

# Über Cäsium- und Rubidium-Chloraurate, sowie -Bromaurate,

von

H. L. WELLS und H. L. WHEELER;

nebst ihrer Krystallographie, von S. L. PENFIELD.<sup>1</sup>

Mit 5 Figuren im Text.

Die Untersuchung der in dieser Abhandlung beschriebenen Körper wurde unternommen in der Hoffnung, daß dieselben irgend eine krystallographische Analogie mit den früher<sup>2</sup> beschriebenen Alkali-Pentahalogeniden besitzen möchten. Jedoch konnte keine derartige Analogie trotz der Ähnlichkeit der Formeln  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  und  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{Au}$  aufgefunden werden. Da aber einige dieser Goldsalze bis jetzt noch nicht beschrieben wurden und sie gewisse interessante Beziehungen unter einander zeigen, wollen wir nicht zaudern, unsere Resultate zu veröffentlichen.<sup>3</sup>

In einer Mitteilung über die Löslichkeit der Chloraurate berichtet TH. ROSENBLADT<sup>4</sup>, daß die Cäsium- und Rubidiumsalze ihr Krystallisationswasser fast vollständig beim Trocknen über Schwefelsäure verlieren. Er macht keine näheren Angaben über deren Wassergehalt, sondern verweist auf seine Dissertation vom Jahre 1872, welche uns leider nicht zugänglich ist. Er erwähnt aber, daß die Krystalle beider Salze dem monoklinen System angehören, so daß es wahrscheinlich erscheint, daß die von ihm dargestellten Verbindungen die gleichen sind, wie die unsrigen, obwohl wir bei den monoklin krystallisierenden keinen Wassergehalt konstatieren konnten.

Die Verbindungen, welche zur Darstellung gelangten, sind:  $\text{CsAuCl}_4$ ,  $2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsAuBr}_4$ ,  $\text{RbAuCl}_4$  und  $\text{RbAuBr}_4$ . Bei allen versuchten wir, Körper mit mehr Cäsium oder Rubidium zu erhalten, aber wir fanden keine Anzeichen dafür, daß derartige Substanzen existenzfähig sind.

---

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

<sup>2</sup> Diese Zeitsch. 2, 255.

<sup>3</sup> Die Ankündigung von Professor REMSEN (*Am. Chem. Journ.* 14, 89), daß er gemeinschaftlich mit H. C. JONES die Gold-Rubidium-Halogenide zu untersuchen beabsichtige, erfolgte erst, als unsere oben beschriebene Arbeit bereits vollendet war.

<sup>4</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 2535.

Analog hatten wir auch die Untersuchung der entsprechenden Jodverbindungen unternommen, jedoch ließen sich wegen der Unbeständigkeit von Aurijodid keine reinen oder gut krystallisierende Produkte erhalten.

#### Darstellungsmethoden.

Die Salze sind so unlöslich, daß sie in Form von Niederschlägen erscheinen, wenn mäßig konzentrierte Lösungen der Komponenten zusammengebracht werden; sie können aus Wasser oder ihrer Mutterlauge leicht umkrystallisiert werden. Für gewöhnlich ist es gleichgültig, ob die Lösungen neutral oder sauer, oder ob Gold- resp. Alkali-Halogenide im Überschufs vorhanden sind, nur das Salz  $2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erfordert Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, denn augenscheinlich bildet es sich nur, wenn die Lösung einen großen Überschufs von Goldchlorid und nicht zuviel freie Säure enthält. Wir brachten ein Verhältnis von vier Atomen Gold auf ein Atom Cäsium zur Anwendung, um diese Verbindung darzustellen, aber meistens sind unter dieser Bedingung wiederholte Versuche notwendig, bis man die Verbindung rein von dem wasserfreien Salze erhält. Beide Salze besitzen jedoch so ausgeprägte Formen, daß ihre Unterscheidung keine Schwierigkeiten verursacht.

#### Eigenschaften.

Die Farbe von  $\text{CsAuCl}_4$  und  $2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist gold-gelb;  $\text{RbAuCl}_4$  zeigt gelb-rote Färbung, und die beiden Bromide sind schwarz, geben aber ein dunkelrotes Pulver.

Alle Salze lösen sich nur spärlich in Wasser, besonders in der Kälte, wobei die Cäsium-Verbindungen weniger löslich als die des Rubidiums sind. Die Salze sind ferner alle kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

#### Analytische Methoden.

Die Krystalle wurden für die Analyse vorbereitet, indem man sie rasch zwischen weichem Filtrierpapier abpfeifte und sie schließlic Lufttrocknen werden ließ. Das wasserhaltige Cäsium-Chloraurat wird jedoch beim Liegen an der Luft durch Wasserverlust undurchsichtig; man trocknete es daher so rasch und gründlich als möglich zwischen Papier und brachte in das Wägeröhrchen, wenn einige der Krystallteilchen anfangen ihre Durchsichtigkeit zu verlieren.

Das Gold wurde bestimmt durch Fällung mit Ammoniumoxalat oder mit schwefliger Säure. Das Filtrat vom metallisch abgeschiedenen Golde benutzten wir dann entweder zur Bestimmung des Alkali-Metalls als normales Sulfat oder des Halogens nach den bekannten gewichts-analytischen Methoden. Das Wasser bestimmten wir nach Art der organischen Analyse, wobei die Halogene zurückgehalten wurden durch ein Gemisch von Bleichromat und Bleioxyd. Die Abwesenheit von Wasser in den wasserfreien Verbindungen wiesen wir mittelst der gleichen Methode nach.

### Analysen.

Gefunden		Berechnet für	
		$\text{CsAuCl}_4$	
Cäsium	28.11		28.16
Gold	41.61		41.77
Chlor	29.91		30.06
<hr/>			
99.63.			
Gefunden		Berechnet für	
		$2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Cäsium	27.23		27.63
Gold	40.23		40.99
Chlor	29.07		29.50
Wasser	2.32	2.37 <sup>1</sup>	2.20 <sup>1</sup>
<hr/>			
98.86.			
Gefunden		Berechnet für	
		$\text{CsAuBr}_4$	
Cäsium	20.73		20.45
Gold	30.32	30.26	30.34
Brom	49.31		49.21
<hr/>			
100.36.			
Gefunden		Berechnet für	
		$\text{RbAuCl}_4$	
Rubidium	—		20.14
Gold	45.53		46.46
Chlor	32.98		33.40
Gefunden		Berechnet für	
		$\text{RbAuBr}_4$	
Rubidium	—		14.18
Gold	32.54		32.73
Brom	—		53.08

---

<sup>1</sup> Das Wasser wurde in einer besonderen Portion bestimmt.

# Krystallographische Eigenschaften.

Die Krystallform von  $\text{CsAuCl}_4$ ,  $\text{CsAuBr}_4$ ,  $\text{RbAuCl}_4$  und  $\text{RbAuBr}_4$  ist monoklin. Die vier Salze bilden eine isomorphe Gruppe und sind identisch im Krystall-Habitus. Folgende Formen wurden an ihnen beobachtet:

$c, 010, 0$	$d, 021, 2\bar{1}$	$p, \bar{1}11, 1$
$m, 110, 1$	$e, \bar{2}01, 2\bar{1}$	

Die Krystalle sind prismatisch und haben  $e$  gewöhnlich als Endfläche; Fig. 1. Wenn noch andere Flächen auftreten, sind sie immer klein, wie es aus Fig. 2 hervorgeht. Die Pyramide  $p$ , welche die Figur nicht zeigt, erscheint häufig klein als Abstumpungsfläche zwischen  $d$  und  $e$ . Unter den Krystallen von  $\text{CsAuBr}_4$  konnten manchmal Zwillinge beobachtet werden, Fig. 3, mit der Zwillingsfläche  $p, \bar{1}11$ , während Fig. 4 einen Krystall von  $\text{RbAuBr}_4$  darstellt

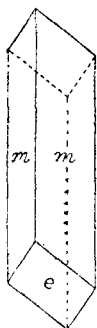


Fig. 1.

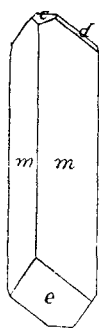


Fig. 2.

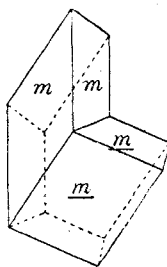


Fig. 3.

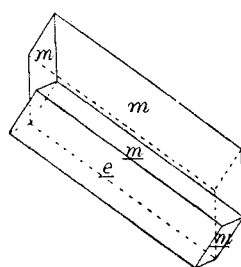


Fig. 4.

mit  $e, \bar{2}01$ , als Zwillingsfläche. Die Buchstaben, welche zu den Teilen der Zwillingsstellung gehören, sind unterstrichen. Beide Arten von Zwillingen sind, wie aus den Figuren ersichtlich, abnorm entwickelt. Bei allen vier Verbindungen ist die Spaltbarkeit vollkommen parallel der Basis.

Die Rubidium-Salze, welche die größte Löslichkeit besitzen, bilden gern große, manchmal centimeterlange Krystalle. Das Chlorid z. B. lieferte prächtige Krystalle, welche häufig in ihrem Längenwachstum nur durch die Größe des Krystallisiergefäßes und das Volumen der das Salz enthaltenden Lösung beschränkt wurde. Die Cäsium-Salze sind weniger löslich und resultieren in kleinen, selten über 5 mm langen Prismen. Die Krystalle waren häufig hohl oder kavernös an den Außenflächen, was besonders bei den

beiden Bromiden sich bemerkbar machte. Meistens gaben die Flächen im Goniometer ausgezeichnete Reflexionen.

Die Axen-Verhältnisse sind folgende:

CsAuCl <sub>4</sub>		CsAuBr <sub>4</sub>	
$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 1.1255 : 1 : .7228$		$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 1.1359 : 1 : 7.411$	
$\beta = 71^\circ 36'$		$\beta = 70^\circ 24\frac{1}{2}'$	
RbAuCl <sub>4</sub>		RbAuBr <sub>4</sub>	
$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 1.1954 : 1 : .7385$		$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 1.951 : 1 : .7256$	
$\beta = 75^\circ 32'$		$\beta = 76^\circ 53\frac{1}{2}'$	

In der folgenden Tabelle bezeichnen die Sternchen die Fundamentalwinkel:

CsAuCl <sub>4</sub>				CsAuBr <sub>4</sub>			
Gemessen		Berechnet		Gemessen		Berechnet	
$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}\bar{1}0 =$	$*93^\circ 46'$			$*93^\circ 53'$			
$m \wedge c, 110 \wedge 001 =$	$77^\circ 36'$	$77^\circ 32'$		$*76^\circ 46'$			
$m \wedge d, 110 \wedge 021 =$	$44^\circ 6'$	$44^\circ 7'$		$43^\circ 23'$		$43^\circ 20'$	
$d \wedge p, 021 \wedge \bar{1}11 =$				$32^\circ 23'$		$32^\circ 40\frac{1}{2}'$	
$d \wedge e, 021 \wedge \bar{2}01 =$	$*75^\circ 17'$			$75^\circ 31'$		$75^\circ 59'$	
$m \wedge e, \bar{1}\bar{1}0 \wedge \bar{2}01 =$	$*60^\circ 36'$			$*60^\circ 41'$			
$c \wedge e, 001 \wedge \bar{2}01 =$	$64^\circ 29'$	$64^\circ 18'$					
$m \wedge m, \text{einspringender Zwillingswinkel}$				$27^\circ 58'$		$27^\circ 58'$	

RbAuCl <sub>4</sub>				RbAuBr <sub>4</sub>			
Gemessen		Berechnet		Gemessen		Berechnet	
$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}\bar{1}0 =$	$*98^\circ 21'$			$*98^\circ 40'$			
$m \wedge c, 110 \wedge 001 =$	$*80^\circ 36'$			$*81^\circ 30'$			
$m \wedge d, 110 \wedge 021 =$				$44^\circ 87'$		$45^\circ 12\frac{1}{2}'$	
$d \wedge p, 021 \wedge \bar{1}11 =$				$31^\circ 26'$		$31^\circ 35\frac{1}{2}'$	
$d \wedge e, 021 \wedge \bar{2}01 =$				$72^\circ 28'$		$72^\circ 26'$	
$m \wedge e, \bar{1}\bar{1}0 \wedge \bar{2}01 =$	$*62^\circ 12'$			$62^\circ 9'$		$62^\circ 21'$	
$c \wedge e, 001 \wedge \bar{2}01 =$	$60^\circ 4'$	$59^\circ 59'$					
$d \wedge d, 021 \wedge 0\bar{2}1 =$	$110^\circ 20'$	$100^\circ 4\frac{1}{2}'$		$*109^\circ 26'$			
$m \wedge m, \text{einspringender Zwillingswinkel}$				$55^\circ 42'$		$55^\circ 17'$	

In ihren Axenverhältnissen gleichen sich die beiden Cäsium-Salze, ebenso wie die beiden Rubidium-Salze unter sich sehr, wogegen die Rubidium-Verbindungen von jenen des Cäsiums sich bedeutend unterscheiden, namentlich in der Beziehung von  $\bar{a}$  zu den anderen Axen und in den Winkeln  $\beta$ . Es geht daraus hervor, daß der Ersatz des einen Metalls durch das andere in diesen Salzen einen beträchtlichen Einfluß auf die Form ausübt, obgleich wir nachgewiesen haben, daß dieser Ersatz bei den Cäsium- und Rubidium-Trihalogeniden von wenig oder keinem Einfluß ist. Auch scheint keine Regelmäßigkeit der Beeinflussung, welche der Ersatz von

Chlor durch Brom bewirken könnte, bei obigen Gold-Salzen vorhanden zu sein, denn von den Cäsium-Verbindungen hat das Chlorid eine etwas kürzere Axe  $c$  und einen größeren Winkel  $\beta$  als das Bromid, während bei den Rubidium-Salzen beidemal genau das Umgekehrte der Fall ist. Diese unerwartete Beziehung zwischen den Chloriden und Bromiden ist durch Wiederholung der Messungen, speziell des Winkels  $m \wedge c$ , bestätigt worden, wozu man sowohl Krystall- als auch Spalt-Flächen benutzte. Es wurde mit Sicherheit nachgewiesen, daß dieser Winkel an den Cäsium-Salzen bei dem Chlorid ungefähr ein Grad größer ist, als beim Bromid, an den Rubidium-Verbindungen jedoch ungefähr ein Grad kleiner.

$2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystallisiert rhombisch. Dieses Salz wurde wiederholt dargestellt, aber man erhielt nur eine Krystallisation, welche zu Messungen dienen konnte. Es bestand dieselbe aus dünnen Blättchen vom Habitus in Fig. 5. Letztere waren nicht über 5 mm lang und nur einen Bruchteil eines Millimeters dick. Brachte man sie aus der Mutterlauge oder beliefs man sie nicht in einer feuchten Atmosphäre, dann wurden die durchsichtigen Blättchen opak, und die Flächen verloren ihren Glanz, so daß nur approximative Messungen ausführbar waren.

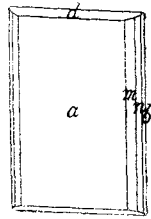


Fig. 5.

Beobachtete Formen sind:

$$\begin{array}{lll} a, 100, i\bar{c} & m, 110, I & d, 101, 1\bar{c} \\ b, 810, i\bar{c} & n, 120, i\bar{c} & \end{array}$$

Das Axenverhältnis ist folgendes:

$$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.625 : 1 : 0.24$$

Gemessen wurde:

$$\begin{array}{ll} a \wedge m, 100 \wedge 110 = \text{ungefähr } 32^\circ & a \wedge b, 100 \wedge 010 = \text{ungefähr } 90^\circ \\ a \wedge n, 100 \wedge 120 = \text{„ } 51^\circ & d \wedge d, 101 \wedge \bar{1}01 = \text{„ } 42^\circ. \end{array}$$

Unter dem Polarisations-Mikroskop zeigen die Krystalle parallele Auslöschung und, im konvergenten Lichte, eine spitze Bisectrix, senkrecht auf  $a, 100$ . Die Ebene der optischen Axen ist die Basis; die Divergenz derselben ist groß, indem die Hyperbeln sich außerhalb des Gesichtsfeldes vom Mikroskope öffnen.

Elastizitäts-Axen sind:

$$\bar{a} = c, \quad \bar{b} = a, \quad \bar{c} = b.$$

Die Doppelbrechung ist daher positiv.

Die Änderung, welche die Krystalle beim Liegen an trockener Luft erleiden, beruht auf einer molekularen Umlagerung, welche Wasserverlust begleitet, und daher wahrscheinlich auf einer Umlagerung in das oben beschriebene wasserfreie Salz. Diese Umlagerung bietet einen schönen Anblick dar, wenn man sie mit dem Mikroskope in polarisiertem Licht beobachtet. Die Veränderung erfolgt wenige Minuten, nachdem die Krystalle aus der Mutterlauge entfernt wurden, und macht in weniger als 10 Minuten solche Fortschritte, daß die Krystalle bereits undurchsichtig erscheinen. Zuerst zeigen die Krystalle eine gleichmäßige Wirkung auf das polarisierte Licht, bald aber beginnt, von verschiedenen Teilen der Oberfläche aus, die Umlagerung, welche eine Anhäufung der Polarisations-Erscheinungen hervorbringt. Sie schreitet, nach verschiedenen Richtungen hinschießend, vor wie das Wachstum von Ammoniumchlorid-Krystallen unter dem Mikroskope, bis das ganze Gesichtsfeld verdeckt ist und kein Licht schließlicb mehr durchgelassen wird.

*Sheffield, Scientific School, April 1892.*

---