

dem gegen Ammoniak dem Phloroglucin ähnlich verhalten, so vermuthen wir, daß sie Gemenge mehrerer Bromsubstitutionsproducte des Phloroglucins sind.

	$C_6H_5BrO_3$	1.	2.	3.	$C_6H_5Br_3O_3$
G	35,12	31,1	24,4	21,1	19,83
H	2,43	2,3	1,7	1,2	0,82.

Greifswald, 16. Februar 1861.

---

## Ueber Cäsium und Rubidium.

(Aus einem Schreiben von R. Bunsen an H. Kp.)

---

Die erste ausführlichere Untersuchung der beiden neuen, von Kirchhoff und mir durch Spectralanalyse aufgefundenen Elemente hoffen wir in kurzer Zeit vollendet zu haben. Beide Körper sind in ihren Verbindungen dem Kalium zum Verwechseln ähnlich und können weder durch Reagenzien noch durch das Löthrohr von demselben unterschieden werden. Sie lassen sich nur im Spectralapparate in kleineren Mengen erkennen und machen daher dieß Instrument zu einem unentbehrlichen bei analytischen Arbeiten.

Das erste der beiden Metalle haben wir *Rubidium* genannt, von *rubidus*, dunkelroth, in Beziehung auf zwei sehr merkwürdige Spectrallinien desselben, welche noch jenseits der Fraunhofer'schen Linie *A* liegen und daher in einen Theil des Sonnenspectrums fallen, der nur noch durch außerordentliche Hülfsmittel dem Auge sichtbar zu machen ist. In größter Menge haben wir das Metall in den Lepidolithen angetroffen: der zu Rozena in Mähren vorkommende enthält ungefähr  $\frac{2}{1000}$  seines Gewichts an Rubidiumoxyd; reicher

noch scheint der sächsische zu sein. Spuren davon finden sich in fast allen Soolquellen; das Dürkheimer Mineralwasser enthält ungefähr zwei Zehnmilliontel, die dortige Bademutterlauge gegen vier Hunderttausendstel Chlorrybidium; im Kochbrunnen zu Wiesbaden, in der Ungemachquelle zu Baden-Baden und im neu erbohrten Soolsprudel zu Soden haben wir es ebenfalls nachweisen können. In allen im Handel verbreiteten Kaliumverbindungen scheint es in nachweisbaren Mengen nicht vorhanden zu sein. Rein erhält man die Rubidiumverbindungen am besten aus Lepidolith. Das Rubidium ist mit nur kleinen Mengen des zweiten neuen Metalls in dem Chlorplatinkaliumniederschlag enthalten, welchen man aus dem Alkalirückstande des Fossils erhält. Das Chlorplatinkalium erfordert zu seiner Lösung die neunzehnfache, das Chlorplatinrubidium dagegen die hundertachtundfünfzigfache Menge kochenden Wassers. Dadurch ist der Weg zur Abscheidung gegeben: Man kocht den Niederschlag zwanzigmal hinter einander mit *sehr wenig* Wasser aus, indem man das letztere jedesmal nur durch Abgießen von dem leicht sich absetzenden Niederschlag entfernt. Die Auskochungen werden dabei immer heller gefärbt. Der Niederschlag zeigt im Spectralapparate geprüft schon nach den ersten Auskochungen zwei neue blaue Linien, welche dicht neben der blauen Calciumlinie liegen, die wir in unsere erste Spectrentafel nicht mit aufgenommen haben, weil sie zu den schwächeren gehört; bei der weiteren Behandlung mit Wasser kommen dann bald auch die beiden rothen Linien jenseits *A* und noch mehrere andere weniger charakteristische zum Vorschein, die sich auf dem Untergrunde eines continuirlichen Spectrums in Hell, Orange und Grün projiciren. Reducirt man den ausgekochten Niederschlag durch Wasserstoff, so läßt sich das Chlorrybidium leicht durch kochendes Wasser aus demselben ausziehen. Wir erhielten auf diese Weise

aus 150 Kilogramm Lepidolith ungefähr zwei Unzen schon ziemlich kaliumfreies Rubidiumsalz. Um die letzten Spuren von Kalium zu entfernen, braucht man nur die Verbindung aus erhitzter, mäfsig verdünnter Lösung abermals durch Platinchlorid zu fällen und die jedesmal durch Wasserstoff reducirte Fällung noch zwei- bis dreimal auf dieselbe Weise zu behandeln. Um die Verbindung von den noch darin vorkommenden Spuren des zweiten neuen Metalls zu befreien, hat man dieselbe nur in kohlsaures Salz zu verwandeln und wiederholt mit Alkohol auszuziehen, worin sich die Verunreinigung auflöst. — Das im Kreise der Säule in Quecksilber abgeschiedene Rubidium bildet ein Amalgam von silberweisser Farbe und krystallinischem Gefüge. Dieses Amalgam oxydirt sich an der Luft schnell unter Erhitzung, zersetzt das Wasser in der Kälte und verhält sich, mit Wasser und Kaliumamalgam zu einer Kette verbunden, positiv gegen dieses. Das Rubidium steht daher in der electromotorischen Reihe noch über dem Kalium. Sein Atomgewicht ist  $Rb = 85,36$  ( $H = 1$ ), also um mehr als das Doppelte gröfser, als das des Kaliums. Folgende Verbindungen sind bis jetzt von uns analysirt worden :

$RbH + aq.$  : fast in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löslich; beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzend und  $RbH$  zurücklassend, das beim weiteren Erhitzen leicht schmilzt, sein Wasseratom dabei nicht verliert, caustisch wie Aetzkali wirkt, in Wasser unter lebhafter Erhitzung sich löst und an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht.

$Rb\ddot{C} + aq.$  : undeutlich ausgebildete, in Alkohol unlösliche, stark alkalisch reagirende Krystalle, die beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzen und  $Rb\ddot{C}$  als sandiges Pulver zurücklassen, das beim Erhitzen leicht schmilzt, an der Luft zerfließt und dabei noch ein Atom Kohlensäure aufnimmt; die wässerige Lösung wirkt wie Pottasche auf die Haut.

$\text{Rb}\ddot{\text{C}}_2\text{H}$  : glasglänzende luftbeständige Krystalle von prismatischem Habitus; nur äußerst schwach alkalisch reagierend, von kühlendem, nicht caustischem Geschmack; beim Erhitzen leicht in  $\text{Rb}\ddot{\text{C}}$  übergehend.

$\text{Rb}\ddot{\text{N}}$  : nicht wie Salpeter rhombisch, sondern in dihexagonalen Prismen mit weniger deutlich ausgebildeten dihexagonalen Pyramiden krystallisirend, entsprechend einem stumpfen Hexagonalododekaëder mit Seitenkanten von  $78^\circ 40'$  und Polkanten von  $143^\circ 0'$ , dem das Achsenverhältniß  $1 : a = 1 : 0,7097$  zukommt; zeigt die Flächen  $P. \infty P. P 2. \infty P 2$ . Verhält sich beim Erhitzen wie Salpeter. Ein Theil des Salzes erfordert bei  $0^\circ \text{C}$ . 5 Theile, bei  $10^\circ \text{C}$ . 2,3 Theile Wasser zur Lösung. Salpeter erfordert bei derselben Temperatur 7,5 und 3,9 Theile.

$\text{Rb}\ddot{\text{S}}$  : das saure schwefelsaure Rubidiumoxyd, welches in angehender Glühhitze ohne Schwefelsäureverlust geschmolzen werden kann, geht in starker Glühhitze in das neutrale Salz über. Die großen, harten, glasglänzenden, wasserfreien, luftbeständigen Krystalle desselben gehören dem rhombischen Systeme an und sind mit schwefelsaurem Kali isomorph. Die Grundform hat Mittelkanten von  $113^\circ 6'$  und Polkanten von  $131^\circ 6'$  und  $87^\circ 8'$ , dem Achsenverhältniß  $a : b : c = 0,5723 : 1 : 0,7522$  entsprechend. Beobachtet wurden  $P. \infty \check{P} 2$ . Die Verbindung ist bei  $7^\circ \text{C}$ . in der 2,4-fachen Menge Wassers löslich; schwefelsaures Kali bei derselben Temperatur in der 10,4-fachen. Dieses schwefelsaure Salz giebt mit schwefelsaurer Thonerde einen in luftbeständigen, harten, glasglänzenden Octaëdern krystallisirenden Alaun und mit schwefelsaurem Kobaltoxydul ein schön krystallisirendes, mit  $\text{K}\ddot{\text{S}}$ ,  $\text{Co}\ddot{\text{S}}$ ,  $\text{H}_8$  isomorphes Doppelsalz.

$\text{RbCl}$  : wasserfrei, luftbeständig, schwierig in Würfeln krystallisirend, leicht schmelzbar, am Platindraht leicht und

vollständig flüchtig. Ein Theil des Salzes löst sich bei 1° C. in 1,3 und bei 7° C. in 1,2 Theilen Wasser. Chlorkalium erfordert unter gleichen Umständen 3,4 und 3,2 Theile.

RbCl, PtCl<sub>2</sub> : Hellgelbes, sandiges, aus mikroskopischen regulären Octaëdern bestehendes wasserfreies Pulver, das sich vom Chlorplatinkalium nur durch seine geringere Löslichkeit unterscheidet. Beide zeigen folgende Löslichkeiten in 100 Theilen Wasser :

	Chlorplatin- kalium	Chlorplatin- rubidium
0° C.	0,74	0,184
10	0,90	0,154
20	1,12	0,141
30	1,14	0,145
40	1,76	0,166
50	2,17	0,203
60	2,64	0,258
70	3,19	0,329
80	3,79	0,417
90	4,45	0,521
100	5,18	0,634.

Das zweite der neuen Elemente haben wir nach seinen schönen, höchst charakteristischen, nahe bei Sr  $\delta$  liegenden blauen Spectrallinien \*) *Cäsium* genannt, von *caesi*us, himmelblau. Es scheint ein steter Begleiter des Rubidiums zu sein, findet sich aber neben diesem meistens in nur spärlicher Menge. Am reichlichsten ist es im Dürkheimer Soolwasser enthalten. In zehn Kilogramm desselben finden sich nicht ganz zwei Milligramm Chlorcäsium. Im Kreuzbacher Wasser ist weniger davon vorhanden, und im Lepidolith kommen nur unbedeutende Spuren vor. Zur Darstellung der

---

\*) Vgl. die dem vorhergehenden Hefte beigegebene Abbildung von Spectren. D. R.

reinen Cäsiumverbindungen haben wir uns der Mutterlauge des Dürkheimer Soolwassers bedient. Es stand uns dabei ein nur Alkaliverbindungen enthaltender Salzrückstand aus ungefähr 40000 Kilogramm des Soolwassers zu Gebote, in dessen Besitz wir durch Dr. Gundlach's zuvorkommende Güte gesetzt worden sind. Fällt man diesen Rückstand mit Platinchlorid und behandelt man die Fällung wie bei der Darstellung der reinen Rubidiumverbindungen angegeben, so erhält man ein Gemenge von Chlorplatin-cäsium mit Chlorplatinrubidium, da das erstere noch schwieriger in kochendem Wasser löslich ist, als das letztere. Zur Entfernung des Rubidiums verwandelt man den Platinniederschlag in kohlen-saures Salz, aus dem sich das kohlen-saure Cäsiumoxyd durch wiederholte Extraction mit absolutem Alkohol, worin es löslich ist, ausziehen läßt. Um die letzten Antheile Kali und Rubidiumoxyd, welche das Salz noch enthalten kann, zu entfernen, macht man dasselbe ungefähr zu  $\frac{4}{5}$  mit Barytwasser ätzend und zieht die in einer Silberschale abgedampfte Masse mit möglichst wenig absolutem Alkohol aus, wobei sich nur das ätzende Cäsiumoxyd unter Zurücklassung von kohlen-saurem Kalium- und Rubidiumoxyd löst. Wiederholt man diese Operation, bis die Masse im Spectralapparat keine oder nur noch eine ganz geringe Reaction auf Kalium und Rubidium zeigt, so erhält man bei noch weiterer Behandlung Producte von nicht mehr veränderlichem Atomgewicht. Die spärliche Menge des so mühsam gewonnenen Materials hat es uns noch nicht gestattet, das *reine* Cäsiummetall in einer zur Untersuchung hinlänglichen Menge zu reducirern, was ohne Zweifel durch Behandlung des kohlen-sauren Cäsiumoxyds mit Kohle in einem erhitzten Flintenlauf leicht gelingen wird. Das Amalgam des Metalls läßt sich leicht aus Chlorcäsiumlösung im Kreise der Säule darstellen. Dasselbe zersetzt das Wasser in der Kälte und oxydirt sich unter Erhitzung an der Luft, indem es sich

mit zerfließendem caustischem Cäsiumoxyd überzieht. Es verhält sich nicht nur gegen Kalium-, sondern auch gegen Rubidiumamalgam electropositiv und ist daher der electropositivste Körper unter allen bis jetzt bekannten Elementen. Weder vom Kalium noch vom Rubidium läßt sich das Cäsium durch sein Verhalten gegen Reagentien oder vor dem Löhrohr unterscheiden. Im Spectralapparat erkennt man dagegen leicht, wie bei dem Rubidium, noch einige Tausendtel eines Milligramms; selbst kieselsaures Cäsiumoxyd zeigt die blauen Linien  $Cs\alpha$ ,  $Cs\beta$  noch auf die ausgezeichnetste Weise. Das Atomgewicht des Cäsiums ist sehr merkwürdig; es ist nächst dem Golde und Jod das größte von allen Elementen. Ueber-einstimmende Versuche gaben den Werth  $Cs = 123,4$  ( $H = 1$ ). Die hauptsächlichsten von uns analysirten Verbindungen sind folgende :

$CsH + aq.$  : undeutlich krystallisirte, zerfließliche, höchst caustische Verbindung, die in der Glühhitze ein Atom Wasser zurückhält, Platin angreift, am Draht in der Flamme erhitzt völlig verdampft und in Alkohol leicht löslich ist.

$CsC\ddot{U} + aq.$  : undeutlich ausgebildete Krystalle, beim Erhitzen ein wasserfreies, sandiges Pulver bildend, das bei  $19^{\circ} C.$  die 9,1 fache Menge und bei  $78^{\circ},4 C.$  die 5 fache Menge absoluten Alkohols zu seiner Lösung erfordert; sehr caustisch, an der Luft zerfließend und allmählig in das zweifach-kohlensaure Salz übergehend. Unter Erhitzung im Wasser fast in allen Verhältnissen löslich.

$CsC\ddot{U}_2H$  : ziemlich deutliche, aber nicht meßbare, prismatische, an der Luft beständige, glasglänzende, kaum noch alkalisch reagirende Krystalle, die beim Glühen leicht in das einfach-kohlensaure Salz übergehen.

$CsN$  : Wasserfrei wie Salpeter, aber nicht mit diesem, sondern mit dem salpetersauren Rubidiumoxyd isomorph;  $1 : a = 1 : 0,7135$ ; mit den Flächen  $P. \infty P. P 2. \infty P 2. 0 P. \frac{3}{4} P$ ;

wie Salpeter kühlend, salzig schmeckend; in der 10fachen Menge Wasser löslich.

$\text{Cs}\ddot{\text{S}}$  : Ebenfalls wasserfrei, in undeutlichen, harten, nicht meßbaren, bündelförmig gruppirten, luftbeständigen Krystallen; ein Theil des Salzes erfordert bei  $-2^{\circ}$  C. nur 0,63 Theile Wasser zur Lösung, das schwefelsaure Kali erfordert unter denselben Umständen 12,5 Theile Wasser. Das Salz bildet mit  $\text{Mg}\ddot{\text{S}}$ ,  $\text{Co}\ddot{\text{S}}$  u. s. w. Doppelsalze, die dem Typus  $\text{K}\ddot{\text{a}}\ddot{\text{S}} + \text{Mg}\ddot{\text{S}} + 6\text{H}$  angehören und mit den entsprechenden Kali- und Ammoniumoxydsalzen isomorph sind.  $\text{Cs}\ddot{\text{S}} + \text{Co}\ddot{\text{S}} + 6\text{H}$  zeigte folgende Flächen:  $0\text{P} \cdot \infty\text{P} \cdot + \text{P} \cdot [\text{P} \infty] \cdot + 2\text{P} \infty \cdot \infty\text{P} 2$ .  $\text{Cs}\ddot{\text{S}}$  bildet mit  $\text{Al}\ddot{\text{S}}_3$  einen in glasglänzenden regulären Octaëdern krystallisirenden Alaun.

$\text{CsCl}$  : Krystallisirt in Würfeln und unterscheidet sich von  $\text{KCl}$  und  $\text{RbCl}$  dadurch, daß es wie  $\text{LiCl}$  an der Luft zerfließlich ist; beim schwachen Glühen schmelzend, etwas flüchtig und an der Luft leicht etwas basisch werdend. Chlorcäsium enthält 22,3, das Chlorrybidium 29,7 und das Chlorkalium 47,5 pC. Chlor.

$\text{CsCl}$ ,  $\text{PtCl}_2$  : Hellgelbes sandiges Pulver, das aus glänzenden, durchsichtigen, mikroskopischen regulären Octaëdern besteht. Ist von den drei Platindoppelchlorüren des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums das schwerlöslichste, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, welche die in 100 Theilen Wasser löslichen Salzmengen angiebt :

	$\text{KCl}$ , $\text{PtCl}_2$	$\text{RbCl}$ , $\text{PtCl}_2$	$\text{CsCl}$ , $\text{PtCl}_2$
$0^{\circ}$ C.	0,74	0,184	0,024
10	0,90	0,154	0,050
20	1,12	0,141	0,079
30	1,41	0,145	0,110
40	1,76	0,166	0,142
50	2,17	0,203	0,177
60	2,64	0,258	0,213
70	3,19	0,329	0,251
80	3,79	0,417	0,291
90	4,45	0,521	0,332
100	5,18	0,634	0,377.