

Thermische Zersetzung nichtstöchiometrischer Cäsium-Silber-Gold(III)-Chloride und Darstellung von Mischkristallen zwischen $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ und $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$

Thermal Decomposition of Nonstoichiometric Cesium-Silver-Gold(III)-Chloride and Preparation of Mixed Crystals of $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$

Hans Joachim Berthold* und Wolfgang Ludwig

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

Z. Naturforsch. **35b**, 970–975 (1980); eingegangen am 17. April 1980

Cesium-Silber-Gold(III)-Chloride, Thermal Decomposition, Preparation, Lattice Constants

The thermal decomposition of cesium-silver-gold(III)-chloride $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ with $0 < x \leq 0.63$ at temperatures between 250 and 350 °C yields, under evolution of chlorine, mixed crystals of $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$. The composition of the latter can be described by the formula $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Au}_y^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ with $y = 2x/(3-x)$.

Apart from the formation of the mixed crystals the reaction leads to CsCl as a further phase, and in the case of $x < 0.35$ also to some $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$.

Mixed crystals with $0.23 \leq y < 1$, free from additional solid phases, can be obtained from strong hydrochloric acid solutions of $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$, which contain an excess of cesium ions.

The mixed crystals are isostructural with $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ (space group $I4/mmm$).

The variation of the lattice constants with increasing silver content confirms that the univalent silver, in contrast to the univalent gold, shows no tendency toward the formation of linear dichloro complexes.

Our investigations show that the "tetragonal modification of $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ ", described by Elliott and Pauling and obtained by them by heat treatment of cubic cesium-silver-gold(III)-chloride, is, in fact, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Au}_y^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$.

Einleitung

Nach den Angaben von Elliott und Pauling existiert Cäsium-Silber-Gold-Chlorid $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ bei Raumtemperatur in zwei Modifikationen, in einer metastabilen kubischen Form ($a = 5,28 \text{ \AA}$, $Z = 1/2$) und in einer thermodynamisch stabilen, tetragonalen Form ($a = 7,38 \text{ \AA}$, $c = 11,01 \text{ \AA}$, $Z = 2$), die mit $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ isotyp sein soll [1]. Die tetragonale Phase des Cäsium-Silber-Gold-Chlorids wurde durch dreitägiges Tempern der kubischen Phase in einem evakuierten, verschlossenen Gefäß bei 350 °C und anschließendes langsames Abkühlen erhalten.

Eigene Versuche, die Umwandlung der kubischen in die tetragonale Phase nach der von Elliott und Pauling beschriebenen Arbeitsweise nachzuvollziehen, lieferten zwar die tetragonale Phase, daneben bildete sich aber stets etwas Cäsiumchlorid und freies Chlor. Die tetragonale Phase wurde darüber hinaus nur dann beobachtet, wenn die verwendeten Ampullen im Vergleich zur eingesetzten Substanzmenge ein großes Volumen besaßen, oder wenn die Substanzen längere Zeit im offenen Gefäß auf ca. 270 °C erhitzt wurden.

In Anbetracht der Tatsache, daß die Bildung der tetragonalen Phase aus der kubischen Phase mit einer chemischen Reaktion verbunden ist, kann die Annahme von Elliott und Pauling, es handle sich hierbei um den Übergang einer metastabilen in eine stabile Phase, nicht zutreffen.

Eingehende Untersuchungen über die Zusammensetzung des Cäsium-Silber-Gold-Chlorids haben gezeigt, daß die Verbindung normale Weise nicht stöchiometrisch zusammengesetzt ist, sondern daß ihr die variable Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ mit einem Unterschuß an Silber zukommt [2]. Die von uns hergestellten Präparate besaßen Zusammensetzungen entsprechend $0 \leq x \leq 0,64$. Kubische Symmetrie und Identität mit der von Elliott und Pauling beschriebenen kubischen Phase tritt nur bei Präparaten mit $x \geq 0,42$ auf. Die stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindung $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ ($x = 0$) kristallisiert nach unseren Untersuchungen orthorhombisch ($a = 15,21$, $b = 15,16$, $c = 10,32 \text{ \AA}$, $Z = 8$) [2]. Es ist somit anzunehmen, daß die von Elliott und Pauling zur Darstellung der tetragonalen Phase eingesetzte kubische Phase keine stöchiometrische Zusammensetzung besessen hat, und daß es sich auch bei der von ihnen beschriebenen tetragonalen Phase nicht um $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ gehandelt hat.

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

0340-5087/80/0800-0970/\$ 01.00/0

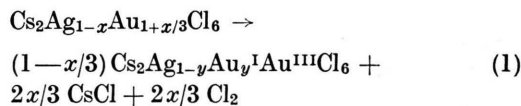
Zur Aufklärung des Zusammenhangs zwischen den beiden Phasen und zur Ermittlung der Zusammensetzung der tetragonalen Phase wurde die beim Erhitzen kubisch kristallisierender Cäsium-Silber-Gold-Chloride beobachtete chemische Reaktion quantitativ verfolgt.

Thermische Zersetzung von $Cs_2Ag_{1-x}Au_{1+x/3}Cl_6$

Die beim Erhitzen nichtstöchiometrischer Cäsium-Silber-Gold-Chloride auf Temperaturen von 270 bis 350 °C beobachtete Abspaltung von Chlor deutet auf einen Reduktionsprozeß hin, bei dem – wie wir festgestellt haben – das in den Verbindungen vorhandene dreiwertige Gold zu einem gewissen Anteil in Gold(I) überführt wird. Die Anwesenheit des einwertigen Goldes zeigt sich allerdings nicht in der Bildung einer separaten Phase an.

Der Reaktionsablauf und die Bildung der einleitend beschriebenen Reaktionsprodukte – Cäsiumchlorid, Chlor sowie eine tetragonale Phase – sind eng mit der Zusammensetzung der Ausgangsverbindungen und ihrer Struktur verbunden. In der unter [2] zitierten Arbeit wurde gezeigt, daß in der perowskitähnlichen Struktur des kubischen $Cs_2Ag_{1-x}Au_{1+x/3}Cl_6$ ($x \geq 0,42$) $2x/3$ der durch Chloratome gebildeten Oktaederplätze im Kristallgitter nicht besetzt sind. Geht man davon aus, daß in der von Elliott und Pauling beschriebenen, mit $Cs_2Au^I Au^{III}Cl_6$ isotypen tetragonalen Phase alle Oktaederplätze besetzt sind, und daß die großen Cäsiumkationen für eine Besetzung dieser Plätze nicht in Frage kommen, so muß gefordert werden, daß einwertige und dreiwertige Übergangsmetallkationen in gleicher Zahl vorhanden sind. Die Überführung der stets mit einem Unterschub an einwertigen Silberkationen behafteten kubischen Phase in die tetragonale Phase sollte demzufolge eine Reduktion von gerade so viel des in der kubischen Phase vorhandenen Gold(III) zu Gold(I) erfordern, wie zur Erfüllung der genannten Bedingung – gleiche Anzahl an (Ag I) + Au(I)-Kationen wie Au(III)-Kationen – notwendig ist.

Für die Bildung der tetragonalen Phase gilt dann die Gleichung:



mit $y = 2x/(3-x)$ bzw. $1-y = (1-x)/(1-x/3)$.

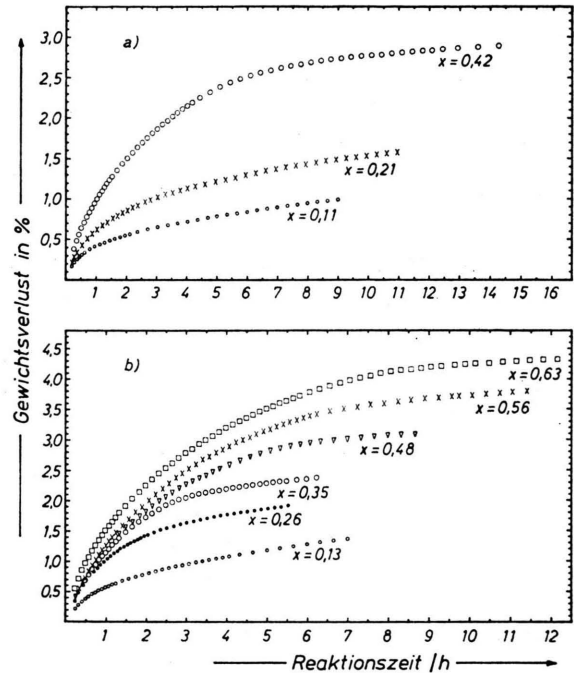


Abb. 1. Gewichtsverlust von Cäsium-Silber-Gold-Chloriden der Zusammensetzung $Cs_2Ag_{1-x}Au_{1+x/3}Cl_6$ als Funktion der Reaktionszeit bei 325 °C (a) und bei 340 °C (b).

Das bei der Reaktion gebildete Cäsium-Silber-Gold(I)-Gold(III)-Chlorid $Cs_2Ag_{1-y}Au_y^I Au^{III}Cl_6$ läßt sich als Mischkristall zwischen $Cs_2AgAuCl_6$ und $Cs_2Au^I Au^{III}Cl_6$ auffassen.

Zur quantitativen Überprüfung des Reaktionsablaufs wurde der beim Erhitzen eintretende Chlorverlust für eine Reihe von Präparaten der Zusammensetzung $Cs_2Ag_{1-x}Au_{1+x/3}Cl_6$ mit bekannten Werten für den Parameter x thermogravimetrisch ermittelt. Die Untersuchungen wurden dabei nicht nur auf die kubische Phase ($x \geq 0,42$) beschränkt, sondern auch auf silberreichere Substanzen ausgedehnt, für die grundsätzlich dieselbe Reaktion möglich sein sollte.

Abb. 1 zeigt die isotherm bei 325 °C bzw. 340 °C gemessenen Zersetzungskurven einiger Cäsium-Silber-Gold-Chloride mit Silberdefiziten entsprechend $x = 0,11-0,63$. Aufgetragen ist jeweils der relative Gewichtsverlust der Proben als Funktion der Zeit.

Der Kurvenverlauf läßt erkennen, daß die thermische Zersetzung in allen Fällen anfangs relativ rasch verläuft. Im Verlaufe der Reaktion verringert sich die Zersetzungsgeschwindigkeit, bis sie schließ-

lich einen konstanten Endwert erreicht und der Gewichtsverlust von jetzt ab praktisch linear mit der Zeit ansteigt. Der bis zum Übergang der Zersetzungskurven in den linearen Teil beobachtete Gewichtsverlust der Proben ist von ihrer Ausgangszusammensetzung abhängig und liegt um so höher, je größer der Wert von x und damit das Silberdefizit der eingesetzten Substanzen ist.

Man erkennt weiterhin, daß die Zersetzung von Präparaten vergleichbarer Zusammensetzung bei 340 °C erwartungsgemäß schneller erfolgt als bei 325 °C, daß aber der bis zum Beginn des linearen Kurventeils eingetretene Gewichtsverlust in beiden Fällen etwa gleich groß ist.

Die Tatsache, daß bei keinem Versuch ein konstantes Endgewicht für die untersuchten Proben erreicht wurde, zeigt an, daß die nach Gl. (1) gebildeten Mischkristalle bei den gewählten Reaktionstemperaturen selbst instabil sind und unter Chlorverlust weiter zerfallen. Wegen der vergleichsweise geringen Zerfallsgeschwindigkeit wurde auf weitere Versuche bei niedrigeren Reaktionstemperaturen verzichtet und der Zeitpunkt für den Beginn des linearen Teils der Zerfallskurven als Ende der Umsetzung gemäß Gl. (1) angesehen. Der dem zugehörigen Punkt auf der Zerfallskurve entsprechende Ordinatenwert entspricht damit dem experimentell bestimmten Gewichtsverlust der Proben bei der Bildung der tetragonalen Phase aus der kubischen Phase.

Der Zusammenhang zwischen dem relativen Gewichtsverlust und dem Parameter x der untersuchten Präparate ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die ausgezogene Kurve entspricht dem nach Gl. (1) für steigende Werte von x berechneten Gewichtsverlust. Daß die Meßwerte durchweg geringfügig zu hoch liegen, ist die Folge der oben erwähnten thermischen Instabilität der Mischkristalle, die zu einem leichten Anheben der Zerfallskurven in Richtung höherer Ordinatenwerte führt. Berücksichtigt man dies, so beweisen unsere Messungen die Richtigkeit der Gleichung (1) und der ihr zugrunde liegenden Annahmen.

Die röntgenographische Untersuchung der erhaltenen Produkte hat ergeben, daß aus Präparaten der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ mit $x \geq 0,35$ – ab $x \geq 0,42$ sind die Präparate kubisch – neben Cäsiumchlorid ausschließlich Substanzen mit der von Elliott und Pauling angegebenen tetragonalen Struktur gebildet werden. Im Einklang mit Gl. (1) zeigen die Pulveraufnahmen auch deutlich den mit

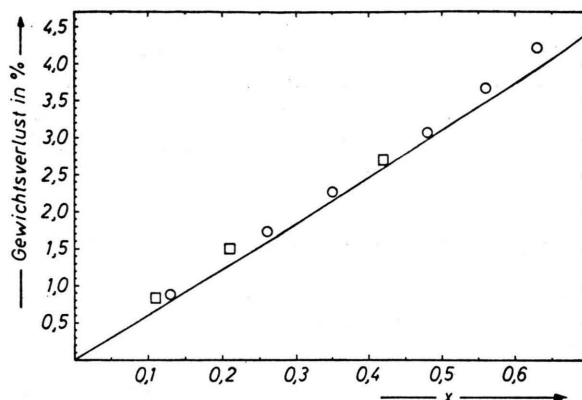


Abb. 2. Gewichtsverlust von Cäsium-Silber-Gold-Chloriden der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ als Funktion des Parameters x bei der Bildung von Mischkristallen der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Au}_y\text{I}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ bei 325 °C (□) und bei 340 °C (○). Die ausgezogene Kurve entspricht den nach Gl. (1) berechneten Werten.

steigenden Werten von x zu erwartenden Anstieg des CsCl-Gehaltes in den Reaktionsprodukten.

Unsere Untersuchungen sprechen somit dafür, daß es sich bei der von Elliott und Pauling beschriebenen „tetragonalen Modifikation des $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ “ tatsächlich um Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Au}_y\text{I}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ handelt.

Die Zersetzung von Cäsium-Silber-Gold-Chloriden mit $x < 0,35$ liefert neben CsCl und $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Au}_y\text{I}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ auch $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ als weitere feste Phase, und zwar steigt der Anteil des letzteren auf Kosten der Mischkristalle mit dem Silbergehalt der Ausgangsstoffe. Der früher angegebene Zusammenhang zwischen den Parametern x und y gilt jetzt nicht mehr.

Das gleichzeitige Auftreten von $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ neben den Mischkristallen läßt auf eine Mischungslücke auf der silberreichen Seite im System $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ – $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$ schließen. Die Grenze der Mischkristallbildung liegt nach den Ergebnissen der oben beschriebenen Untersuchungen etwa bei 75 bis 80% $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$, entsprechend $y = 0,25$ – $0,20$.

Auch bei den Versuchen, bei denen statt der nach Gl. (1) zu erwartenden Mischkristalle die reine Komponente $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ und Mischkristalle mit der Grenzzusammensetzung entstanden sind, steigt der Anteil an CsCl in den Reaktionsprodukten mit steigendem Silberdefizit der Ausgangsverbindungen an, wie dies durch Gl. (1) verlangt wird.

Darstellung von Mischkristallen

$\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Au}_y\text{I}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ aus wäßriger Lösung

Um unsere Ergebnisse hinsichtlich Bildung und Zusammensetzung der von Elliott und Pauling be-

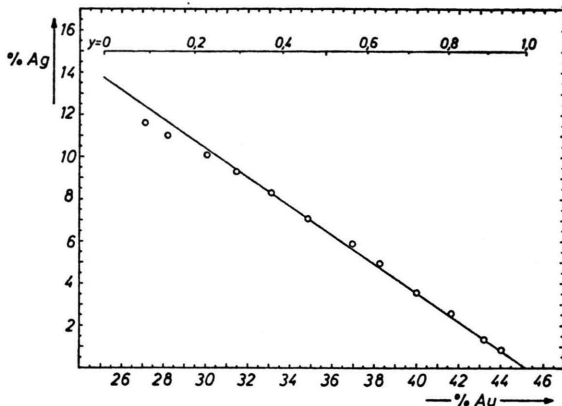


Abb. 3. Analytisch bestimmte Silber- und Goldgehalte der aus wäßriger Lösung hergestellten Mischkristalle. Die Gerade entspricht den mit der Formel $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Au}_y\text{I Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ berechneten Werten.

schriebenen tetragonalen Phase zu stützen, war es wünschenswert, Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Au}_y\text{I Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ frei von beigemischttem CsCl herzustellen und röntgenographisch zu untersuchen.

Zur Herstellung der Mischkristalle wurden heiße Lösungen mit unterschiedlichen Mengen an $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ und $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$ in halbkonzentrierter Salzsäure, die einen Überschuß an CsCl enthielten, langsam abkühlen gelassen. Abb. 3 zeigt eine Auftragung der analytisch bestimmten Silbergehalte der erhaltenen Präparate gegen ihre analytisch bestimmten Goldgehalte. Die eingezeichnete Gerade gibt den entsprechend der Formel $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Au}_y\text{I Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ berechneten Zusammenhang zwischen den beiden Metallgehalten wieder.

Man erkennt, daß die experimentell bestimmten Silber- und Goldgehalte für y -Werte zwischen 0,23 und 1,0 gut mit den berechneten Werten übereinstimmen, und daß Abweichungen erst bei den sehr silberreichen Präparaten mit $y < 0,23$ auftreten.

Die röntgenographische Untersuchung der Proben mit $0,23 \leq y < 1,0$ zeigte erwartungsgemäß, daß alle auf die beschriebene Weise erhaltenen Mischkristalle tetragonal kristallisieren und sowohl mit den durch thermische Zersetzung von $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_{1+x/3}\text{Cl}_6$ erhaltenen Mischkristallen als auch mit der von Elliott und Pauling beschriebenen tetragonalen Phase identisch sind.

Die Pulveraufnahmen der Präparate mit $y < 0,23$ hingegen unterscheiden sich deutlich von denen der silberärmeren Produkte, wie dies auf Grund der bei

den Zersetzungsversuchen beobachteten Mischungslücke im System $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ – $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$ für diesen Bereich der Zusammensetzung auch zu erwarten ist.

Die unterschiedliche Zusammensetzung der tetragonal kristallisierenden Mischkristalle im Bereich $0,23 \leq y < 1,0$ macht sich äußerlich in einer deutlichen Abnahme des goldfarbenen Metallglanzes der sonst schwarzen Kristalle mit sinkendem Gold(I)-Gehalt und entsprechend steigendem Silbergehalt bemerkbar.

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, zeigen auch die Gitterkonstanten eine deutliche Abhängigkeit von

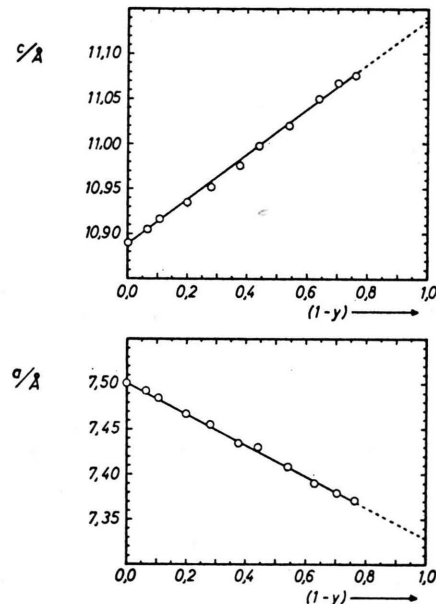


Abb. 4. Gitterkonstanten der Mischkristalle $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Au}_y\text{I Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ als Funktion des Silbergehaltes $(1-y)$.

der Zusammensetzung, und zwar bewirkt die Substitution von Gold(I) durch Silber bei den Gitterkonstanten a und c unterschiedliche Veränderungen. Während steigender Silbergehalt der Proben – entsprechend steigenden Werten von $(1-y)$ – eine starke Aufweitung des Gitters in Richtung der c -Achse zur Folge hat, findet in Richtung der a -Achse eine erhebliche Kontraktion des Gitters statt. Die Änderungen der Gitterkonstante c liegen im Bereich von $10,89 \text{ \AA}$ ($1-y=0$ ($\cong \text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$)) bis $11,08 \text{ \AA}$ ($1-y=0,77$) und für die Gitterkonstante a im Bereich von $7,50 \text{ \AA}$ ($1-y=0$) bis $7,37 \text{ \AA}$ ($1-y=0,77$). Insgesamt bewirkt die Zunahme an Silber in den Mischkristallen eine Kontraktion des Git-

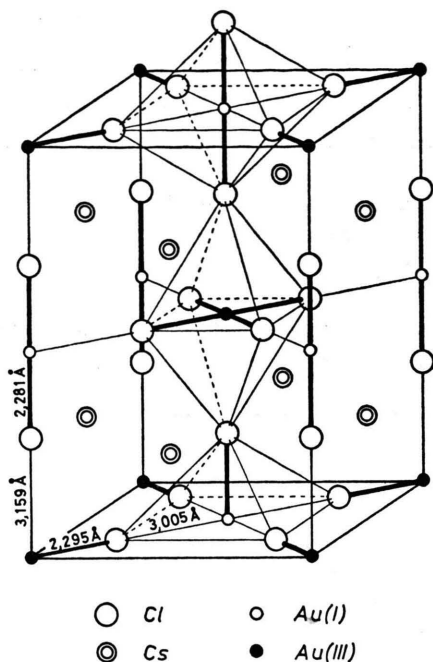


Abb. 5. Elementarzelle des $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ (Raumgruppe $I4/mmm$) nach Elliott und Pauling [1]; Abstände nach Tindemanns-v. Eijndhoven und Verschoor [3].

ters. Die Substitution von 75% des Gold(I) im $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$ durch Silber unter Bildung von $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0,75}\text{Au}_{0,25}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ führt zu einer Abnahme des Volumens der Elementarzelle um etwa 1,8%.

Die innerhalb der Mischkristallreihe $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Au}_y\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ beobachteten Gitterkonstantenänderungen finden ihre Erklärung in der Struktur des $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$ (Raumgruppe $I4/mmm$) [1, 3]. Charakteristisch für die Struktur dieser Verbindung ist das Vorliegen eckenverknüpfter, in Richtung der c -Achse gestreckter bzw. gestauchter Koordinations-, „Oktaeder“ von Chloratomen mit Gold(III)- bzw. Gold(I)-Atomen in ihren Zentren (vgl. Abb. 5). Die Streckung bzw. Stauchung der Chloroktaeder ist eine Folge der Bildung planar-quadratischer $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$ - bzw. linearer $\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-$ -Komplexe. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, ist die Gitterkonstante c gleich der Summe zweier kurzer $\text{Au}(\text{I})\text{-Cl}$ -Bindungen und zweier langer $\text{Au}(\text{III})\text{-Cl}$ -Abstände, während sich die Flächendiagonale $[110]$ der Elementarzelle als Summe zweier kurzer $\text{Au}(\text{III})\text{-Cl}$ -Bindungen und zweier langer $\text{Au}(\text{I})\text{-Cl}$ -Abstände ergibt.

Da der für das AuCl_4^- -Komplexion im $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$ ermittelte $\text{Au}(\text{III})\text{-Cl}$ -Abstand von 2,295 Å [3] gut

mit entsprechenden Bindungslängen in verschiedenen Tetrachlorauraten übereinstimmt [4, 5], ist zu erwarten, daß dieser Abstand auch in den von uns hergestellten Mischkristallen erhalten bleibt. Die als Folge der Substitution des Gold(I) im $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$ durch Silber eingetretene Verkürzung der a -Achse beruht somit sehr wahrscheinlich darauf, daß die in den Ebenen parallel (001) in Richtung der Flächendiagonalen $[110]$ zunehmend auftretenden $\text{Ag}(\text{I})\text{-Cl}$ -Abstände kürzer sind als die $\text{Au}(\text{I})\text{-Cl}$ -Abstände im $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$. Die Aufweitung des Gitters in Richtung der c -Achse ist eine Folge der Tatsache, daß die in dieser Richtung liegenden Ag-Cl -Abstände größer sind als die entsprechenden $\text{Au}(\text{I})\text{-Cl}$ -Abstände im $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$. Eine Verlängerung der in der c -Richtung liegenden $\text{Au}(\text{III})\text{-Cl}$ -Abstände von 3,159 Å zu noch größeren Werten ist weniger wahrscheinlich. Aus dem Verlauf der Gitterkonstanten folgt somit, daß die Stauchung der Koordinations-, „Oktaeder“ mit den einwertigen Übergangsmetallatomen im Zentrum bei den Mischkristallen geringer ist als im $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$. Dies ist eine Folge der Tatsache, daß das einwertige Silber in festen Verbindungen – wenn überhaupt – nur geringe Tendenz zur Bildung linearer, dem AuCl_2^- -Ion analoger Chlorokomplexe erkennen läßt. So kristallisieren z. B. die den hier betrachteten Substanzen analog zusammengesetzten Seltenerd-Verbindungen $\text{Cs}_2\text{AgLnCl}_6$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ce-Nd}, \text{Sm-Lu}$) in der kubischen Elpasolith-Struktur mit Silberatomen in regulär oktaedrischer Umgebung [6].

Experimentelles

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit dem Thermoanalyzer TA 1 der Fa. Mettler, Zürich unter Verwendung von Korundtieglern im Stickstoffstrom durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 25°/min auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und die Reaktionen selbst isotherm durchgeführt. Die eingesetzten Substanzmengen betragen jeweils etwa 100 mg. Ihre Herstellung ist in [2] beschrieben.

Zur Herstellung der Mischkristalle $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-y}\text{Au}_y\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ wurden jeweils 600 mg unterschiedlich zusammengesetzter Gemische von $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ und $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$ in 100 ml halbkonzentrierter, 2 g CsCl enthaltender Salzsäure in der Hitze aufgelöst, und die Lösungen im Verlauf von ca. 20 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Kristalle wurden abfiltriert und über KOH getrocknet [7].

Zur Analyse wurden die Substanzen zunächst mit wenig Königswasser behandelt, um das einwertige

Gold zu Gold(III) zu oxidieren. Danach wurde die Hauptmenge der überschüssigen Säure durch Abrauchen entfernt und die Lösung mit Wasser verdünnt. Das gebildete Silberchlorid wurde abfiltriert und nach dem Trocknen zur Silberbestimmung ausgewogen. Das im Filtrat befindliche Gold wurde durch Zusatz von Hydraziniumsulfat reduziert und als Metall bestimmt.

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen (CoK-Strah-

lung, Fe-Filter, Kammerdurchmesser 114,6 mm) und Guinier-Aufnahmen (CuK_{α1}-Strahlung) herangezogen.

Unser Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. G. Reiner für die Durchführung der thermogravimetrischen Messungen. Wir danken ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

-
- [1] N. Elliott and L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1846 (1938).
[2] H. J. Berthold und W. Ludwig, *Z. Naturforsch.* **35b**, Juni (1980).
[3] J. C. M. Tindemanns-v. Eijndhoven und G. C. Verschoor, *Mat. Res. Bull.* **9**, 1667 (1974).
[4] J. Strähle und H. Bärnighausen, *Z. Naturforsch.* **25b**, 1168 (1970).
[5] W. Werner und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **32b**, 741 (1977).
[6] G. Meyer und P. Linzmeier, *Rev. Chim. Min.* **14**, 52 (1977).
[7] W. Ludwig, Dissertation, Hannover 1978.