren.

a) Darstellung von Halogensilber aus cuprosalzhaltiger Lösung.

Erster Versuch. Im Einschmelzrohr wurden 150 mg Chlorsilber, 5 cm^3 Salzsäure, Dichte 1·19, und 10 cm^3 Kupferchlorürlösung langsam bis auf 170° erhitzt und gut durchgemischt. Nach etwa zweistündigem Erhitzen war alles Chlorsilber gelöst, und nun wurde die Röhre langsam abgekühlt. Nach halbtägigem Stehen wurde die Röhre geöffnet, die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen und das ausgeschiedene Chlorsilber in der Röhre durch mehrmaliges Durchschütteln mit je 2 cm^3 Salpetersäure, Dichte 1·30, von den noch anhaftenden Mutterlauge-
resten

befreit, schließlich mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen, bis das Filtrat kupferfrei war, und bei 130° getrocknet.

Zweiter Versuch. 100 mg Chlorsilber wurden in 5 cm³ Salzsäure, Dichte 1·19, und 5 cm³ Kupferchlorürlösung gelöst und wie vorher weiter behandelt.

Dritter Versuch. 750 mg Bromsilber wurden in 5 cm³ Bromwasserstoffsäure, Dichte 1·35, und 10 cm³ der Kupferbromürlösung im Einschmelzrohr durch Erhitzen auf 120° gelöst. Nach dem Abkühlen wurden die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, fünfmal mit je 2 cm³ der obigen, auf das Zehnfache verdünnten Bromwasserstoffsäure durchgeschüttelt, mit verdünnter Salpetersäure und Wasser gewaschen und bei 130° getrocknet.

Die mikroskopische Beobachtung des Chlorids zeigte kleine, weiße, oktaedrische Krystalle von 100 bis 200 μ Kantenlänge, die des Bromides kleine, pikrinsäuregelbe Oktaeder von 75 bis 250 μ Kantenlänge, daneben auch prismatische Gebilde, die sich in einzelnen Fällen als Verwachsungen erkennen ließen.

Mikrochemische Prüfung der Silberhalogenide.

Zum Nachweis des Kupfers habe ich die Tripelnitritreaktion benützt,¹ mit der es bekanntlich leicht gelingt, Mengen von 0·1 γ bis 0·01 γ Kupfer (1 γ = 0·001 mg) mit Sicherheit nachzuweisen.² Es empfiehlt sich, die kleine, kupferhaltige Flüssigkeitsmenge aus einer haarfein ausgezogenen Kapillare auf den Objektträger zu blasen und das Abdunsten auf einer Lenz'schen Platte vorzunehmen³. Um die Brauchbarkeit des Nachweises neben einem großen Silberüberschuß zu erweisen, stellte ich eine innige Verreibung von 0·998 g Bromsilber und 0·00013 g Kupferbromür, entsprechend einem Verhältnis von 7680 : 1, her. 10 mg des Gemisches wurden in einem Porzellantiegel von zirka 10 mm Höhe über dem Mikrobrenner zu einem einzigen Tröpfchen zusammengeschmolzen, ferner wurde in die noch flüssige Masse ein kleines, mit einem angeschweißten Platindraht versehenes Platinblech getaucht. Derart waren Substanz, Tiegel und Platinblech fest miteinander verbunden. Das Gemisch wurde nun auf die bekannte Weise elektrolytisch reduziert.⁴

Der gründlich und möglichst rasch gewaschene Metallschwamm wurde in einem Tiegelchen unter gelindem Erwärmen in einem großen Tropfen Salpetersäure gelöst. Hierauf wurde die verdünnte Lösung in einem Quarzglas-Spitzröhrchen mit verdünnter Salzsäure, einen Überschuß vermeidend, gefällt und am Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Spitzröhrchen kräftig zentrifugiert, der überstehenden Lösung ein Tröpfchen einer 0·1% Bleinitratlösung zugefügt und auf wenige Kubikmillimeter eingeeengt. Der Flüssigkeitsrest wurde am Objektträger geprüft. Diese Versuche ergaben, daß es möglich ist, in 10 mg Substanz noch zirka 0·4 γ Kupfer sicher nachzuweisen. Demnach konnten also in zirka 10 mg eines Kupfer-Silberhalogenidgemisches Mengen von der Größenordnung 0·01 bis 0·001% Kupfer noch erfaßt werden. Da bei dieser Untersuchungsmethode die ursprüngliche Substanz umgesetzt und der metallische Anteil in Lösung gebracht wird, kann für diesen Fall der sonst oft sicher berechnete Einwand, daß es unmöglich sei, Spuren eines Körpers neben einem großen Überschuß eines anderen infolge der Schutzwirkung des letzteren aufzufinden, wohl nicht in Frage kommen.

¹ Vgl. z. B. Emich, Mikrochemisches Praktikum (München 1924), 83.

² Vgl. Schoorl, Beiträge zur mikrochem. Analyse (Wiesbaden 1909), 69.

³ Vgl. Emich, Methoden d. Mikrochemie, aus Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3, 88.

⁴ Vgl. Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie (1911), 2, 263.

Das auf die beschriebene Weise aus cuprohalogenid-hältiger Lösung umkrystallisierte Chlorsilber und Bromsilber ließ bei wiederholter Prüfung keinen nachweisbaren Kupfergehalt erkennen.

b) Darstellung von Cuprohalogenid aus halogensilberhaltiger Lösung.

Erster Versuch. 4·5 g Kupferchlorür wurden in 5 cm³ der chlorsilberhaltigen Salzsäure und 5 cm³ Salzsäure, Dichte 1·19, im Einschmelzrohr durch Erhitzen auf 160° in Lösung gebracht und langsam abgekühlt.

Zweiter Versuch. 4·5 g Kupferchlorür wurden mit 10 cm³ der chlorsilberhaltigen Salzsäure ebenso behandelt.

Zur Reduktion des Cuprisalzes wurde ein Kupferdrahtröllchen zugefügt. Bei Zimmertemperatur färbte sich das Röllchen infolge Silberabscheidung weiß. Ich konnte mich aber überzeugen, daß bei der Temperatur von 160°, bei der alles Kupfersalz gelöst und die Flüssigkeit vollkommen entfärbt war, das ausgeschiedene Silber wieder in Lösung gegangen war und das Röllchen rein rote Farbe aufwies. Durch Umkehren der Röhre während des Abkühlens konnte ich erreichen, daß die Flüssigkeit, die die Röhre nur zu etwa einem Viertel erfüllte, nicht mehr mit dem Kupferrollchen in Berührung kam und so eine neuerliche Fällung des Silbers vermieden wurde.

Dritter Versuch. 2·8 g Kupferbromür wurden in 2·5 cm³ Bromwasserstoffsäure, Dichte 1·35 und 2·5 cm³ der bromsilberhaltigen Bromwasserstoffsäure, durch Erhitzen auf 180° gelöst usw.

Vierter Versuch. 2·8 g Kupferbromür wurden in 5 cm³ der bromsilberhaltigen Bromwasserstoffsäure durch Erhitzen auf 190° gelöst usw.

Die weitere Behandlung war bei den Chloriden und den Bromiden dieselbe. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden der Röhre nach halbtägigem Stehen entnommen und vorerst auf einem Jenaerglasfiltertiegel scharf abgesaugt. Hierauf wurde bei abgestellter Pumpe dreimal mit einigen Kubikzentimetern kalter cuprohalogenidhaltiger Halogenwasserstoffsäure gewaschen und jedesmal zwischendurch abgesaugt. Darauf wurde noch zweimal mit reiner, etwa dreifach verdünnter Säure und zuletzt mit Wasser und Alkohol nachgewaschen und bei 100° getrocknet.

Die mikroskopische Beobachtung des Kupferchlorürs zeigte kleine, bis etwa 1 mm große, meist miteinander verwachsene Tetraeder. Die Farbe der frisch hergestellten Präparate war weißlich mit einem Stich ins Grünblaue. Nach längerem Lagern bedeckten sich die Krystalle mit einer dünnen Schichte von hellgrünem Kuprisalz. Das Kupferbromür zeigte sehr schön ausgebildete Tetraeder von bis zu 2 mm Kantenlänge und bläulichweißer Farbe, die nach längerem Lagern einer dunkleren, blaugrauen Färbung Platz machte.

Chemische Prüfung der erhaltenen Cuprohalogenide. Auf einen etwaigen Silbergehalt wurde vorerst qualitativ geprüft. Zirka 20 mg Substanz wurden in einigen Tropfen starken Ammoniaks gelöst. Dabei entstanden unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes die tiefblauen Lösungen der entsprechenden Cupriammoniakverbindungen. Aus diesen Lösungen wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ansäuern mit Salpetersäure das Halogensilber gefällt. Hierbei ergab das

Chlorür eine ganz schwache, aber im Strahlenkegel einer Bogenlampe deutliche, das Bromür eine weit stärkere, auch bei Tageslicht gut sichtbare Trübung. Durch Vergleichen der Trübung mit Lösungen von bekanntem Silbergehalt konnte der Chlorsilbergehalt geschätzt werden. Die Vergleichslösungen wurden auf annähernd gleichen Kupfergehalt gebracht und unter Einhaltung derselben Bedingungen hergestellt, da, wie bekannt, der Trübungseffekt von der Teilchengröße mitbestimmt wird und diese von den experimentellen Bedingungen abhängig ist. Lösungen mit einem Gehalt von 5, 10, 15 und 20 γ Silber auf 5 cm^3 Volumen waren gut zu unterscheiden. Auf solche Weise wurde festgestellt, daß mehrere Proben, von den Versuchen 1 und 2 stammend, einen zwischen 10 und 25 γ schwankenden Silbergehalt aufwiesen. Eine Durchschnittsprobe des ersten Präparates ergab einen Chlorsilbergehalt von 13 γ , die des zweiten einen solchen von 27 γ .

Auf die angewandten Einwagen umgerechnet ergibt dies einen Gehalt von zirka 0.07% und 0.13% Chlorsilber.

In den Proben von Kupferbromür wurde das Bromsilber in je zirka 60 mg Substanz gravimetrisch bestimmt. Die Substanz wurde in einen Mikrobecher aus Jenaerglas eingewogen, in Ammoniak gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser mit halogenfreier Salpetersäure gefällt, am Wasserbade erwärmt, darauf in kaltem Wasser abgekühlt und die Flüssigkeit durch das Filterstäbchen abgezogen. Nach dem Waschen mit salpetersäurehaltigem Wasser wurden Becher und Stäbchen 20 Minuten lang bei 130° getrocknet und nach halbstündigem Auskühlen gewogen.¹

Nachstehend die Analysenresultate:

Erster Versuch.

a)	Einwage 64.854 mg	gef. 0.466 mg AgBr	0.77% AgBr
b)	» 61.233 mg	» 0.393 mg AgBr	0.64% AgBr

Zweiter Versuch.

a)	Einwage 51.730 mg	gef. 0.676 mg AgBr	1.31% AgBr
b)	» 56.490 mg	» 0.684 mg AgBr	1.23% AgBr

Um ein Bild über die gegenseitigen Mengenverhältnisse der beiden Bestandteile in den Kristallen sowie in den angewandten Lösungen zu erhalten, wurde der Silber- und Kupfergehalt der Lösungen (p. 358) bestimmt.

Demnach enthielten:

	10 cm^3 HCl		10 cm^3 HBr
AgCl	20 mg	AgBr	165 mg
CuCl	2570 mg	CuBr	1850 mg

Bei Berücksichtigung des aus dem Drahröllchen in Lösung gegangenen Kupfers und der in fester Form zugefügten Salze betrug das gegenseitige Gewichtsverhältnis der beiden Bestandteile:

¹ Vgl. Emich, Mikrochemisches Praktikum, 62, Häusler, Zeitschrift für analytische Chemie. 64, 361 (1924).

Bei den Chloriden:

Durchgeführte Operationen	Gew. $\frac{0}{100}$ AgCl : CuCl	
	in den Lösungen	in den Krystallen
Umkrystallisieren von AgCl aus CuCl-haltiger Lösung	$0\cdot55\frac{0}{100} : 99\cdot45\frac{0}{100}$	kein Cu nachweisbar
	$0\cdot75\frac{0}{100} : 99\cdot25\frac{0}{100}$	kein Cu nachweisbar
Umkrystallisieren von CuCl aus AgCl-haltiger Lösung	$0\cdot2\frac{0}{100} : 99\cdot8\frac{0}{100}$	zirka $0\cdot07\frac{0}{100} : 99\cdot93\frac{0}{100}$
	$0\cdot4\frac{0}{100} : 99\cdot6\frac{0}{100}$	zirka $0\cdot13\frac{0}{100} : 99\cdot87\frac{0}{100}$

Bei den Bromiden:

Durchgeführte Operationen	Gew. $\frac{0}{100}$ AgBr : CuBr	
	in den Lösungen	in den Krystallen
Umkrystallisieren von AgBr aus CuBr-haltiger Lösung	$28\cdot85\frac{0}{100} : 71\cdot15\frac{0}{100}$	kein Cu nachweisbar
Umkrystallisieren von CuBr aus AgBr-haltiger Lösung	$1\cdot13\frac{0}{100} : 98\cdot87\frac{0}{100}$	$0\cdot68\frac{0}{100} : 99\cdot32\frac{0}{100}$
	$2\cdot23\frac{0}{100} : 97\cdot77\frac{0}{100}$	$1\cdot27\frac{0}{100} : 98\cdot73\frac{0}{100}$

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß eine ausgeprägte einseitige Löslichkeit der Silberhalogenide in den Cuprohalogeniden unter den angewandten Bedingungen vorhanden ist. Da die Lösungen durch die Ausscheidung der festen Phase eine ständige Änderung ihrer Zusammensetzung erfahren, so war grundsätzlich mit einer schwankenden Zusammensetzung der ausgeschiedenen Krystalle zu rechnen. Beim Kupferchlorür wurde dies auch festgestellt. Beim Kupferbromür waren die Schwankungen einerseits wegen der zur Analyse angewandten größeren Substanzmengen unbedeutender, andererseits kam hier wohl

auch der Umstand zur Geltung, daß Silber- und Kupfersalz in einem günstigeren Verhältnis zueinander in den Lösungen vorhanden waren und damit zusammenhängend Konzentrationsänderungen sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase in geringerem Ausmaß zu erwarten standen.

Über die maximale Menge von Halogensilber, die von den Cuprohalogeniden in fester Lösung aufgenommen werden kann, konnten diese Versuche nicht entscheiden. Besonders setzt die geringe Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure gegenüber jener des Kupferchlorürs einer ausgiebigen Variation der Konzentrationsverhältnisse eine enge Grenze.

c) Besprechung der Ergebnisse.

Diese Ergebnisse schließen sich den wenigen sonst bekannt gewordenen Tatsachen durchaus an. Das von Sandonnini¹ aufgeklärte Zustanddiagramm des Systems Chlorsilber-Kupferchlorür weist völlige Mischbarkeit im flüssigen und begrenzte Mischbarkeit im festen Zustand auf. Die Grenzzusammensetzung der Mischkrystalle beträgt bei der eutektischen Temperatur von 260° 92 und 12 Molekülprozent Kupferchlorür, was 89·5 und 8·6 Gewichtsprozent entspricht. Nach Poma und Gabbi² enthalten die aus dem Schmelzfluß gewonnenen Mischkrystalle von Chlorsilber und Kupferchlorür maximal 89 und 5 Gewichtsprozent an letzterem. Demnach nimmt das Chlorsilber auch bei höherer Temperatur weniger Kupferchlorür auf als umgekehrt. Diese Übereinstimmung erscheint bemerkenswert. Ob sich die Mischkrystalle weiterhin entmischen, darüber geben die Schaubilder von Sandonnini und Poma und Gabbi keinen Aufschluß. Es bleibt auch durchaus fraglich, ob bei diesen verhältnismäßig tiefen Temperaturen noch die Gleichgewichte realisiert würden. Eine abweichende Zusammensetzung von erschmolzenen und aus Lösungen abgeschiedenen Krystallen wäre daher durchaus nicht widersprechend. Ein ähnliches Bild ist für das experimentell noch nicht aufgeklärte System Bromsilber-Kupferbromür zu erwarten.

Den verschiedenen Krystallgestalten der Silber- und Cuproverbindungen entsprechen auch bei Zimmertemperatur verschiedene feinbauliche Strukturen. Chlor- und Bromsilber besitzen nach Davey und Wilsey ein kubisch-flächenzentriertes Gitter vom Steinsalztypus, die Cuprohalogenide nach Davey ein ebenfalls kubisch-flächenzentriertes Gitter, jedoch vom Zinkblendetypus.³

¹ Sandonnini, l. c., 460.

² Poma und Gabbi, *Atti dei Linc. Serie 5*, 20, 467 (1911).

³ Vgl. Neuburger, *Krystallbau und Röntgenstrahlen* (Stuttgart 1924), 84, 85.

Diese Unterschiede in den Gitterverhältnissen sind offenbar der Grund für die geringe Mischbarkeit der beiden Körpergruppen. Welcher Gittertypus den Mischkrystallen zukommt, kann natürlich nur durch eine Röntgenanalyse aufgeklärt werden. Wahrscheinlich kommt für dieselben der Gittertypus des überwiegend vorhandenen, als Lösungsmittel dienenden Stoffes in Betracht. Die Frage, ob die unzweifelhaft größere Mischbarkeit von Chlorsilber und Kupferchlorür bei einer Mischkrystallbildung aus den Schmelzen etwa in anderen Gitterverhältnissen bei höherer Temperatur begründet ist, muß ebenfalls so lange zurückgestellt werden, als keine diesbezüglichen Untersuchungen in verschiedenen Temperaturgebieten vorliegen. (Diese Fragen scheinen mir insoweit von Bedeutung, als derartige Fälle von Mischkrystallbildung zweier Stoffe, die nicht in einem gemeinsamen Gittertypus begründet sind, als aus dem Rahmen der echten Isomorphie herausfallend betrachtet werden könnten. Andererseits betont Rinne [Zentralblatt f. Min. usw. Jahrg. 1919, 170], daß ein Stoffpaar, gleichbleibende Temperatur vorausgesetzt, bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen im Einklange der Isomorphie stehen kann, bei anderen Stoffproportionen aber nicht. »Bei überwiegendem A paßt sich die Feinstruktur des in geringer Menge vorhandenen Stoffes B der von A an, so daß isomorphe Mischung gewährleistet wird; entsprechendes gilt, wenn B den Stoff A überwiegt. Beiderseits geht der strukturelle Ausgleich aber nur bis zu einem bestimmten Maße der Konzentration. Die Folge ist eine Mischungslücke, d. h. ein Bereich, in dem keine isomorphe Struktur zustande kommt.« Oftmals dürfte sich eine solche Mischbarkeit als in einem bisher unbekanntem Polymorphismus begründet erweisen. Aber es sind, wie mir scheint, auch davon grundsätzlich verschiedene Formen von binären Lösungen möglich, wie die Forschungen von Westgren und im weiteren Verfolg von Wever [Zeitschrift f. Elektrochemie, Bd. 30, Jahrg. 1924, 380] gezeigt haben. Nach dem Erwähnten tritt der Kohlenstoff in Legierung mit Eisen nicht in das von Metallatomen besetzte Gitter ein, sondern das Kohlenstoffatom besetzt die im kubisch flächenzentrierten Gitter freibleibende Würfelmitte, wo sich für das viel kleinere Kohlenstoffatom unter nur geringer Deformation des γ -Eisengitters Raum findet. Das Kohlenstoffatom ist also nicht befähigt, Punkte des γ -Eisengitters stellvertretend zu ersetzen, wie es die übliche Auffassung von der isomorphen Vertretbarkeit fordert.

Die Aufklärung dieser Art von Mischkrystallbildung muß weiteren, besonders röntgenographischen Arbeiten vorbehalten bleiben und damit der Versuch einer Klassifikation derselben.)

II. Jodide.

Herstellung der Lösungen. Das zu den Versuchen verwandte Kupferjodür wurde in bekannter Weise aus Kupfersulfat, Kaliumjodid und schwefliger

Säure dargestellt. Der Niederschlag wurde mit schwefeldioxydhaltigem Wasser und schließlich mit Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet. Das Jodsilber wurde aus Silbernitrat und Jodkalium dargestellt, bei 130° getrocknet und im Dunkeln verwahrt.

Bei der Darstellung der Mischkrystalle habe ich wieder durch Variation der Konzentrationsverhältnisse der jodwasserstoffsäuren Lösungen Mischkrystalle wechselnder Zusammensetzung zu erzielen versucht. Im Gegensatz zu den Chloriden und Bromiden ist hier die Silberverbindung etwa zwanzigmal leichter löslich als die Cuproverbindung. Als Lösungsmittel diente eine von Merck frisch bezogene Jodwasserstoffsäure, Dichte 1.96, die nur wenig durch ausgeschiedenes Jod verfärbt war; sie wurde auf die Dichte 1.6 verdünnt. Die geringeren Löslichkeitsunterschiede der beiden Stoffe ermöglichten hier weitgehende Änderungen in der Zusammensetzung der zur Krystallisation zu bringenden Lösungen. Als Ausgangsmaterial dienten jodwasserstoffsäure Lösungen, die durch mehrtägiges Stehenlassen und Schütteln von Säure mit Jodsilber, Kupferjodür und einem Gemisch der beiden Stoffe annähernd kalt gesättigt worden waren. Diese Lösungen seien in der Folge mit Silberlösung, Kupferlösung und Silberkupferlösung bezeichnet. Ihr Gehalt war annähernd der folgende:

10 cm^3 Silberlösung enthielten 3.37 g Jodsilber;

10 cm^3 Kupferlösung enthielten 0.29 g Kupferjodür;

10 cm^3 Silberkupferlösung enthielten 3.02 g Jodsilber und 0.15 g Kupferjodür.

Darstellung der Mischkrystalle. Wie bei den Chloriden und Bromiden wurden auch hier die Substanzen im Einschmelzrohr durch Erhitzen zur vollständigen Lösung gebracht. Hierzu war bei den silberreichen Lösungen eine Temperatur von 140 bis 160° , bei den kupferjodürreichen eine solche von 170 bis 190° notwendig. Die Krystallisation setzte beim langsamen Abkühlen bei 120 bis 180° ein, doch scheinen die Lösungen Neigung zur Übersättigung zu haben. Nach vollständigem Abkühlen und mehrstündigem Stehen wurden die Krystalle auf einen Jenaerglasfiltertiegel gespült, scharf abgesaugt, mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure, Dichte 1.6, befeuchtet und abermals abgesaugt. Hierauf wurde noch dreimal mit je zirka $3\ cm^3$ verdünnter Jodwasserstoffsäure (1 Teil Säure, Dichte 1.6, + 3 Teile Wasser) und schließlich mit Wasser und Alkohol nachgewaschen und bei 110 bis 120° getrocknet. Zur Kontrolle wurden auch noch reines Jodsilber und Kupferjodür aus Jodwasserstoffsäure umkrystallisiert.

Nachstehend seien die angewandten Substanzmengen für die einzelnen Präparate gesondert angegeben:

Präparat 1. In $2.5\ cm^3$ Kupferlösung und $2.5\ cm^3$ Jodwasserstoffsäure, Dichte 1.6, wurden 4 g Jodsilber gelöst.

Präparat 2. In $5\ cm^3$ Silberlösung und $5\ cm^3$ Kupferlösung wurden 4 g Jodsilber gelöst.

Präparat 3. In $5\ cm^3$ Silberkupferlösung wurden 2 g Jodsilber gelöst.

Präparat 4. In $5\ cm^3$ Kupferlösung wurden $2.5\ g$ Jodsilber gelöst.

Präparat 5. In $7\ cm^3$ Silberkupferlösung wurden 1 g Jodsilber und $0.47\ g$ Kupferjodür gelöst.

Präparat 6. In $8\ cm^3$ Silberkupferlösung wurden 2 g Kupferjodür gelöst.

Präparat 7. In $2.5\ cm^3$ Silberlösung und $2.5\ cm^3$ Jodwasserstoffsäure, Dichte 1.6, wurden 2 g Kupferjodür gelöst.

Quantitative Analyse der Mischkrystalle. Da bereits günstige Ergebnisse von elektrolytischen Gold- und Silberbestimmungen in zyanalischer

Lösung von K. Fuchs¹ und Neumann-Spallart² mitgeteilt wurden, schien es mir vorteilhaft, diese Bestimmungsart in Kombination mit der Filterstäbchenmethode auch für die Bestimmung des Silbers und Kupfers in den erhaltenen Präparaten zu versuchen. Zur Prüfung der Methode wurden kleine Mengen Jodsilbers und Kupferjodürs bei 110 bis 120° getrocknet, in einem Pregl'schen Schweinchen ausgewogen, hierauf in einem 50-cm³-Maßkolben unter gelindem Erwärmen in möglichst wenigen Tropfen einer frisch bereiteten 10⁰/₀igen Zyankaliumlösung gelöst; nach dem Erkalten wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. In derselben Weise wurde eine zweite, von der ersten abweichend zusammengesetzte Lösung hergestellt. Von diesen Lösungen wurden 5 cm³ abpipettiert und zur Analyse verwendet. Zum Zweck der Bestimmung wurden Silber und Kupfer gemeinsam kathodisch niedergeschlagen und zur Kontrolle der nachfolgenden Einzelbestimmungen gewogen. Darauf wurden die Metalle in einem Mikro-Jenaerbecher mit verdünnter halogenfreier Salpetersäure von der Kathode abgelöst und aus der etwas verdünnten Lösung das Silber mit Salzsäure gefällt. Durch zehn Minuten langes Erwärmen am Wasserbad wurde der Niederschlag zusammengeballt und darauf das Becherrchen unter der Wasserleitung gut abgekühlt. Lösung und Niederschlag wurden nun durch das Filterstäbchen getrennt und die erstere in das gereinigte Probierglas des Elektrolysenapparates abgezogen. Niederschlag, Filterstäbchen und Becherrchen wurden mit salpetersäurehaltigem Wasser nachgewaschen und schließlich 20 Minuten bei 130° getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen. Die nun durch die Waschlüssigkeit sehr verdünnte kupferhaltige Lösung wurde vorerst am Wasserbad unter Aufblasen von staubfreier Luft bis zur Trockene verdampft, der Rückstand mit 1 bis 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und einigen Tropfen Wasser befeuchtet und am Sandbad bis zum Erscheinen von Schwefeltrioxyddämpfen erwärmt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen auf zirka 5 cm³ wurde das Kupfer nach den Vorschriften von Pregl aus der schwefelsauren Lösung abgeschieden und gewogen.³

Ergänzend sei noch hinzugefügt: Die Abscheidung des Silbers und Kupfers aus der zyankalischen Lösung erfolgt unter Erwärmen der Flüssigkeit bis zum gelinden Sieden. Die Abscheidung dauert bei einem Metallgehalt von zirka 6 mg 20 bis 30 Minuten. Die Spannung betrage zu Anfang des Versuches, bis das Silber der Hauptsache nach abgeschieden ist und die ersten Spuren von Kupfer erscheinen, nur 1·5 bis 1·8 Volt. Dann steigere man die Spannung auf 2 Volt und nach etwa 5 Minuten weiter auf 2·5 Volt und warte, bis auch die Hauptmenge des Kupfers ausgefällt ist, was man leicht daran erkennt, daß nach dem Verdünnen mit etwas Wasser der Zuleitungsdraht der Kathode nach einigen Minuten nur mehr eine geringe Kupferausscheidung erkennen läßt. Ist dies erreicht, so steigere man die Spannung auf 3·5 Volt, verdünne nochmals und beobachte, ob sich nun während weiterer 10 Minuten noch sichtbare Mengen von Kupfer am Zuleitungsdraht abscheiden. Ist dies nicht der Fall, so kühlt man das Elektrolysengefäß in kaltem Wasser ab. Die weitere Behandlung erfolgt genau nach den Angaben von Pregl. Hält man die Spannung, wie angegeben, zu Beginn des Versuches möglichst niedrig, so erzielt man über dem ausgeschiedenen Silber einen hellroten, dichten und fest haftenden, glänzenden Kupferniederschlag, der bei vorsichtigem Trocknen keine Neigung zur Oxydation zeigt. Zu Anfang des Versuches scheidet sich anodisch ein hell gelbgrüner Belag ab, der sich aber nach kurzer Zeit wieder vollkommen löst. Die Stromstärke betrug 0·04 bis 0·12 Ampere. Die von K. Fuchs und Spallart-Neumann angegebenen hohen Stromstärken habe ich nie angewandt. Vermeidet man bei der Auflösung der Jodide sorgfältig einen Überschuß an Cyankalium, so ist keine anodische Lösung des Platins von störender Größenordnung während der Dauer eines Versuches zu befürchten, wovon ich mich durch mehrmalige Kontrolle des Anodengewichtes überzeugen konnte. Es erwies sich bei silberreichen Niederschlägen von Vorteil, der zur Ablösung der Metalle verwendeten verdünnten halogenfreien Salpetersäure (1 Teil Salpetersäure,

¹ Fuchs, Mikrochemie I (1923), 86 ff.

² Neumann-Spallart, Mikrochemie II (1924), 157 ff.

³ Pregl, Die quantitative org. Mikroanalyse (Berlin 1923), 164 ff.

Dichte 1·3, + 1 Teil Wasser) 1 bis 2 Tropfen halogenfreies Perhydrol zuzufügen. Es scheint, als ob das Silber die Neigung hätte, sich mit dem Platin oberflächlich zu legieren und dann in reiner Salpetersäure schwer wieder vollkommen in Lösung zu gehen. Da sich beim Eintauchen der Platinkathode in die am Wasserbad erwärmte Flüssigkeit eine lebhaft Gasentwicklung einstellt und daher ein Versprühen von Flüssigkeit zu befürchten ist, so bedecke man das Bechergen während des Lösevorganges mit dem Kühler des Elektrolysenapparates.

Fast immer zeigt die Kathode nach dem Ablösen der Metalle eine geringe Gewichtsverminderung von 5 bis 15 γ , die auf das Mitreißen kleinster Platinteilchen bei der Ablösung des niedergeschlagenen Metalles zurückzuführen ist. Dies zeigt sich, wenn auch in geringerem Maße, beim Ablösen von Kupfer in reiner Salpetersäure. Daß daran nicht etwa der Perhydrolzusatz die Schuld trägt, konnte ich an der durch mehrmaliges Auskochen in perhydrolhaltiger Salpetersäure gereinigten Platinkathode zeigen, die nach dieser Behandlung und einem darauf folgenden zehn Minuten langen Erwärmen am Wasserbad in perhydrolhaltiger Salpetersäure auf 1 bis 2 γ gewichtskonstant blieb. Der Umstand, daß Platin und Silber den gleichen Gittertypus bei nur um 3 $\frac{0}{10}$ abweichenden Ionenabständen besitzen, läßt eine besondere Neigung zu oberflächlicher Legierung verständlich erscheinen. Möglicherweise erklärt sich das dagegen weniger ausgeprägte Legierungsbestreben des Kupfers aus der etwa dreimal so großen Verschiedenheit der Ionenabstände beim Paare Platin-Kupfer.¹

Nachstehend einige Probebestimmungen:

	Angewandt:		Gefunden:	
	Ag	Cu	Ag	Cu
1.	4·574 mg	5·247 mg	4·566 mg	5·244 mg
2.	4·574 mg	5·247 mg	4·584 mg	5·250 mg
3.	6·602 mg	3·311 mg	6·594 mg	3·308 mg
4.	6·602 mg	3·311 mg	6·606 mg	3·316 mg

Zur Analyse der Mischkristallpräparate wurden je zirka 60 mg eingewogen und in einem 25 cm³ Maßkolben in der früher beschriebenen Weise gelöst. Von diesen Lösungen wurden je 5 cm³ zu einer Analyse verwendet. Nur bei Präparat 2, das als erstes zur Analyse kam, wurden zwei Einzelproben eingewogen und analysiert. Die Analysen geben natürlich nur die durchschnittliche Zusammensetzung der Proben an. Wie späterhin gezeigt werden wird, sind die Präparate in bezug auf die quantitative Zusammensetzung der einzelnen Krystalle nicht völlig homogen, was auch bei der Art der Darstellungsweise durchaus verständlich ist. Da die starke, heiße Jodwasserstoffsäure bei der Herstellung der Präparate die Glasröhren etwas angriff, so war auch mit einer kleinen Verunreinigung der Krystalle durch Glassubstanz zu rechnen. Die Ergebnisse der Analysen der Präparate 1 und 3 weisen auf diesen Umstand hin. Bei den stärker kupferjodürhaltigen Mischkristallen wird dieser Umstand dadurch kompensiert, daß leicht etwas zu viel Kupfer bei der Analyse gefunden wird, eine Folge des geringen Kieselsäuregehaltes des Kupferniederschlags. Dazu kommt noch, daß möglicherweise schon bei 110 bis 120° das Kupferjodür etwas Jod abgibt.² Die Analysenresultate sind befriedigend, wenn man bedenkt, daß zur Errechnung der prozentischen Zusammensetzung an Jodsilber und Kupferjodür die gefundenen Silber- und Kupferwerte mit den Faktoren 2·177, respektive 2·997 zu multiplizieren sind.

¹ Neuburger, l. c. 78, 79, 80.

² Frers, Über die Koexistenz von Ionen- und Elektronenleitung in den festen Cuprohaloiden. Dissertation (Halle 1923), 55.

Nachstehend die Analysenergebnisse:

Präparat 1 (Einwage 12·430 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	5·080 mg	0·424 mg	88·95 ⁰ / ₁₀	10·22 ⁰ / ₁₀	99·17 ⁰ / ₁₀
II.	5·060 mg	0·422 mg	88·76 ⁰ / ₁₀	10·17 ⁰ / ₁₀	98·93 ⁰ / ₁₀

Präparat 2 (Einwage 12·057 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	4·353 mg	0·866 mg	78·59 ⁰ / ₁₀	21·54 ⁰ / ₁₀	100·13 ⁰ / ₁₀

(Einwage 10·467 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
II.	3·884 mg	0·654 mg	80·77 ⁰ / ₁₀	18·77 ⁰ / ₁₀	99·54 ⁰ / ₁₀

Präparat 3 (Einwage 12·229 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	4·130 mg	1·038 mg	73·49 ⁰ / ₁₀	25·43 ⁰ / ₁₀	98·92 ⁰ / ₁₀
II.	4·140 mg	1·052 mg	73·68 ⁰ / ₁₀	25·78 ⁰ / ₁₀	99·46 ⁰ / ₁₀

Präparat 4 (Einwage 11·797 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	2·867 mg	1·848 mg	52·89 ⁰ / ₁₀	46·96 ⁰ / ₁₀	99·85 ⁰ / ₁₀
II.	2·867 mg	1·868 mg	52·90 ⁰ / ₁₀	47·45 ⁰ / ₁₀	100·35 ⁰ / ₁₀

Präparat 5 (Einwage 11·691 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	2·115 mg	2·360 mg	39·42 ⁰ / ₁₀	60·50 ⁰ / ₁₀	99·92 ⁰ / ₁₀
II.	2·126 mg	2·366 mg	39·59 ⁰ / ₁₀	60·65 ⁰ / ₁₀	100·24 ⁰ / ₁₀

Präparat 6 (Einwage 11·915 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	0·756 mg	3·438 mg	13·81 ⁰ / ₁₀	86·46 ⁰ / ₁₀	100·27 ⁰ / ₁₀
II.	0·752 mg	3·445 mg	13·74 ⁰ / ₁₀	86·64 ⁰ / ₁₀	100·38 ⁰ / ₁₀

Präparat 7 (Einwage 11·827 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	0·600 mg	3·507 mg	11·04 ⁰ / ₁₀	88·86 ⁰ / ₁₀	99·90 ⁰ / ₁₀
II.	0·606 mg	3·522 mg	11·15 ⁰ / ₁₀	89·24 ⁰ / ₁₀	100·39 ⁰ / ₁₀

In der folgenden kleinen Tabelle ist das Verhältnis Jodsilber zu Kupferjodür in den angewandten Lösungen sowie in den aus-
geschiedenen Mischkrystallen dargestellt.

Gew. % AgJ ¹		Nr.
in der Lösung	in den Krystallen	
98·2	88·9	1
97·5	79·7	2
98·0	73·6	3
94·5	52·9	4
84·5	39·5	5
53·0	13·8	6
29·6	11·1	7

Optische Untersuchung der Mischkrystalle. Sämtliche Mischkrystalle weisen einen gelben Farbton auf, der bei den jodsilberreichen Mischkrystallen heller, bei den kupferjodürreichen dunkler ist und ein sattes Zitronengelb erreicht. Die Präparate 4 und 5 weisen von allen den tiefsten Farbton auf. Das vergleichsweise herangezogene, aus Jodwasserstoffsäure umkrystallisierte Jodsilber besitzt nur einen schwachen gelblichen Stich. Allerdings steigert sich die Tiefe des Farbtons beim Zerreiben, wie dies auch in geringerem Maße an den Mischkrystallen beobachtet wurde. Das krystallisierte Kupferjodür ist weiß mit einem Stich ins Graue. Bei den nachfolgenden Einzelbeschreibungen der Präparate wird noch eine genauere Farbtonbezeichnung nach dem Ostwald'schen Farbenatlas² beigefügt.

¹ Die Zahl 98·2 bedeutet, daß auf 100 Teile gelöste Substanz 98·2 Teile Jodsilber entfallen, desgleichen die Zahl 88·9, daß auf 100 Teile Mischkrystall 88·9 Teile Jodsilber entfallen, usw.

² W. Ostwald, Farbenatlas, Leipzig, Unesma-Verlag.

Präparat 1 (88·85% AgJ) besteht ausschließlich aus drei- oder sechsseitigen, nach der Basis (0001) ausgebildeten, sehr dünnen Blättchen. Ein einziger, in der Richtung der Längsachse ausgebildeter Krystall zeigte unter gekreuzten Nicols gerade Auslöschung. Wegen der geringen Dicke der Blättchen und der geringen Doppelbrechung des Jodsilbers gelang es nicht, ein Achsenbild aufzufinden. Diese Krystalle unterscheiden sich schon bei flüchtigem Betrachtung ganz augenfällig von dem tetraedrischen Mischkrystalltypus, so daß eine Verwechslung mit diesem kaum möglich erscheint. Zweifellos handelt es sich um hexagonale Mischkrystalle vom Krystalltypus des reinen Jodsilbers. Das Präparat erwies sich im Gegensatz zu den zwei folgenden in bezug auf den Krystalltypus vollkommen einheitlich. Farbton (96 26 32).

Präparat 2 (79·68% AgJ) besteht wie Präparat 1 aus drei- und sechsseitigen Täfelchen, daneben jedoch auch aus meist sehr kleinen vierflächigen Formen, die unter gekreuzten Nicols nicht aufhellen, also regulär sind. Bei der nachfolgenden Prüfung mit Salpetersäure zeichneten sich diese Krystalle durch stärkere Jodausscheidung aus. Es handelt sich also zweifelsohne um kupferjodürreichere Mischkrystalle des kubischen Typus. Farbton (97 26 21).

Präparat 3 (73·60% AgJ) besteht wie Präparat 2 aus einem Gemisch der beiden Krystalltypen, nur sind hier die vierflächigen Formen gegenüber den Blättchen zahlreicher vertreten. Farbton (97 16 21).

Präparat 4 (52·90% AgJ) besteht nur aus von vier Flächen begrenzten Krystallen. Die Krystallflächen sind aber rau und glanzlos und geben daher am Goniometer kein scharfes Signal. Ein zirka 1·5 mm großer Krystall zeigte einen Flächenwinkel von zirka 110°, so daß es sich wohl um Tetraeder handelt. Farbton (98 16 20).

Präparat 5 (39·51% AgJ) besteht aus undurchsichtigen, mikroskopisch kleinen Krystallen, daher Krystallgestalt nicht sicher bestimmbar. Wahrscheinlich auch Tetraeder. Farbton (00 25 22).

Präparat 6 (13·78% AgJ) besteht aus vielen größeren (1 bis 1·5 mm) und regelmäßig ausgebildeten tetraedrischen Krystallen. Flächenwinkel zirka 110°. Farbton (00 50 16).

Präparat 7 (11·10% AgJ) besteht aus tetraedrischen Krystallen. Eine Winkelmessung an einem zirka 2 mm großen, gut ausgebildeten Krystall ergab als Flächenwinkel 109° 30', gegenüber dem theoretischen Wert von 109° 28'. Farbton (01 40 18).

Ergänzend sei darauf hingewiesen, daß Quercigh¹ durch Eindunsten einer mit Jodsilber und Kupferjodür gesättigten Jodwasserstoffsäure im Vakuumexikator über Pottasche und durch Absondern der ausgeschiedenen Krystalle in gleichen Zeiträumen tetraedrische Mischkrystalle mit einem Gehalt von 6·91, 11·20, 62·8 und 88·54 Gewichtsprozenten Jodsilber erzielte. Das letztere Präparat erwies sich aber bereits mit einem geringen Anteil doppelbrechender Kryställchen vermischt.

Prüfung der Mischkrystalle auf Homogenität. Die Mischkrystalle wurden sowohl in ihrer ursprünglichen Form als auch im zerdrückten Zustande auf einem hohlgeschliffenen Objektträger mit Salpetersäure, Dichte 1·25, und Ammoniak, Dichte 0·95, behandelt. Alle Präparate wurden durch diese Reagenzien angegriffen. Die kupferjodürreicheren Mischkrystalle färbten sich mit Salpetersäure unter Jodabscheidung fast plötzlich braun bis schwarz, die kupferjodürärmeren langsamer honiggelb bis lichtbraun. Mit Ammoniak lieferten die Krystalle eine leicht grünlische bis violettblaue Färbung, die auch noch nach dem Entfernen des Ammoniaks und Abspülen mit Wasser, wenn auch in vermindertem Ausmaß, bestehen blieb. Selbst in dem kupferjodürärmsten Präparat 1 ließ sich nach wenig Minuten langem Behandeln der Krystalle mit obigen Reagenzien reichlich Kupfer mittels der Tripel-

¹ Quercigh, l. c. 827 ff.

nitritreaktion in den Flüssigkeiten nachweisen. Die einzelnen Präparate unterschieden sich nur quantitativ in ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber diesen Reagenzien. Die Einwirkung erfolgte ohne Zerstörung der äußeren Kristallgestalt, doch war eine Korrosion der Oberflächen besonders bei den kupferjodürreichen Mischkrystallen sehr deutlich erkennbar. Scharfe Einwirkungsgrenzen wurden demnach nicht beobachtet. Diese Ergebnisse stehen in einem gewissen Gegensatz zu den Angaben Spencers¹, der beobachtete, daß natürlicher Miersit mit verdünnter kalter Salpetersäure keine Jodausscheidung zeigt. Da mir keine Probe des Minerals zur Verfügung stand, konnte ich diese Unstimmigkeit nicht weiter verfolgen. Hiezu sei noch bemerkt, daß das Auftreten von scharfen Einwirkungsgrenzen an die normale Verteilung der Atomarten im Raumgitter gebunden ist.² Diese Bedingung ist bei aus Lösungen von verhältnismäßig tiefer Temperatur rasch auskristallisierenden Mischkrystallen meist nicht erfüllt, da ihre Bildung in einem Temperaturgebiet verminderten oder fehlenden Platzwechsels erfolgt. So konnte auch Paneth³ zeigen, daß die Adsorptionsfähigkeit von künstlichem und natürlichem Bleisulfid verschieden groß ist, was Paneth dem Umstand zuschreibt, daß das natürliche Bleisulfid ein besonders regelmäßiges Gitter aufweist. Die erwähnte Unstimmigkeit verliert allerdings auch dadurch an Gewicht, daß Spencer meines Erachtens durch seine Probe nicht eine absolute Widerstandsfähigkeit des Minerals dargetan hat. Immerhin scheint es nicht ausgeschlossen, daß auch in diesem Falle natürliche und künstliche Mischkrystalle ein verschiedenes Verhalten zeigen.

Die vorhandenen Farbabstufungen der verschiedenen Krystalle zeigten, daß Mischkrystalle schwankender Zusammensetzung vorlagen. Der größere Anteil eines jeden Präparates verhielt sich jedoch den Reagenzien gegenüber ziemlich gleichartig, und nur der kleinere Teil zeigte deutlich abweichende Farbtöne. Ich gewann den Eindruck, daß die endständigen Glieder der Mischungsreihe, d. h. die Präparate 1 und 7, die geringste Inhomogenität bei dieser Prüfung aufwiesen.

Schmelzversuche. Wie schon Goßner, Groth und Spencer beobachtet haben, erfahren der natürliche Miersit und jodsilberreiche künstliche Mischkrystalle nach dem Schmelzen und darauf folgendem Abkühlen eine Umwandlung, die in einem Zerfall in einen stärker gelb gefärbten isotropen Anteil und in einen in diesen eingebetteten schwach gelblichen, doppeltbrechenden und gerade auslöschenden Gemengteil besteht. Quercigh, der einschlägige Beobachtungen an Mischungen verschiedener Zusammensetzung ausführte, stellte fest, daß sich diese Erscheinung bis zu Mischungen mit einem Mindestgehalt von 75 Molekülprozent Jodsilber verfolgen läßt. Diese Beobachtungen wurden so gedeutet, daß bei tieferen Temperaturen das Lösungsvermögen der beiden Stoffe ineinander beschränkt ist und Mischungen dieser Zusammensetzungen in einen kupferjodürreicheren und isotropen Anteil und in reines, unterhalb 147° doppeltbrechendes Jodsilber (Jodyrit) zerfallen. Quercigh konnte aber auch zeigen, daß Mischungen mit 75, 80 und 85 Molekülprozent Jodsilber, die nach dem Schmelzen doppeltbrechende Anteile enthielten, durch 350 Stunden langes Erwärmen am Wasserbad vollkommen homogen und isotrop wurden. Auch die Mischungen mit 90 und 95 Molekülprozent Jodsilber zeigten bei derselben Behandlung eine deutliche Verminderung des anisotropen Anteils. Dieses Verhalten deutet Quercigh so, daß bei der Umwandlungstemperatur von 147° das Phasengleichgewicht wegen der zu raschen Abkühlung im allgemeinen nicht mehr erreicht und so eine geringe Löslichkeit der beiden Stoffe ineinander vorgetäuscht wird.

Bei den Schmelzversuchen wurde wie folgt vorgegangen. Einige Kriställchen der Präparate wurden am Objektträger über einer Mikroflamme tunlichst rasch zum Schmelzen gebracht und unter dem Deckgläschen beobachtet. Nur die Präparate 1, 2 und 3 zeigten nach dem Erstarren in abnehmender Menge doppeltbrechende

¹ Spencer, Zeitschrift f. Kristallographie und Mineralogie (1902), 35, 455 ff.

² Tammann, l. c. 329 ff.

³ Paneth, Ber. 57, 1219 (1924).

Anteile. Daß auch Präparat 3 mit 73·60 Gewichtsprozent Jodsilber entsprechend zirka 70 Molekülprozent doppelbrechende Anteile zeigte, während Quercigh die Grenze bei 75 Molekülprozent Jodsilber fand, erklärt sich aus der geringen angewandten Substanzmenge und der dadurch bedingten raschen Abkühlung, die, wie schon vorher erwähnt, die Einstellung des Phasengleichgewichts beeinträchtigt. Es gelang mir, durch gelindes, zirka eine Minute langes Erwärmen des Präparates die doppelbrechenden Anteile ganz zum Verschwinden zu bringen. Wie weit das Phasengleichgewicht also tatsächlich erreicht wird, hängt von den experimentellen Bedingungen ab.

In diesem Zusammenhang sollen auch die an den Krystallen des Präparates 1 beobachteten Entmischungserscheinungen beschrieben werden. Werden die nach der Basis ausgebildeten hexagonalen Blättchen, die sich selbstverständlich optisch isotrop verhalten, am Objektträger gelinde erwärmt, so erfahren sie eine Umwandlung, die durch Entmischungserscheinungen gekennzeichnet ist. Die vorher einheitlichen und isotropen Krystalle zeigen nach dem Abkühlen kleine, doppelbrechende Pünktchen. Bei mehrmaligem Wiederholen des Versuches wurde festgestellt, daß das Auftreten dieser Pünktchen nicht an bestimmte Stellen der Krystalle gebunden ist. Diese Umwandlungen erfolgen ohne Beeinträchtigung der Krystallgestalt der Blättchen sowie ihrer lamellaren Struktur und erscheinen an die Erwärmung auf eine Mindesttemperatur gebunden. Zweistündiges Erhitzen auf 150° zeitigte noch keinen derartigen Erfolg, wohl aber zehn Minuten langes Erwärmen auf 160 bis 162°. Dabei konnte auch festgestellt werden, daß bei der letzteren Temperatur die erwähnten Mischkrystalle einen ähnlichen Farbumschlag von Hellgelb in Orange aufweisen wie das reine Jodsilber bei 147°. Wurden die Mischkrystalle und reines Jodsilber gleichzeitig am Objektträger über einer Mikroflamme erwärmt, so zeigten die ersteren den erwähnten Farbumschlag deutlich später, das heißt bei höherer Temperatur. Durch vergleichweises, gleichzeitiges Erwärmen der beiden Präparate im Trockenschrank wurde festgestellt, daß der besagte Farbumschlag bei den Mischkrystallen bei einer um zirka 15° höheren Temperatur erfolgte als beim reinen Jodsilber. Wurden die Mischkrystalle bis auf diese Temperatur erwärmt und nur wenige Minuten auf derselben erhalten, so zeigten sie nach raschem Abkühlen die früher erwähnten Entmischungserscheinungen, die sich in dem Auftreten doppelbrechender Pünktchen zu erkennen gaben. Erwähnt sei noch, daß der Farbumschlag bei den Mischkrystallen allmählicher und nicht so sprunghaft erfolgt als beim reinen Jodsilber. Ob es sich aber bei den Mischkrystallen um einen scharf bestimmten Umwandlungspunkt oder um ein Umwandlungsintervall handelt, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Durch zweistündiges Erhitzen auf 120° oder zehn Minuten langes Erhitzen auf 140° konnten diese Entmischungserscheinungen wieder vollkommen rückgängig gemacht werden. Die getemperten Krystalle erwiesen sich wie vor dem Versuch einheitlich und isotrop. Wurde aber das Präparat bis zum Schmelzen erhitzt, so zeigte es den bereits bekannten Zerfall in zwei Gefügebestandteile (s. o.). Ein Unterschied ergab sich nur insofern gegenüber dem bloßen Erwärmen bis zum Umwandlungspunkt, als nun die Substanz zu einer zusammenhängenden Schmelze erstarrt war. Damit im Zusammenhang war natürlich die in den Krystallblättchen vorhandene gewesene Orientierung nach der Basisfläche, die das optisch isotrope Verhalten dieser Krystalle bedingte, verlorengegangen. Durch Tempern der Schmelze bei 140° konnte dieselbe wohl homogenisiert werden, doch stellte sich die früher vorhandene kristallographische Orientierung nicht wieder ein. Die getemperte Schmelze erwies sich als einheitlich doppelbrechend. Auch die Präparate 2 und 3 zeigten Anzeichen solcher Entmischungserscheinungen. Wegen der Inhomogenität dieser Präparate (vgl. p. 370 und 371) und der dadurch bedingten Komplizierung der Verhältnisse waren sie jedoch zu einem Studium wenig geeignet. Die Deutung dieser Ergebnisse soll im vorletzten Abschnitt versucht werden.

Photolumineszenz (Fluoreszenz) des Kupferjodürs und der Mischkrystalle im ultravioletten Licht. Sowohl

reines Kupferjodür als auch ein Teil der Mischkrystalle zeigten eine bemerkenswerte Photolumineszenz im ultravioletten Licht. Die Präparate wurden nach dem Verfahren von H. Lehmann¹ im Fluoreszenzmikroskop auf einem Objektträger aus Bergkrystall mit einem Euphosgläschen bedeckt betrachtet. Diese Fluoreszenzerscheinungen scheinen bisher noch nicht beobachtet worden zu sein. Reines krystallisiertes Kupferjodür wies eine sehr lebhafte rotviolette Fluoreszenz auf, während ein anderes, durch Fällung erzeugtes Präparat, das nicht aus Jodwasserstoffsäure umkrystallisiert worden war, eine schwächere und stark abweichende blauviolette Lumineszenz zeigte. Der Fluoreszenzeffekt scheint also durch die Herstellungsbedingungen merklich beeinflussbar. Reines Jodsilber, sowohl gefälltes wie umkrystallisiertes, ließ keine Fluoreszenz erkennen. Die einzelnen Präparate wiesen bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht folgende Farbtöne auf, die mangels einer bisherigen genaueren Festlegung wie folgend bezeichnet werden sollen:

Präparat 1 und 2 fluoreszierten nicht.

Präparat 3 zeigte an einzelnen Krystallen eine rote Fluoreszenz, wenn durch geeignete Verstellung des Kondensors ein winziger Brennfleck auf ein einziges Kryställchen gerichtet wurde.

Präparat 4 fluoreszierte in seiner ganzen Masse gelborange.

» 5 » » » » rotorange.

» 6 » » » » zinnoberrot.

» 7 » » » » auffallend

kräftig in einem bläulichen Farbton als das vorhergehende Präparat und näherte sich in der Farbwirkung dem reinen Kupferjodür, war aber andererseits von diesem noch sehr gut durch die Nuance der Färbung zu unterscheiden.

Bei Mischung von zwei verschiedenen Präparaten waren die einzelnen Bestandteile gut unterscheidbar, doch hatte ich den Eindruck, als ob mit zunehmendem Jodsilbergehalt und dem damit immer mehr nach Gelb hinneigenden Fluoreszenzlicht die Unterschiede geringer würden. Zur Kontrolle stellte ich mir auch verschiedene erschmolzene Mischungen von Kupferjodür und Jodsilber her. Auch diese zeigten genau dasselbe qualitative Verhalten. Immer war mit steigendem Jodsilbergehalt eine Änderung des Fluoreszenzlichtes nach Gelb hin verbunden. Ein inniges mechanisches Gemenge der beiden Stoffe zeigte, wie erwartet wurde, entweder keine Fluoreszenz dort, wo die Kupferjodürteilchen von Jodsilber umhüllt waren, oder dort, wo sie vom Licht getroffen werden

¹ Vgl. z. B. Stähler, Handbuch d. anorg. chem. Arbeitsmethoden (Berlin u. Leipzig 1919), 2, 815.

konnten, die Fluoreszenzfarbe des reinen Kupferjodürs. Es gelang mir bisher nicht, einwandfrei festzustellen, ob durch längeres inniges Verreiben der beiden festen Stoffe, besonders bei etwas erhöhter Temperatur, bereits Mischkrystallbildung und damit eine Änderung des Fluoreszenzlichtes eintritt, was bei der Mischbarkeit beider Stoffe und der Plastizität des Jodsilbers durchaus möglich wäre. Ein Nachlassen der Fluoreszenzfähigkeit während einer Versuchsdauer von fünf bis zehn Minuten habe ich nicht beobachtet. Wohl aber hatte ich den Eindruck, als ich die im Dunkeln verwahrten Präparate zehn Wochen später neuerlich untersuchte, daß die Fluoreszenzfähigkeit etwas abgenommen hatte. Alle Präparate zeigten im Fluoreszenzmikroskop ein sehr einheitliches Bild. Nur selten gewahrte ich ein Kryställchen, das durch seinen abweichenden Farbton auf eine andere Zusammensetzung schließen ließ. Dies steht auf den ersten Blick in Gegensatz zu den Ergebnissen, die durch Prüfung der Krystalle auf ihre Homogenität erzielt wurden. Der Widerspruch läßt sich aber wenigstens teilweise erklären, wenn man annimmt, daß die Qualität des Fluoreszenzlichtes nur durch die chemische Zusammensetzung der äußersten Krystallschicht bedingt ist und daß ultraviolettes Licht sehr rasch beim Eindringen in den Krystall absorbiert wird. Die äußersten Schichten dürften aber bei allen Krystallen ein und desselben Präparates ziemlich gleichartig zusammengesetzt sein.

Um über die Zusammensetzung des Fluoreszenzlichtes noch Näheres zu erfahren, wurden die Präparate während der Bestrahlung mit einem geradsichtigen Fernspektroskop beobachtet.¹ Hierbei ergab sich folgendes: Reines, aus Jodwasserstoffsäure umkrystallisiertes Kupferjodür lieferte ein Fluoreszenzlicht, dessen Spektrum sich vom roten Ende bis ins Orange erstreckte und anderseits das blaue Ende aufwies. Der mittlere Teil des Spektrums war nur ganz schwach wahrnehmbar.

Alle übrigen derart untersuchten Präparate zeigten den mittleren Teil des Spektrums stärker ausgebildet und die Enden desselben in wechselndem Maße verkürzt. So zeigte:

Präparat 4	die Spektralfarben von Rotorange bis Grün,
» 5	» » » » Blaugrün,
» 6	» » » » Rot bis Blaugrün,
» 7	» » » » Dunkelrot bis Blaugrün.

Präparat 4, das von den erwähnten gut fluoreszierenden Präparaten den größten Jodsilbergehalt aufwies, zeigte bemerkenswerterweise den engsten Spektral-

¹ Verhandlg. d. deutschen physik. Gesellschaft, XIII, Nr. 23, 1103 (1911)

bezirk. Linien und Banden wurden nicht beobachtet, ebenso wurde kein Nachleuchten festgestellt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in den Mischkrystallen von Silberjodid und Kupferjodür das ausgesandte Fluoreszenzlicht mit steigendem Silberjodidgehalt eine Intensitätsverminderung an den Lichtarten extremer Wellenlängen und eine Vermehrung an solchen der mittleren gegenüber dem reinen Kupferjodür erfährt.

Es bleibt noch übrig zu bemerken, daß durch diese Feststellungen die Frage nach dem Träger dieser Leuchterscheinungen noch nicht einmal berührt wurde. Wir müssen es vorläufig unentschieden lassen, ob die Emissionsfähigkeit dem Kupferjodürmolekül oder einem Molekülkomplex oder vielleicht einer noch unbekanntem spurenweisen Beimengung zukommt, die mit den Kupferjodürmolekülen zusammen das fluoreszenz System bildet. Alle bisherigen Erfahrungen an fluoreszenten und phosphoreszenten festen Körpern deuten darauf hin, daß es sich dabei um sehr komplizierte Systeme handelt. Den von Niels Bohr entwickelten Vorstellungen folgend, können Elektronen eines Atoms durch Energiezufuhr, zum Beispiel Strahlung, in weiter vom Atomkern entfernte Quantenbahnen gehoben werden. Die Rückkehr des Elektrons in die ursprüngliche Lage ist mit der Abgabe der zwischen beiden Quantenbahnen bestehenden Energiedifferenz in Form von Strahlung bestimmter Wellenlänge verbunden. Wenngleich auch diese Vorstellungen nur auf den einfachsten Fall, nämlich die Resonanzstrahlung einatomiger Gase, anwendbar sind und der Fluoreszenz und Phosphoreszenz fester Lösungen ein viel komplizierterer Mechanismus zugrunde liegen muß, so läßt sich doch auch in derartigen Fällen nach Pringsheim¹ eine „Einheit höherer Ordnung“, etwa ein Molekülkomplex denken, in dessen zusammenhängendem, wenn auch viel komplizierterem Kraftfeld sich ähnliche Vorgänge abspielen. Auch hier würden Erregung und Lichtemission von Elektronensprüngen auf innerhalb des gedachten Komplexes möglichen Quantenbahnen begleitet sein. Auf Grund dieser Vorstellungen ist die Änderung des Fluoreszenzlichtcharakters durchaus verständlich. Der teilweise Ersatz des Kupferatoms durch das größere und kompliziertere Silberion (das Raumgitter des regulären Jodsilbers ist von Ionen besetzt) kann nicht ohne Einfluß sein und ist wohl auch die Ursache des beobachteten Phänomens.

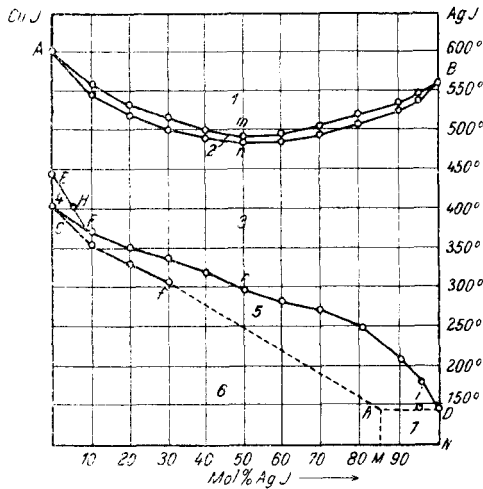
Da das Kupferjodür einen positiven Ausdehnungskoeffizienten besitzt, also beim Erwärmen eine Vergrößerung der Atomabstände eintreten muß, hielt ich es für wahrscheinlich, daß ein Erwärmen von Kupferjodür von einem ähnlichen Effekt begleitet sein könnte wie der teilweise Ersatz des Kupfers durch Silber. Das Experiment bestätigte diese Vermutung. Wurde krystallisiertes Kupferjodür während der Bestrahlung erwärmt, so änderte sich das Fluoreszenzlicht mit steigender Temperatur deutlich von Rotviolett nach Orange hin, bis es schließlich bei zirka 400° (der Farbe des Präparates nach zu urteilen) in einem fahlen weißlichen Leuchten endigte. Die spektroskopische Prüfung der Erscheinung ließ auch in diesem Fall eine starke Intensitätssteigerung im mittleren, besonders aber im grünen Teil des Spektrums erkennen. Ganz ähnlich verhielten sich auch die Mischkrystalle von Kupferjodür und Silberjodid beim Erhitzen, nur mit dem Unterschied, daß bei denselben der gleiche Effekt schon bei niedrigerer Temperatur eintrat.

Deutung der Ergebnisse auf Grund des Zustanddiagramms des Zweistoffsystems Silberjodid-Kupferjodür und der Röntgenogramme beider Stoffe. Die gewonnenen

¹ Pringsheim, Phosphoreszenz und Fluoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie (Berlin 1923), 7.

experimentellen Ergebnisse fügen sich wiederum dem bereits bekannt gewordenen Tatsachenmaterial gut ein, über das im folgenden zunächst kurz berichtet werden soll, wobei ich im wesentlichen der Abhandlung von Quercigh¹ folge. Das von ihm ermittelte Zustandsdiagramm (siehe Fig.) muß wiedergegeben werden, da sonst die folgenden Ausführungen an Klarheit und Anschaulichkeit einbüßen würden.

Das Kupferjodür erwies sich in dem untersuchten Temperaturgebiet als trimorph. Bei 402° geht es aus seiner kubischen Modifikation, die Quercigh als γ -Kupferjodür bezeichnet, in die schon von Goßner² entdeckte, doppelbrechende, rote Modifikation über. Diese wird von Quercigh als stark doppelbrechend und von stark länglichem, prismatischem Habitus beschrieben. Sie zeigt in der Längsrichtung gerade Auslöschung und wird von Quercigh als β -Kupferjodür bezeichnet. Bei 440° geht diese Modifikation wieder in eine kubische, von Quercigh



als α -Kupferjodür bezeichnete über, die bei 602° schmilzt. Das Jodsilber erwies sich in dem untersuchten Temperaturgebiet als dimorph. Bei 147° verwandelt sich die blaßgelbe, hexagonale und schwach doppelbrechende Modifikation in die orange-farbige und einfachbrechende Form um, die dann bei 550° schmilzt. Quercigh bezeichnet die erstere als β -Jodsilber, die letztere als α -Jodsilber.

$A m B$ bezeichnet die Liquiduslinie, $A n B$ die Soliduslinie. Längs der Linie $E H F$ erfolgt die Umwandlung der α -Mischkristalle in die doppelbrechenden β -Mischkristalle. Diese Umwandlung konnte nur optisch aufgefunden werden. Die Kurve $C r D$ bezeichnet den Beginn der thermisch nachweisbaren Umwandlung der α -Mischkristalle in γ -Mischkristalle, die Linie $C f h$ das Ende dieser Umwandlung, das jedoch thermisch nur zwischen C und f mit Sicherheit zu verfolgen war. Der weitere Verlauf dieses Linienzuges wurde von Quercigh unter Zuhilfenahme von dilatometrischen Angaben Rodwell's ergänzt. Die Linie $h M$ bezeichnet die Grenze der Löslichkeit von Jodsilber in Kupferjodür unter der Annahme, daß dieselbe zwischen 147° und 100° nicht merklich verschieden ist. Längs der Linie $D h$ erfolgt die Umwandlung des die maximale Löslichkeit von zirka 86 Molokülprozent

¹ Quercigh, l. c. 830.

² Goßner, Zeitschr. f. Krystallographie u. Mineralogie, 38, 131 (1904).

überschreitenden Anteils an Jodsilber von der α -Modifikation in die β -Modifikation. Da es Quereigh durch 350stündiges Tempern der Mischungen mit 75, 80 und 85 Molekülprozent Jodsilber bei 100° gelang, alle doppelbrechenden Anteile zum Verschwinden zu bringen und er weiters aus einer jodwasserstoffsaurer Lösung kubische Mischkrystalle mit zirka 86 Molekülprozent Jodsilber erzielte, nahm er die Grenzzusammensetzung der kubischen Mischkrystalle mit 86 Molekülprozent Jodsilber an. Im Felde 1 sind flüssige Schmelze und Dampf im Gleichgewicht. Im Felde 2 sind α -Mischkrystalle, Dampf und flüssige Schmelze im Gleichgewicht. Im Felde 3 sind α -Mischkrystalle und Dampf im Gleichgewicht. Im Felde 4 sind β -Mischkrystalle und Dampf im Gleichgewicht. Im Felde 5 sind α - und γ -Mischkrystalle und Dampf im Gleichgewicht. Im Felde 6 sind γ -Mischkrystalle und Dampf im Gleichgewicht. Im Felde 7 sind γ -Mischkrystalle, β -Jodsilber und Dampf im Gleichgewicht. Dieses Feld weist demnach zwei gut unterscheidbare Gefügebestandteile auf, und zwar die isotropen γ -Mischkrystalle und das anisotrope β -Jodsilber.

Längs der Linie *Dih* ist das System wegen des Erscheinens einer neuen festen Phase, nämlich des β -Jodsilbers, invariant. Hier sind α -Mischkrystalle, γ -Mischkrystalle, β -Jodsilber und Dampf im Gleichgewicht. Hinzugefügt sei aber, daß Quereigh nur die Punkte *D* und *i*, die durch einen Haltepunkt bei 147° gegeben sind, experimentell mit Sicherheit bestimmen konnte.

Nach W. B. Davey¹ besitzt das Kupferjodür ein kubisch flächenzentriertes Gitter vom Zinkblendetyp. Denselben Gittertypus weist nach Davey und Wilsiey² das kubische α -Jodsilber auf, während dem hexagonalen β -Jodsilber nach G. Aminoff³ orthohexagonale Achsen vom Wurzittypus zukommen. Die gewöhnliche, bei Zimmertemperatur beständige γ -Modifikation des Kupferjodürs und das α -Jodsilber besitzen demnach denselben Gittertypus. Die Kantenlänge des Elementarwürfels beträgt beim Kupferjodür 6·08 Å, für das Jodsilber 6·53 Å. Daraus berechnet sich der Atomabstand, beziehungsweise Ionenabstand, gleich einem Viertel der Raumdiagonale des Elementarwürfels für das Kupferjodür zu 2·63 Å, für das Jodsilber zu 2·83 Å. Der Unterschied der Atomabstände beträgt demnach 0·20 Å, oder etwas über 7%.

Die Gleichheit des Gittertypus und die Ähnlichkeit der Ionenabstände bei diesem Stoffpaar ist zweifellos die Ursache der großen Mischbarkeit. Diese wäre vermutlich auch bei Zimmertemperatur für den γ -Mischkrystalotypus eine vollständige, wenn das α -Jodsilber nicht bei 147° seinen Umwandlungspunkt hätte. Der »Masseneffekt« Spencer's wäre nach den Ergebnissen der Krystalstrukturanalyse tatsächlich als eine Stabilisierung des α -Jodsilbers durch das strukturell gleichartige γ -Kupferjodür in einem unterhalb des Umwandlungspunktes des reinen Jodsilbers liegenden Temperaturgebiete zu deuten. Die Stabilisierungsfähigkeit erreicht aber, wie ein Blick auf das Diagramm lehrt, bei 14 Molekülprozent Kupferjodür ihre Grenze. Diese Menge reicht demnach noch gerade aus, um das α -Jodsilber in isomorpher Mischung mit γ -Kupferjodür zwischen 147° und Zimmertemperatur zu stabilisieren. Wird diese Grenzzusammensetzung überschritten, so zerfallen die Mischkrystalle beim Unterschreiten der Umwandlungstemperatur des Jodsilbers in γ -Mischkrystalle mit zirka 86 Molekülprozent Jodsilber und

¹ Neuburger, l. c. 84.

² » l. c. 85.

³ » l. c. 85.

β -Jodsilber, vollkommenes Phasengleichgewicht natürlich vorausgesetzt. In Analogie glaube ich die von mir erstmalig beschriebenen Mischkrystalle vom Typus des β -Jodsilbers als eine isomorphe Mischung von β -Jodsilber und der kristallographisch und feinbaulich noch nicht näher aufgeklärten β -Modifikation des Kupferjodürs auffassen zu dürfen. Die große Ähnlichkeit beider Stoffe legt den Gedanken nahe, dem β -Kupferjodür die gleiche oder doch eine sehr ähnliche feinbauliche Struktur wie dem β -Jodsilber zuzuweisen und darin den Grund für die Möglichkeit dieser Mischkrystallbildung zu sehen. In diesem Falle würde also die beim reinen Kupferjodür nur bei höherer Temperatur und in einem sehr kleinen Temperaturintervall beständige β -Modifikation (vgl. p. 22) durch die isomorphe Mischung mit β -Jodsilber bei tieferer Temperatur stabilisiert werden. Diese jodsilberreichen Mischkrystalle sind den im Felde 4 bestehenden kupferjodürreichen Mischkrystallen wahrscheinlich analog und sollen in der Folge als β -Mischkrystalle bezeichnet werden. Zur Stützung des oben Ausgeführten möchte ich noch folgendes erwähnen. Eine Verschiebung des Stabilitätsbereiches der Modifikationen reiner Körper durch Zumischung eines zweiten bereitet dem Verständnis keinerlei Schwierigkeiten, ist allgemein bekannt und auch anderweit experimentell belegt.¹ Auch ist es sehr auffällig, daß sowohl die kupferjodürreicheren kubischen γ -Mischkrystalle, als auch die hexagonalen kupferjodürärmeren β -Mischkrystalle gegenüber den reinen kristallisierten Stoffen eine bemerkenswerte Farbvertiefung aufweisen. Die prächtige kanariengelbe Farbe der γ -Mischkrystalle scheint mir durch die Beimengung des stark gefärbten α -Jodsilbers bedingt, andererseits die etwas schwächere Färbung der β -Mischkrystalle durch die Mischung von blaßgelbem β -Jodsilber und orangerotem β -Kupferjodür gegeben. Auch in quantitativer Hinsicht ist diese Deutung durch das Experiment gestützt. In der Reihe der kubischen γ -Mischkrystalle weisen die Präparate 4 und 5 mit dem größten Jodsilbergehalt auch den tiefsten Farbton auf, während die Präparate 2 und 3 die am tiefsten gefärbten Mischkrystalle von β -Typus zeigen.

Auch die Deutung der im Abschnitt »Schmelzversuche« an den β -Mischkrystallen des Präparates 1 beobachteten Entmischungsercheinungen (p. 371 und 372) soll in diesem Zusammenhang versucht werden. Durch Beimengung des bei hoher Temperatur bestehenden β -Kupferjodürs zum β -Jodsilber erscheint das Stabilitätsbereich der β -Mischkrystalle gegenüber dem reinen β -Jodsilber deutlich zu höherer Temperatur hin verschoben. Erst bei 160 bis 162° zeigen diese Mischkrystalle die charakteristische Farbvertiefung, die auf eine Umwandlung schließen läßt. Daß eine solche auch tatsächlich stattfindet, beweist das Auftreten von

¹ Steger, Zeitschr. f. phys. Chem., 43, 627 (1903). Bruni, Feste Lösungen u. Isomorphismus (Leipzig, 1908), 104.

doppeltbrechenden Pünktchen in den vor dem Erhitzen vollkommen einheitlichen und isotropen Krystallen. Ein Blick auf das Diagramm zeigt, daß sich diese Mischkrystalle ihrem Gehalt von zirka 87·5 Molekülprozent Jodsilber entsprechend beim Erwärmen über die Linie *Dih* hinaus in ein Gemisch von γ - und α -Mischkrystallen umwandeln müssen, die dann beim Abkühlen und abermaligen Überschreiten der Linie *Dih* in γ -Mischkrystalle und β -Jodsilber zerfallen. Die im Diagramm getroffene Darstellung erscheint aber nur soweit richtig, als sie die Verhältnisse der sich abkühlenden Mischungen von 100—86 Molekülprozent Jodsilber zu erklären vermag, von der Unsicherheit abgesehen, die notwendig durch die bloße Bestimmung der Punkte *D* und *i* entsteht. Liegen aber β -Mischkrystalle vor und wird das fragliche Temperaturintervall in umgekehrter Richtung durchlaufen, so zeigen die β -Mischkrystalle gegenüber dem reinen Jodsilber einen deutlich höheren Umwandlungspunkt. Diese Umwandlung würde also besser durch eine gegen die Abszissenachse schwach geneigte Linie an Stelle der Parallelen *Dih* dargestellt. Der Umstand, daß sich sowohl die abgekühlte Schmelze als auch die durch gelindes Erwärmen über den Umwandlungspunkt hinaus Entmischungserscheinungen zeigenden β -Mischkrystalle durch Tempern unterhalb der Umwandlungstemperatur homogenisieren lassen, weist meiner Meinung nach darauf hin, daß das Feld 7 eigentlich den β -Mischkrystallen zuzuweisen ist, deren Bildung aber aus den erschmolzenen Mischungen wegen der meistens zu raschen Abkühlung und der damit verbundenen sehr rasch zunehmenden Umwandlungsträgheit verhindert wird. Daß sich die Umwandlungsgeschwindigkeit rasch ändert, zeigt der Umstand, daß zehn Minuten langes Tempern bei 140 bis 145° ungefähr denselben Erfolg zeitigt als zirka zweistündiges bei 120°.

Zusammenfassend läßt sich also sagen: Alle erschmolzenen Mischungen von zirka 86 Molekülprozent Jodsilber aufwärts erfahren beim Abkühlen eine Entmischung in isotrope γ -Mischkrystalle und anisotropes β -Jodsilber. Werden diese sich aus zwei gut unterscheidbaren Gefügebestandteilen zusammensetzenden Schmelzen unterhalb des Umwandlungspunktes getempert, so wandeln sie sich in β -Mischkrystalle um. Geht man von β -Mischkrystallen aus, und erhitzt man dieselben über ihren etwas höher liegenden Umwandlungspunkt, so verhalten sie sich beim raschen Abkühlen genau wie die entsprechenden erschmolzenen Gemische. Es lassen sich demnach beim Durchschreiten des in Betracht kommenden Temperaturintervalls zwei Möglichkeiten realisieren, die von den Versuchsbedingungen abhängig sind:

1. α -Mischkrystalle + γ -Mischkrystalle \rightleftharpoons γ -Mischkrystalle + β -Jodsilber.
2. α -Mischkrystalle + γ -Mischkrystalle \rightleftharpoons β -Mischkrystalle.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Krystallisation aus einer geeignet zusammengesetzten Lösung. Erfolgt die Krystallisation unterhalb des Umwandlungspunktes der entstehenden Mischkrystalle, so scheiden sie sich in ihrer, eben diesen Temperaturgebiete entsprechenden Modifikation ab und haben dann keine weiteren Umwandlungen mehr durchzumachen. Aus diesem Grunde ist die Bildung der β -Mischkrystalle aus einer Lösung viel einfacher und durchsichtiger und blieb auch ihre Entdeckung diesem Umstande vorbehalten. Quercigh, der die Ergebnisse seiner thermischen Untersuchungen an den binären Schmelzen ohne weiters auch auf die aus Lösungen erhaltenen Krystalle übertrug, betrachtete ohne weitere Prüfung alle aus seiner gemischten Lösung von Jodsilber und Kupferjodür ausgeschiedenen Krystalle vom Typus des β -Jodsilbers als reines Jodsilber. Damit entging ihm die Entdeckung der β -Mischkrystalle, obwohl schon Spencer erwähnt, daß ein von ihm untersuchter Miersit von Broken Hill Verwachsungen mit einem pseudokubischen Jodyrit (hexagonales Jodsilber) zeigte, welcher letzterer Spuren von Kupfer enthielt.

Prinzipiell ist die Bildung der β -Mischkrystalle unter geeigneten Bedingungen sowohl aus der binären Schmelze als auch aus der gemischten Lösung möglich. Ganz allgemein aber wird die Bildung von bei tiefen Temperaturen beständigen Modifikationen der Körper, von möglichen Einschränkungen, die sich aus der Ostwald'schen Stufenregel ergeben, abgesehen, immer aus Lösungen möglich sein, auch dann, wenn im Gegensatz dazu die Umwandlung aus einer festen Phase in eine andere wegen der Umwandlungsträgheit nicht mehr stattfindet.

Da das in bezug auf den Krystalotypus einheitliche Präparat 1 einen Gehalt von 87·5 Molekülprozent Jodsilber aufwies, Präparat 2 aber bereits ein Gemisch von γ - und β -Mischkrystallen mit einem Gehalt von 76·2 Molekülprozent Jodsilber darstellte, so liegt die Grenzzusammensetzung zwischen beiden Werten, wahrscheinlich nahe an 87·5 Molekülprozent Jodsilber. Dies bedeutet aber, daß sich die beiden Mischkrystalotypen ohne oder doch ohne beträchtliche Lücke ineinander überführen lassen. Der vollkommenen Mischbarkeit beider Körper im flüssigen wie im festen Zustande bei höherer Temperatur schließt sich eine ebensolche auch bei tieferer Temperatur an.

Im Laufe dieser Arbeit wurde immer wieder die Vorstellung herangezogen, daß die strukturelle Ähnlichkeit zweier Stoffe ihre Mischbarkeit wesentlich mitbestimmt. Nun wurde aber nach Quercigh das Kupferjodür in dem untersuchten Temperaturgebiete als trimorph, das Jodsilber aber nur als dimorph befunden. Im Felde 3 des Zustandsdiagramms mischen sich α -Kupferjodür und α -Jodsilber zu α -Mischkrystallen. Da die Polymorphie eine weit-

verbreitete Eigenschaft der Stoffe ist, erscheint es nicht ausgeschlossen, daß auch noch eine dem α -Kupferjodür entsprechende Modifikation des Jodsilbers existiert.¹

α - und γ -Kupferjodür können nicht denselben Gittertypus besitzen, denn der Übergang des α -Kupferjodürs in die β -Modifikation ist nach Quercigh und Rodwell von keinem erfaßbaren thermischen und dilatometrischen Effekt begleitet, wohl aber jener von β -Kupferjodür in γ -Kupferjodür. Dies scheint mir darauf hinzuweisen, daß α -Kupferjodür und γ -Kupferjodür, obgleich sie beide regulär sind, sich durch Gitter verschieden dichter Atompäckung und verschiedenen Energieinhaltes unterscheiden müssen. Die Entscheidung dieser Frage, die nur der Vollständigkeit halber berührt wurde, muß weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Aber auch im Falle, daß die künftige Forschung keine dem α -Kupferjodür entsprechende Modifikation des Jodsilbers erschließen sollte, bereitet die Mischkrystallbildung zwischen α -Kupferjodür und α -Jodsilber oberhalb der Linie *E H F r D* dem Verständnis keine Schwierigkeiten. Die Plastizität des kubischen Jodsilbers ist seit langem bekannt, und damit im Zusammenhang erscheint es leicht verständlich, daß besonders bei höherer Temperatur die Bedeutung der strukturellen Übereinstimmung für die Mischbarkeit in diesen und ähnlichen Fällen eine Verminderung erfahren muß.

Ich hege die Hoffnung, daß, wenn die geplanten röntgenographischen Untersuchungen durchgeführt sein werden, es möglich sein wird, manches in bestimmterer Form zu fassen und dieser Abhandlung einen oder den anderen Gesichtspunkt einzufügen.

Für gütige Ratschläge bei den krystalloptischen Untersuchungen bin ich den Herren Univ.-Prof. Hofrat Dr. R. Scharizer und Assistent Dr. F. Machatschki (Graz) zu wärmstem Dank verpflichtet, ebenso Herrn Maximilian C. Neuburger (Wien) für freundliche Privatmitteilungen.

Zusammenfassung.

Die Isomorphieverhältnisse der Cupro- und Silberhalogenide lassen sich unter Einbeziehung des bereits anderwärts bekannt gewordenen wie folgt zusammenfassen.

Die Chloride und Bromide des einwertigen Kupfers und des Silbers besitzen nicht dieselbe Krystallgestalt.

Der Gittertypus der beiden Körpergruppen ist verschieden.

¹ Nach Spencer (Zeitschr. f. Krystallogr. u. Mineralogie, 35, 464 [1902]) scheint das Silberjodid auch noch eine dritte, kubisch-holoedrische Modifikation zu besitzen, die mit den Gliedern der Kerargyritgruppe isomorph ist.

Die Mischbarkeit im festen Zustand ist sowohl bei höherer Temperatur (experimentell nur für das System Chlorsilber-Kupferchlorür nachgewiesen) als auch bei tieferer eine beschränkte. Das aus cuprohalogenidhaltiger Lösung umkrystallisierte Halogensilber ließ keinen nachweisbaren Kupfergehalt erkennen, während die Kupferverbindungen umgekehrt einen wenn auch geringen Silbergehalt aufwiesen.

Die Mischbarkeit der beiden Jodide ist im festen Zustand sehr groß und wahrscheinlich eine vollkommene. Diese große Mischbarkeit scheint in der Ähnlichkeit der Gitterverhältnisse bedingt zu sein. Es lassen sich aus jodwasserstoffsaurer Lösung zwei Typen von Mischkrystallen erzielen, nämlich die γ -Mischkrystalle, welche als eine isomorphe Mischung von α -Jodsilber und γ -Kupferjodür anzusprechen sind und die β -Mischkrystalle, die wahrscheinlich eine isomorphe Mischung von β -Jodsilber und β -Kupferjodür darstellen.

An den kupferjodürreichen Mischkrystallen und am Kupferjodür selbst wurde eine bemerkenswerte Photolumineszenz im ultravioletten Licht entdeckt und die Abhängigkeit derselben von der Mischkrystallzusammensetzung beschrieben.

Auf Grund des von Quercigh mitgeteilten Zustandsdiagramms des Systems Jodsilber-Kupferjodür und der bekannten Gittertypen beider Stoffe wurde der Versuch einer Erklärung dieser Mischkrystallbildung unternommen.
