

Präparative und röntgenographische Untersuchungen über Cäsium-Silber-Gold(III)-Chlorid

Preparation and X-ray Investigations of Cesium Silver Gold(III) Chloride

Hans Joachim Berthold* und Wolfgang Ludwig

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Callin-Str. 9, D-3000 Hannover 1

Z. Naturforsch. **35b**, 651–656 (1980); eingegangen am 7. Februar 1980

Cesium Silver Gold(III) Chloride, Preparation, Chemical Composition, Nonstoichiometric Phases, Lattice Constants

Cesium silver gold(III) chloride has been prepared from hydrochloric acid solutions. The composition of the preparations is variable and depends on the ratio $[\text{Au(III)}]/[\text{Ag(I)}]$ in solution. It corresponds to the formula $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$. In the range $0 \leq x \leq 0,64$ six crystallographically different phases have been observed. Above $x = 0,42$ a cubic phase is obtained. The stoichiometric compound $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ is obtained only from solutions with $[\text{Au(III)}]/[\text{Ag(I)}] < 1$.

Reports in the literature which claim the stoichiometric compound $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ to exist in a cubic and in a tetragonal form cannot be confirmed. $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ crystallizes orthorhombically with the lattice constants $a = 15,21 \text{ \AA}$, $b = 15,16 \text{ \AA}$ and $c = 10,32 \text{ \AA}$ ($Z = 8$).

Einleitung

Cäsium-Silber-Gold(III)-Chlorid ist erstmals 1918 von Emich [1] durch Umsetzung von Silberchlorid und Gold(III)chlorid mit Cäsiumchlorid in salzsaurer Lösung dargestellt worden. In späteren Mitteilungen berichten Bayer [2] und Emich [3], daß die Zusammensetzung der schwarzen Verbindung vom Konzentrationsverhältnis $[\text{Ag(I)}]/[\text{Au(III)}]$ in den Lösungen abhängig ist. Nach ihren Angaben kommt dem Cäsium-Silber-Gold-Chlorid die Formel $\text{Cs}_3\text{Ag}_x\text{Au}_{2-x/3}\text{Cl}_9$ ($0 \leq x \leq 6$) zu. Wells berichtet 1922 ebenfalls über die Darstellung von Cäsium-Silber-Gold-Chlorid [4, 5]. Er gibt für die Verbindung die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ an und erklärt die diesem Ergebnis widersprechenden Angaben von Bayer damit, daß dessen Präparate neben $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ wechselnde Anteile anderer Cäsiumchloroaurate enthalten hätten [6]. Die Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ für das Cäsium-Silber-Gold-Chlorid wird 1925 nach erneuten Untersuchungen im Arbeitskreis von Emich durch Vogel [7] bestätigt. 1942 gelangen Ferrari und Ceconi [8] im Zusammenhang mit Untersuchungen über das Cäsium-Silber-Gold-Bromid zu der Auffassung, daß die von Bayer hergestellten Cäsium-Silber-Gold-Chloride aufgrund struktureller Überlegungen – als Hexachloroaurate(III) aufgefaßt – durch die Formel

$\text{Cs}_2\text{Ag}_y\text{Au}_{(1-y)/3}[\text{AuCl}_6]$ beschrieben werden können. Präparative Untersuchungen über die Chlorverbindung wurden von Ferrari und Ceconi nicht durchgeführt.

Erste röntgenographische Untersuchungen an pulverförmigen Präparaten von Cäsium-Silber-Gold-Chlorid wurden 1934 von Elliott [9] durchgeführt. Er teilt mit, daß die Verbindung $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ kubisch primitiv mit der Gitterkonstanten $a = 5,33 \text{ \AA}$ ($Z = 1/2$) kristallisiert und eine dem Perowskittyp (ABX_3) ähnliche Struktur besitzt, in der die Silber- und Goldatome statistisch auf die B-Positionen des Gitters verteilt sind. Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Intensitäten einiger Interferenzen führt er darauf zurück, daß sich die Chloratome näher bei den Goldatomen befinden als bei den Silberatomen.

Ferrari [10] findet 1937 für $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle mit der Gitterkonstanten $a = 10,45 \text{ \AA}$ ($Z = 4$). Er nimmt an, daß die Silber- und Goldatome geordnet verteilt sind, und daß die Struktur oktaedrische AuCl_6^{3-} -Anionen enthält.

Elliott und Pauling [11] bestätigen 1938 die früher von Elliott beobachtete kubisch primitive Elementarzelle. Die Gitterkonstante wird von ihnen jetzt mit $a = 5,28 \text{ \AA}$ angegeben. Die bereits früher von Elliott für diese Phase festgestellte Abweichung von der idealen Perowskitstruktur wird nunmehr auf das Vorliegen linearer AgCl_2^- - und quadratischer AuCl_4^- -Komplexe mit statistischer Orientierung be-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. J. Berthold.

0340-5087/80/0600-0651/\$ 01.00/0

züglich der drei kubischen Kristallachsen zurückgeführt.

Neben der kubischen Form des $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ wird von Elliott und Pauling eine tetragonale Form mit den Gitterkonstanten $a = 7,38 \text{ \AA}$ und $c = 11,01 \text{ \AA}$ ($c/a = 1,491$; $Z = 2$) beschrieben, die nach ihrer Ansicht mit dem $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ (Raumgruppe $I4/mmm$) isotyp ist und auf den Gitterplätzen lineare AgCl_2^- - und quadratische AuCl_4^- -Komplexe in geordneter Folge enthält. Die Autoren erhielten die tetragonale Form durch längeres Tempern der kub. Form bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ in geschlossenen Ampullen und anschließendes langsames Abkühlen der Proben. Sie nehmen an, daß das tetragonale $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ die thermodynamisch stabile Modifikation ist, und daß die kub. Modifikation bei Raumtemperatur metastabil ist.

1941 äußern sich Ferrari und Coghi [12] erneut zur Struktur des $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$. Sie vertreten weiterhin die Auffassung, daß die Verbindung kubisch flächenzentriert kristallisiert ($a = 10,45 \text{ \AA}$), und daß in der Struktur oktaedrische AuCl_6^{3-} -Baugruppen vorliegen. Untersuchungen über die Existenz einer tetragonalen Modifikation wurden nicht durchgeführt.

Zur Klärung der widersprüchlichen Literaturangaben hinsichtlich der Zusammensetzung des Cäsium-Silber-Gold-Chlorids und der Größe der Elementarzelle sowie zur Überprüfung der Angaben von Elliott und Pauling über die Existenz zweier Modifikationen des $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ wurden erneut präparative und röntgenographische Untersuchungen durchgeführt.

Experimentelles

Drei Versuchsreihen wurden durchgeführt, bei denen einmal der Einfluß des Konzentrationsverhältnisses $[\text{Au(III)}]/[\text{Ag(I)}]$ und zum anderen der Einfluß der Cäsiumionenkonzentration auf die Zusammensetzung des Cäsium-Silber-Gold-Chlorids untersucht wurde.

Die Cäsiumkonzentration in den zur Herstellung der Präparate verwendeten Lösungen wurde bei den einzelnen Versuchsreihen jeweils konstant gehalten und betrug 4 g, 2 g bzw. 1 g CsCl pro 150 ml Lösung. Die gewünschte Variation des Konzentrationsverhältnisses $[\text{Au(III)}]/[\text{Ag(I)}]$ erfolgte bei der Mehrzahl der Versuche durch Veränderung der Konzentration des Gold(III). Die Konzentration der Lösungen an Ag(I) wurde wegen der geringen Löslichkeit des AgCl in salzsaurer Lösung zur Erzielung guter Ausbeuten in der Nähe der Sättigungskonzentration

gewählt. In der Regel wurden 200 mg AgNO_3 pro 150 ml Lösung eingesetzt.

Die Ausgangsstoffe Cäsiumchlorid, Gold(III)-chlorid und Silbernitrat wurden in 150 ml halbkonzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösungen zum Sieden erhitzt und im Verlaufe von ca. 20 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die hierbei abgeschiedenen schwarzen Kristalle wurden abfiltriert, mit kalter konz. Salzsäure kurz gewaschen und über Kaliumhydroxid getrocknet.

Zur Analyse der Verbindungen wurden die Proben in heißem Wasser zersetzt und das dabei gebildete AgCl abfiltriert, getrocknet und zur Bestimmung des Silbergehaltes der Proben ausgewogen. Die Ermittlung des Goldgehaltes erfolgte nach der Reduktion des im Filtrat befindlichen Gold(III) mittels Hydraziniumsulfat durch Auswägen des Metalls. Der Cäsiumgehalt der Präparate wurde wiederholt gravimetrisch bestimmt, meistens jedoch als CsCl aus der Differenz Einwaage minus ($\text{AgCl} + \text{AuCl}_3$) berechnet.

Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der drei Versuchsreihen sind in Abb. 1 a, b und c wiedergegeben. In den Diagrammen ist jeweils das analytisch bestimmte Verhältnis Gold/Silber (Au/Ag) der untersuchten Präparate gegen das Konzentrationsverhältnis $[\text{Au(III)}]/[\text{Ag(I)}]$

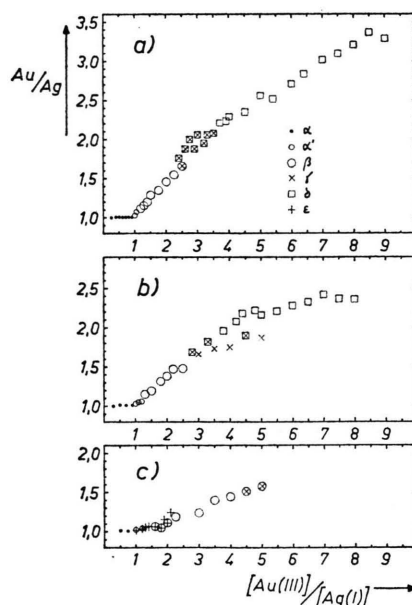


Abb. 1. Abhängigkeit des Gold/Silber-Verhältnisses Au/Ag der festen Produkte vom Konzentrationsverhältnis $[\text{Au(III)}]/[\text{Ag(I)}]$ in der Lösung bei der Darstellung von Cäsium-Silber-Gold-Chlorid aus Lösungen mit 4 g $\text{CsCl}/150 \text{ ml}$ (a), 2 g $\text{CsCl}/150 \text{ ml}$ (b) und 1 g $\text{CsCl}/150 \text{ ml}$ (c). Die verschiedenen Symbole der Meßpunkte entsprechen unterschiedlichen Phasen.

Tab. I. Vergleich der analytisch bestimmten Silber- und Goldgehalte einiger Proben von $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ mit den berechneten Werten (letzte Spalte).

%Ag:	13,79	13,72	13,69	13,71	13,73	13,68	13,65;	ber.: 13,77
%Au:	25,16	25,34	25,19	25,25	25,26	25,25	25,21;	ber.: 25,17

der beiden Übergangsmetalle in den Ausgangslösungen aufgetragen. Zur Kennzeichnung röntgenographisch unterschiedlicher Phasen wurden für die einzelnen Meßpunkte unterschiedliche Zeichen benutzt. Fallen zwei Zeichen auf einen Meßpunkt, so zeigt dies an, daß bei den betreffenden Versuchen Gemische der entsprechenden Phasen erhalten worden sind.

Aus der Abbildung geht hervor, daß Präparate der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ (Verhältnis $\text{Au/Ag} = 1$) nur dann erhalten werden, wenn die Ausgangslösungen ein Konzentrationsverhältnis $[\text{Au(III)}]/[\text{Ag(I)}] < 1$ besitzen, also Silber im Überschuß gegenüber Gold enthalten. Tab. I zeigt eine Zusammenstellung der Silber- und Goldgehalte einiger aus solchen Lösungen erhaltener Präparate. Die für $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ berechneten Werte sind in der letzten Spalte aufgeführt. Präparate der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ werden im folgenden als α -Cäsium-Silber-Gold-Chlorid bezeichnet.

Erreicht das Konzentrationsverhältnis $[\text{Au(III)}]/[\text{Ag(I)}]$ in der Lösung den Wert 1 oder wird dieser Wert überschritten, so steigt das Verhältnis Au/Ag in den Präparaten an (Abb. 1). Bei gleichen Konzentrationsverhältnissen $[\text{Au(III)}]/[\text{Ag(I)}]$ entstehen dabei um so goldreichere Produkte, je höher der Cäsiumgehalt der Lösung ist. Dies geht deutlich aus dem steileren Anstieg der Meßpunkte in Abb. 1a (4 g $\text{CsCl}/150$ ml Lösung) im Vergleich zum Anstieg der Meßpunkte in Abb. 1 b (2 g $\text{CsCl}/150$ ml Lösung) bzw. Abb. 1 c (1 g $\text{CsCl}/150$ ml Lösung) hervor.

Bei Konzentrationsverhältnissen $[\text{Au(III)}]/[\text{Ag(I)}] \geq 3,5$ tritt eine mit steigendem Goldüberschuß in den Lösungen zunehmende Bildung von Cäsiumtetrachloroaurat als Nebenprodukt auf. Wegen seiner gelben Farbe konnte evtl. ausgeschiedenes CsAuCl_4 unter dem Mikroskop leicht von den schwarzen Kristallen des Cäsium-Silber-Gold-Chlorids abgetrennt werden.

Die Analysen sämtlicher so hergestellter Präparate ergaben ein Äquivalentverhältnis (Silber(I) + Gold(III))/Cäsium = 2/1, woraus das Verhältnis Cäsium/Chlor = 1/3 folgt. Die von Bayer angegebene

Formel $\text{Cs}_3\text{Ag}_x\text{Au}_{2-x/3}\text{Cl}_9$ mit $0 \leq x \leq 6$ beschreibt somit die Zusammensetzung des Cäsium-Silber-Gold-Chlorids im Prinzip richtig. Sie schließt allerdings auch Produkte mit Au/Ag -Verhältnissen < 1 ein ($x > 1,5$), die jedoch von uns nicht erhalten werden konnten (vgl. Abb. 1), und die auch von Bayer nicht beobachtet worden sind. Wir sind daher der Ansicht, daß die Cäsium-Silber-Gold-Chloride durch die Formel $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) beschrieben werden müssen. Diese Formel wird im Unterschied zur Formel von Bayer auch den Inhalten der Elementarzellen der verschiedenen von uns beobachteten Phasen gerecht.

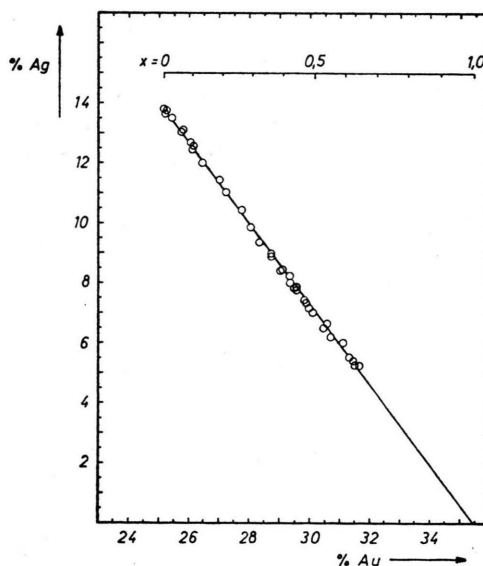


Abb. 2. Analytisch bestimmte Silber- und Goldgehalte von Cäsium-Silber-Gold-Chloriden. Die Gerade entspricht den mit der Formel $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ berechneten Werten.

Abb. 2 zeigt die Übereinstimmung der Analysenergebnisse mit den nach der Formel $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ berechneten Werten am Beispiel der aus Lösungen mit 4 g $\text{CsCl}/150$ ml erhaltenen Präparate. In der Abbildung ist der analytisch ermittelte Silbergehalt gegen den Goldgehalt der Proben in Massenprozenten aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade gibt den

berechneten Zusammenhang zwischen Silber- und Goldgehalt wieder. Die zugehörigen x -Werte sind am oberen Bildrand angegeben.

Insgesamt wurden von uns Präparate mit Werten für x zwischen 0 und 0,64 hergestellt. Die Darstellung silberärmerer Produkte durch Erhöhung des Konzentrationsverhältnisses $[\text{Au(III)}]/[\text{Ag(I)}]$ über die in Abb. 1 angegebenen Grenzwerte hinaus erwies sich als nicht möglich, da die sehr goldreichen Lösungen bereits vor der Abscheidung des Cäsium-Silber-Gold-Chlorids größere Mengen an CsAuCl_4 abschieden und sich das Verhältnis $[\text{Au(III)}]/[\text{Ag(I)}]$ dadurch wieder zu niedrigeren Werten verschob. Versuche, durch Erhöhung der Cäsiumchloridkonzentration auf 20–40 g $\text{CsCl}/150$ ml Lösung bereits bei kleineren Goldüberschüssen in der Lösung zu silberärmeren Präparaten zu gelangen, führten zu Substanzen, deren Zusammensetzung nicht mehr der Formel $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x}/3\text{Cl}_6$ entspricht.

Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen

Röntgenographische Untersuchungen haben ergeben, daß im System $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x}/3\text{Cl}_6$ ($0 \leq x \leq 0,64$) sechs kristallographisch verschiedene Phasen auftreten (vgl. Abb. 1). Tab. II gibt eine Übersicht

Tab. II. Übersicht über die im System Cäsium-Silber-Gold-Chlorid beobachteten Phasen der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x}/3\text{Cl}_6^a$.

Phase	x	Kristallsystem	Gitterkonstanten [Å]
α	0	orthorhombisch	$a = 15,21$ $b = 15,16$ $c = 10,32$
α'	$\leq 0,06$	orthorhombisch	$a = 15,21\text{--}15,20$ $b = 15,16\text{--}15,20$ $c = 10,32\text{--}10,34$
β	0,05–0,30	tetragonal ^b	$a = 7,60\text{--}7,56$ $c = 10,35\text{--}10,44$
γ	0,33–0,39	tetragonal ^c	$a = 7,46$ $c = 10,73\text{--}10,71$
δ	$\geq 0,42$	kubisch	$a = 5,30\text{--}5,29^d$
ε	0,04–0,17	orthorhombisch	$a = 10,84\text{--}10,77$ $b = 10,69\text{--}10,68$ $c = 10,36\text{--}10,40$

^a Die Überlappung der oberen Grenze der α' -Phase und der unteren Grenze der β -Phase entspricht unseren Beobachtungen und dürfte auf geringfügige Unterschiede in den Kristallisationsbedingungen der Präparate zurückzuführen sein. Wegen der ε -Phase vgl. den Text auf Seite 655;

^b $c/a < \sqrt{2}$; ^c $c/a > \sqrt{2}$; ^d für $0,42 \leq x \leq 0,64$.

über die beobachteten Phasen, ihre Phasenbreiten, die Kristallsysteme und die Gitterkonstanten der Phasen. Die Strichdiagramme von Guinier-Aufnahmen (CuK α) sind in Abb. 3 wiedergegeben.

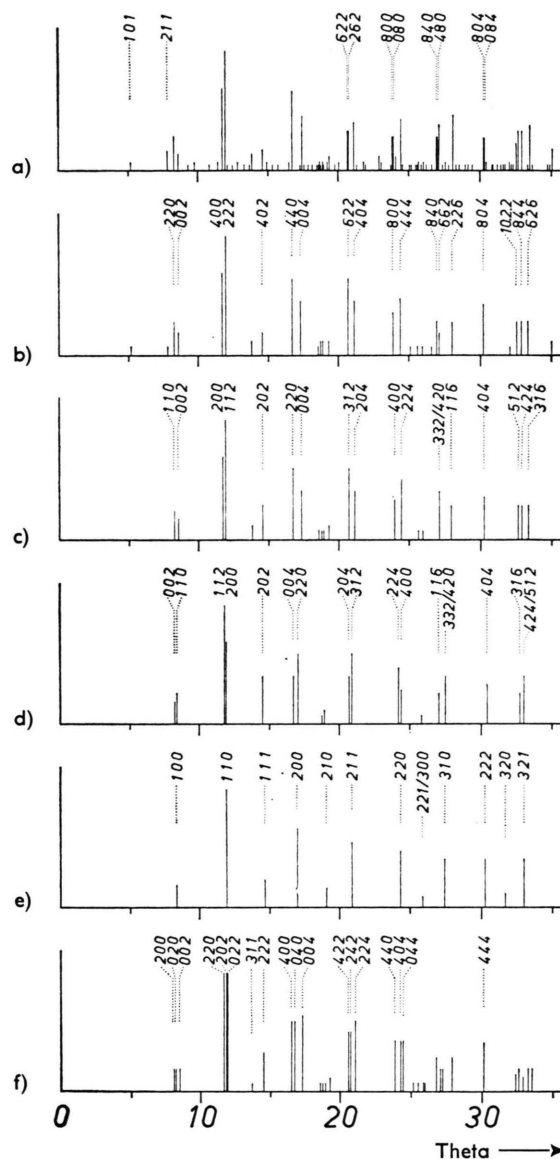


Abb. 3. Strichdiagramme von Guinier-Aufnahmen (CuK α) der verschiedenen Phasen des Cäsium-Silber-Gold-Chlorids $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x}/3\text{Cl}_6$. Auf eine lückenlose Angabe der Indizes wurde aus Platzgründen verzichtet. Desgleichen wurde bei den Diagrammen b–f darauf verzichtet, die mit steigendem Glanzwinkel zunehmende Linienverbreiterung wiederzugeben.

a) α -Phase, $x = 0$ d) γ -Phase, $x = 0,35$
b) α' -Phase, $x = 0,05$ e) δ -Phase, $x = 0,50$
c) β -Phase, $x = 0,13$ f) ε -Phase, $x = 0,05$

Stöchiometrisch zusammengesetztes α -Cäsium-Silber-Gold-Chlorid, $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$, kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 15,21 \text{ \AA}$, $b = 15,16 \text{ \AA}$ und $c = 10,32 \text{ \AA}$. Die primitive Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten. Berücksichtigt man bei der Indizierung der Pulveraufnahme nur die starken Reflexe und läßt man ferner die bei einigen Interferenzen beobachtete geringfügige Aufspaltung in zwei sehr nahe benachbarte Linien (vgl. Abb. 3a) außer acht, so liefert die Auswertung der Aufnahme eine kleinere tetragonale Elementarzelle ($Z = 2$) mit den Gitterkonstanten $a_t \approx a/2 \approx b/2 \approx 7,59 \text{ \AA}$ und $c_t = c = 10,32 \text{ \AA}$ ($c_t/a_t = 1,36$). Sie ist in geometrischer Hinsicht der Elementarzelle des tetragonalen $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$ ($a = 7,50 \text{ \AA}$, $c = 10,89 \text{ \AA}$, $c/a = 1,452$) sehr ähnlich. Eine Einkristallstrukturuntersuchung des $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ ist im Gange.

Bereits geringe Abweichungen von der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ entsprechend der Formel $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ mit $0 < x \leq 0,06$ sind röntgenographisch deutlich erkennbar. Die Abweichung von der Stöchiometrie zeigt sich auf den Pulveraufnahmen der Präparate dadurch an, daß die Überstrukturlinien, die die große orthorhombische Elementarzelle für $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ fordern, mit steigendem Wert des Parameters x breiter und schwächer werden und nach und nach verschwinden. Gleichzeitig nähert sich das Achsenverhältnis a/b dem Wert 1, der bei $x = 0,05$ erreicht wird (vgl. Abb. 3b). Von den Überstrukturlinien, die die große Elementarzelle mit 8 Formeleinheiten verlangen, sind in diesem Falle nur noch die Reflexe 101 und 211 (vgl. Abb. 3a) vorhanden. Die Gitterkonstanten für $x = 0,05$ lauten $a = b = 15,20 \text{ \AA}$, $c = 10,34 \text{ \AA}$. Wegen der Ähnlichkeit der Phase mit der α -Phase wird sie als α' -Phase bezeichnet.

β -Cäsium-Silber-Gold-Chlorid tritt bei Produkten mit $0,05 \leq x \leq 0,30$ auf (vgl. hierzu Fußnote 1 der Tab. II). Das Beugungsbild der β -Phase gleicht weitgehend dem der α - bzw. α' -Phase, jedoch fehlen die für diese beiden Phasen charakteristischen Überstrukturlinien. Die Indizierung der Aufnahmen führt auf eine innenzentrierte tetragonale Elementarzelle ($Z = 2$). Während die Gitterkonstante a im angegebenen Phasenbereich mit sinkendem Silbergehalt von $7,60 \text{ \AA}$ auf $7,56 \text{ \AA}$ abnimmt, steigt die Gitterkonstante c von $10,35 \text{ \AA}$ auf $10,44 \text{ \AA}$ an. Entsprechend steigt das Achsenverhältnis c/a von $1,36$ auf $1,38$. Das Beugungsdiagramm eines Präparats mit $x = 0,13$ ist in Abb. 3c wiedergegeben.

γ - $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ ($0,33 \leq x \leq 0,39$) kristallisiert ebenfalls tetragonal innenzentriert mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstante a ist bei dieser Phase unabhängig von der Zusammensetzung der Proben und beträgt $7,46 \text{ \AA}$, wohingegen die Gitterkonstante c mit sinkendem Silbergehalt von $10,73 \text{ \AA}$ auf $10,71 \text{ \AA}$ abnimmt. Von der β -Phase unterscheidet sich die γ -Phase durch das mit $c/a = 1,439$ – $1,436$ wesentlich größere Achsenverhältnis. Abb. 3d zeigt das Beugungsdiagramm eines Produkts mit $x = 0,35$.

Sinkt der Silbergehalt der Präparate auf Werte entsprechend $x \geq 0,42$, so tritt eine kubische Phase auf, die als δ -Cäsium-Silber-Gold-Chlorid bezeichnet wird. Ihre Elementarzelle ist primitiv ($Z = 1/2$), und die Gitterkonstante nimmt in dem von uns untersuchten Bereich $0,42 \leq x \leq 0,64$ von $5,30$ auf $5,29 \text{ \AA}$ ab. Das kubische δ - $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ entspricht der von Elliott und Pauling beschriebenen „kubischen Modifikation des $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ “ [11]. Überstrukturreflexe, wie sie für die von Ferrari [10] angegebene flächenzentrierte kubische Struktur zu erwarten wären, wurden von uns nicht beobachtet. Das Beugungsdiagramm eines Präparats mit $x = 0,50$ ist in Abb. 3e wiedergegeben.

Bei der Versuchsreihe mit $1 \text{ g CsCl}/150 \text{ ml}$ wurde bei Präparaten mit $0,04 \leq x \leq 0,17$ neben den sonst in diesem Bereich beobachteten Phasen (α' , β) eine weitere Phase erhalten, die als ε -Phase bezeichnet wird (vgl. Abb. 1c). ε - $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ kristallisiert flächenzentriert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 10,84$ – $10,77 \text{ \AA}$, $b = 10,69$ bis $10,68 \text{ \AA}$ und $c = 10,36$ – $10,40 \text{ \AA}$. Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. Abb. 3f zeigt das Beugungsdiagramm eines Präparats mit $x = 0,05$.

Die Pulveraufnahmen der nichtstöchiometrischen Phasen des $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ ($0 < x < 0,42$) zeigen bei kleinen Glanzwinkeln scharfe Reflexe und weisen eine mit steigendem Glanzwinkel zunehmende Linienverbreiterung auf. Das Ausmaß der Verbreiterung ist dabei um so größer, je geringer der Silbergehalt und je höher demzufolge der Goldgehalt der Präparate ist.

Im Hinblick auf die strukturelle Verwandtschaft der Phasen und den in der Formel $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ zum Ausdruck kommenden perowskitähnlichen Aufbau der Strukturen nehmen wir an, daß von den x jeweils im Gitter vorhandenen freien Silberplätzen ein Drittel durch Gold(III)-Atome besetzt ist, während zwei Drittel als Leerstellen vorliegen. Berück-

sichtigt man, daß die den Gold(III)-Atomen benachbarten Chloratome sicherlich andere Koordinationspolyeder ausbilden als die den noch vorhandenen Silberatomen und die den Leerstellen benachbarten Chloratome, so wird deutlich, daß ein Defizit im Silberuntergitter örtliche Verzerrungen hervorrufen muß. Die hiermit verbundenen Gitterstörungen sind die wesentliche Ursache der beobachteten Linienverbreiterung.

In geringem Umfang tragen allerdings auch Gitterkonstantenschwankungen als Folge unterschiedlicher Zusammensetzung zeitlich nacheinander aus der Lösung abgeschiedener Kristalle zur Linienverbreiterung bei. Die inhomogene Zusammensetzung der Präparate ergibt sich aus der Tatsache, daß das Verhältnis Au/Ag in den Kristallen stets kleiner ist als das momentane Konzentrationsverhältnis $[Au(III)]/[Ag(I)]$ in der Lösung (vgl. Abb. 1). Dieses steigt demzufolge im Verlauf der Kristallabscheidung ständig an und damit wiederum auch das Verhältnis Au/Ag in den nach und nach abgeschiedenen Kristallen. Die analytisch bestimmte Zusammensetzung der Präparate stellt somit nur einen Mittelwert für die betrachtete Probe dar*.

Daß die Linienverbreiterung vorwiegend auf

* Änderungen des Verhältnisses $[Au(III)]/[Ag(I)]$ in den Lösungen während der Kristallisation dürften auch für das häufige Auftreten von Gemischen ver-

Gitterstörungen und nicht auf inhomogener Zusammensetzung der untersuchten Kristalle beruht, folgt aus Versuchen, die abgebrochen wurden, nachdem erst etwa 2% der insgesamt zu erwartenden Substanzmenge auskristallisiert war. Die Pulveraufnahmen der sicherlich noch weitestgehend homogen zusammengesetzten Kristallfraktionen ließen keine signifikante Steigerung der Linienschärfe gegenüber den Aufnahmen entsprechender, auf die übliche Weise dargestellter Präparate erkennen.

Bemerkenswert ist, daß die Aufnahmen der besonders goldreichen kubischen δ -Phase ($x \geq 0,42$) deutlich geringere Linienverbreiterung aufweisen als die Pulveraufnahmen der übrigen nichtstöchiometrischen Phasen. Ursache hierfür dürfte die bei dieser Phase statistische Verteilung der Silber- und Goldatome sowie der Leerstellen auf alle B-Plätze des Perowskitgitters sein, die in der kleinen Elementarzelle mit $a = 5,30-5,29 \text{ \AA}$ und $Z = 1/2$ zum Ausdruck kommt. Bei den Pulveraufnahmen von Präparaten der γ - und der ε -Phase beobachteten wir zusätzlich zur allgemeinen Linienverbreiterung eine Verbreiterung einzelner Reflexe zu höheren Glanzwinkeln hin, die auf zweidimensionale Gitterstörungen hindeutet.

schiedener Phasen bei der Herstellung der Cäsium-Silber-Gold-Chloride verantwortlich sein (vgl. Abb. 1).

- [1] F. Emich, *Monatsh. Chem.* **39**, 775 (1918).
 [2] E. Bayer, *Monatsh. Chem.* **41**, 223 (1920).
 [3] F. Emich, *Monatsh. Chem.* **41**, 243 (1920).
 [4] H. L. Wells, *Am. J. Sci.* (5) **3**, 257 (1922).
 [5] H. L. Wells, *Am. J. Sci.* (5) **3**, 315 (1922).
 [6] H. L. Wells, *Am. J. Sci.* (5) **4**, 476 (1922).
 [7] J. Vogel, *Monatsh. Chem.* **46**, 265 (1925).

- [8] A. Ferrari und R. Cecconi, *Gazz. Chim. Ital.* **72**, 170 (1942).
 [9] N. Elliott, *J. Chem. Phys.* **2**, 419 (1934).
 [10] A. Ferrari, *Gazz. Chim. Ital.* **67**, 94 (1937).
 [11] N. Elliott und L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1846 (1938).
 [12] A. Ferrari und L. Coghi, *Gazz. Chim. Ital.* **71**, 440 (1941).