Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

# Einige weitere Bemerkungen über die Rubidium (Cäsium-)Silber-Gold-Halogenide

Von

Friedrich Emich

k. M. Akad. Wiss.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1925)

Vor einigen Jahren sind im hiesigen Institut von Erich Bayer Verbindungen dargestellt worden,[1] die man sich (empirisch) aus Rubidium- (Cäsium-) Gold- und -Silberchlorid aufgebaut denken kann. Auf Grund einer ziemlich großen Zahl von Analysen gab Bayer den Verbindungen die Formel $X_3$ ($Ag_6$, $Au_2$) $Cl_9$ ($X = Cs$ oder Rb); hiebei wurde angenommen, daß Gold und Silber vikarieren können. Analoge Bromverbindungen stellte später E. Suschnig[2] dar, wobei sich die bei den Chloriden gewonnenen Erfahrungen an den Bromiden zu bestätigen schienen.

Die angegebenen Formeln wurden von Horace L. Wells,[3] der die Chlorverbindungen etwas später als Bayer beschrieb, für unrichtig erklärt; Wells erteilt den Salzen die Formeln $Cs_2AgAuCl_6$, beziehungsweise $Rb_6Ag_2Au_3Cl_{17}$ und erklärt, daß er ein Vikarieren von Gold und Silber in diesen Verbindungen nicht für möglich halte. Die Abweichungen, die die Bayer'schen Analysen von den erwähnten Formeln zeigen, führt Wells auf die Gegenwart goldreicherer Salze von der Zusammensetzung $Cs_5Au_3Cl_{14}$ und $CsAuCl_4$ in Bayers Präparaten zurück.

Es steht außer Zweifel, daß die sorgfältigen Beobachtungen und Berechnungen Wells' mehr für seine als für die Bayer'sche Auffassung sprechen. Da indes die Frage der Möglichkeit des Vikarierens gerade gegenwärtig, wo man so tiefen Einblick in die Struktur der Krystalle gewonnen hat, von großem Interesse ist, hielt ich es für notwendig, weiteres experimentelles Material beizubringen. Hiebei waren hauptsächlich folgende Gesichtspunkte maßgebend:

1. Wenn Gold und Silber in den gedachten Verbindungen wirklich vikarieren, so mußten sich verschieden zusammengesetzte Verbindungen ergeben, je nachdem, ob man von goldreichen oder von silberreichen Lösungen ausging; da die Tripelchloride ziemlich

[1] M *41*, 223 (1920). Sitzungsber. IIb *129*, 229.
M. *42*, 399 (1921). Sitzungsber. IIb *130*, 399.

[3] Literatur in der Vogel'schen Arbeit.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

schwerlöslich sind, haben wir Titrierversuche in der Art vorgenommen, daß wir in einem Fall die Silberlösung zur Goldlösung fließen ließen, im anderen Fall aber umgekehrt verfuhren.

2. Sollten die so erhaltenen Verbindungen neuerdings umkrystallisiert und sorgfältig analysiert werden.

3. Sollte eine Reihe von Verbindungen goldhältiger organischer Basen daraufhin untersucht werden, ob in ihnen Gold durch Silber teilweise ersetzt werden könne.

4. Sollte im Zusammenhang damit auch ein etwa bestehender Isomorphismus der Silberhalogenide mit den Halogeniden des Kupfers — als dritten Gruppengenossen im periodischen System — näher untersucht werden.

---

Über diese Fragen liefern die beiden unten abgedruckten Arbeiten von Josef Vogel und Erich Reichel Aufschluß; hiebei ergab sich in bezug auf den berührten Gegenstand kurz folgendes:

1. Es ist nicht möglich gewesen, auch nur in einem einzigen Fall mit Sicherheit ein Vikarieren zwischen Gold und Silber nachzuweisen. Damit ist die Ansicht von H. L. Wells als richtig, die von Bayer als unrichtig festgelegt; die Arbeit des Letztgenannten ist also in dem gedachten Punkt zu verbessern, was zur Steuer der Wahrheit hier ausdrücklich hervorgehoben werden möge. Dagegen sind alle übrigen Beobachtungen Bayers, namentlich soweit sie sich auf die Anwendung der Tripelchloride in der qualitativen Mikroanalyse beziehen, aufrecht zu erhalten. Dasselbe gilt auch für die in meinen »Bemerkungen«[1] enthaltenen Erörterungen, soweit sie nicht auf den angenommenen Isomorphismus Bezug haben. Die Befunde Suschnigs sind bisher noch nicht nachgeprüft worden; nach dem Gesagten würden sie gleichfalls revisionsbedürftig sein.

2. Zwischen den Halogenverbindungen des Silbers und jenen des einwertigen Kupfers besteht nach E. Reichel die Fähigkeit zur Bildung von Mischkrystallen, und zwar krystallisieren Cuprobromid und Cuprochlorid aus Silberlösungen stets silberhältig, dagegen enthalten Silberbromid und Silberchlorid, die aus Cuprolösungen anschießen, keine nachweisbaren Mengen des Kupferhalogenids.

2*a*. Ebenso krystallisieren sowohl Jodsilber wie Cuprojodid aus den Lösungen des anderen Metallions mit diesem zusammen; hier ist die Fähigkeit des Zusammenkrystallisierens am vollkommensten vorhanden. Man kann wohl annehmen, daß diese Tatsache mit dem hohen Atomgewicht des Jods zusammenhängt. Diese Angaben beziehen sich auf Lösungen, die einen großen Überschuß an Halogenwasserstoff enthalten.

---

[1] M. *41*, 243 (1920). Sitzungsber. IIb, *129*, 249.

3. Gelegentlich dieser Versuche sind einige weitere Isomeriefragen behandelt worden, die in dem gedachten Zusammenhang naheliegend waren. Es zeigte sich z. B., daß Rubidium und Cäsium in den Tripelchloriden keineswegs eine erhebliche Neigung haben, sich gegenseitig zu vertreten. Wenn auch systematische Versuche noch fehlen, so konnte doch Vogel beobachten, daß man durch einmalige Fällung der (entsprechend verdünnten) Rubidium-Cäsium-Lösung mit Goldsilberlösung ein spektroskopisch rubidiumfreies Cäsiumpräparat erhält.[1] Da die beiden schweren Alkalimetalle nach Wells verschieden zusammengesetzte Tripelchloride liefern, erscheint der mangelnde Isomorphismus nicht verwunderlich. (Inwieweit er sich vielleicht doch einstellen würde, wenn man auf sehr kleine Mengen Rücksicht nähme, wurde noch nicht untersucht.) In diesem Zusammenhang erscheint die schon früher[2] hervorgehobene Tatsache bemerkenswert, daß das Kalium kein Goldsilbertripelchlorid liefert. Da sich das Ammonium dem Rubidium analog verhält,[3] so sind offenbar außer dem Atom-, beziehungsweise Molekulargewicht noch andere Einflüsse maßgebend; wahrscheinlich würde hier eine röntgenographische Untersuchung Nutzen bringen.

Weitere Einzelheiten wollen aus den beiden folgenden Arbeiten entnommen werden.

---

1 Diese einfache Methode, Cäsium und Rubidium zu trennen, dürfte sich analytisch und präparativ verwerten lassen.

2 »Bemerkungen« l. c. Wells l. c.

3 Pollard, Wells; vgl. Vogels Arbeit.

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: 134_2b

Autor(en)/Author(s): Emich Friedrich

Artikel/Article: Einige weitere Bemerkungen über die Rubidium (Cäsium-)Silber-Gold-Halogenide. 261-263