LXIII.

Beitrag zur Kenntniss der Rubidiumverbindungen.

Von

Julius Piccard aus Lausanne.

(Hierzu Taf. V.)

Zu den nachstehenden Untersuchungen, welche auf Prof. Bunsen's Veranlassung in dessen Laboratorium ausgeführt sind, habe ich mich des rubidiumreichen Salzzrückstandes bedient, welchen derselbe zur Darstellung der Rubidiumverbindungen empfohlen hat*).

Dieser Rückstand bildet ein zerfliessliches Salzgemenge, welches neben Chlorkalium und Chlornatrium (und noch etwas Chlorlithium) einen sehr verschiedenen Gehalt an Chlorrubidium zeigt, je nachdem man die Probe an dem oberen oder an dem unteren Theile des Gefässes nimmt, in welchem die feuchte Salzmasse aufbewahrt wurde. Die Analyse einer bei der trocknen erhärteten Oberfläche genommenen Probe gab bei einem Versuche ungefähr 8 p.C. RbCl ; während eine ähnliche Probe, die aber unten genommen wurde, wo die löslichen Salze sich in der die Masse durchtränkenden Mutterlauge concentrirt befinden, beinahe 25 p.C. an reinem RbCl enthielt.

Die zur Darstellung der reinen Rubidiumsalze bisher benutzte Methode, bietet den grossen Vortheil dar, dass man mit einer kleinen Menge Platin eine unbegrenzte Menge sehr reines Chlorrubidium gewinnen kann. Es sind dabei indessen einige Vorsichtsmaassregeln unerlässlich.

Damit sich das löslichere Kaliumplatinchlorid durch kochendes Wasser leicht ausziehen lasse, ist es durchaus nothwendig, dass der Niederschlag sich im Zustande der grössten Vertheilung befinde. Man löst desshalb das käuf-

*) Liebig's Ann. CXXII, 347.

liche Salzgemenge in möglichst wenig Wasser und versetzt die *kalte* Lösung mit einer beliebigen Menge Platinchlorid. Es entsteht ein fein zertheilter gelber Niederschlag, welcher sich zwar etwas langsam niedersenkt, aber sobald er ein paar Mal mit Wasser ausgekocht ist, rasch und vollständig absetzt, so dass man jedes Mal bis zum letzten Tropfen decantiren kann. So lange die Flüssigkeit sich noch braunroth färbt, darf man nicht versäumen, eine hinreichende Menge Wasser anzuwenden und jede Auskochung lange genug fortzusetzen. Man glaube nicht Zeit zu ersparen, wenn man die 20—25 Auskochungen in zwei Stunden vollendet, denn man erhält auf diese Weise ein sehr unreines Product, das oft kaum mehr als 70—75 p.C. Chlorrybodium enthält und später zum Reinigen viel Zeit und Mühe fordert; während man leicht direct eine 98 p.C. RbCl haltende Substanz erlangen kann, wenn man den Niederschlag jedes Mal gewissenhaft 10—12 Minuten lang mit dem 3—4fachen Volumen Wasser auskocht. Sobald die Flüssigkeit sich nur gelb färbt, kocht man den Niederschlag mit weniger Wasser aber eben so anhaltend noch 10—12 Mal aus.

Die Reduction des getrockneten Platindoppelsalzes durch Wasserstoff muss bei einer *möglichst niedrigen und gleichmässigen Temperatur* vorgenommen werden, wenn man nicht befürchten will, dass durch Zusammenbacken des Chlorrybodiums Körner von Rubidiumplatinchlorid eingehüllt und der vollständigen Reduction entzogen werden. Die Masse erscheint im letzteren Falle äusserlich vollkommen schwarz und reducirt, während das Innere noch ganz gelb geblieben ist. Steht ein Gasverbrennungssofen und ein Döbereiner'scher Wasserstoffapparat zu Gebote, so kann man 40—50 Grm. sehr bequem in einer Viertelstunde reduciren.

Das durch Auslaugen des Chlorrybodiums mit Wasser wiedergewonnene Platin dient, in PtCl_2 verwandelt, zu einer weiteren Fällung der ursprünglichen noch lange nicht erschöpften Flüssigkeit, und so fort, so lange als noch der gelbe Niederschlag nach 25—30 Auskochungen eine beträchtliche Menge RbCl, PtCl_2 hinterlässt.

Gegen das Ende der Operation besonders ist es sehr wichtig, die Auskochungen lange fortzusetzen, wenn man

nicht mit den zuletzt gewonnenen Portionen die früheren verunreinigen will. Die Arbeit wird dadurch zuletzt so langwierig, dass es dann vortheilhafter ist, die Fällungen einzustellen und die wenigen noch übrig bleibenden Grm. Chlorrybidium verloren gehen zu lassen.

Ich fällte die kaltgesättigte Lösung von 1 Kilogramm. Salzlückstand mit der Lösung von 32,02 Grm. Platin und erhielt aus der ersten Fällung 34 Grm., aus der zweiten 28 Grm., aus der dritten 25 Grm., aus der vierten 15 Grm., also im Ganzen 102 Grm. unreines Chlorrybidium. Der Gehalt an reinem RbCl , durch indirecte Analyse bestimmt, fiel bei diesen 4 Portionen zwischen 90 und 98 p.C., der des Gemisches war 95 p.C. Von dem angewandten Platin wurden 31,66 Grm. wieder gewonnen, so dass bei der Darstellung von 100 Grm. RbCl nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Grm. Platin verloren ging.

Das auf diese Weise erhaltene unreine Salz wurde jetzt durch wiederholte Fällungen mit Platinchlorid von Chlorkalium gereinigt. Vermischt man die siedenden Lösungen von RbCl und PtCl_2 , und lässt man erkalten, bis der Niederschlag sich hinlänglich vermehrt hat, so verliert man bei jeder Fällung eine nicht unbeträchtliche Menge Rubidium, welches in der Lösung zurückbleibt, und hat zu befürchten, dass das $\text{RbCl}, \text{PtCl}_2$, indem es sich beim langsamen Erkalten in kleinen Krystallen ausscheidet, eine gewisse Menge des isomorphen $\text{KCl}, \text{PtCl}_2$ mit einschliesst. Ich versuchte desshalb, ob es nicht etwa besser wäre, die Fällungen in der Kälte aber bei grösserer Verdünnung vorzunehmen, damit der Niederschlag sich sogleich und wo möglich amorph ausscheide und das $\text{KCl}, \text{PtCl}_2$ im überschüssigen Wasser aufgelöst bliebe. Vergleichende Versuche zeigten indessen bald, dass auf diesem Wege kein Vortheil zu erzielen ist. Der Niederschlag bildet sich nämlich in Gestalt eines so feinen schlammigen Pulvers, dass er sich weder durch Decantiren, noch durch Filtriren auswaschen lässt, weil er sich nur äusserst langsam absetzt und die Filter verstopft. Es ergab sich, dass nach einer wenigstens zwölf Mal längeren Arbeit das Product zuletzt

nicht reiner war als dasjenige, welches durch heisse Fällung ohne Mühen und Schwierigkeiten erhalten wird.

Am schnellsten und vollständigsten lässt sich die Reinigung bewerkstelligen, wenn man das unreine Chlorrubidium in seinem 20fachen Gewicht Wasser auflöst, die nöthige Menge Platinchlorid bis zu dem nämlichen Volum verdünnt und die beiden Flüssigkeiten kochend mit einander vermischt. Der Niederschlag fängt unter diesen Umständen in den ersten Secunden an sich zu bilden, und vermehrt sich rasch.

Man lässt bis zu einer Temperatur von 40—50° C. erkalten, bei welcher der Löslichkeitsunterschied für das Kalium- und Rubidiumdoppelsalz der grösste ist, und decantirt ohne Schwierigkeit die klare rothbraune Flüssigkeit, während der Niederschlag als schwerer Absatz auf dem Boden des Gefässes zurückbleibt. Man rührt denselben abermals mit etwas lauem Wasser um und decantirt noch 5—6 Mal ohne Filter. Fällung und Auswaschen des Niederschlags können sehr bequem in weniger als einer Stunde beendet werden. — Nach drei solchen Fällungen zeigt sich das RbCl am Spectralapparat vollkommen frei von Kalium und beträgt ungefähr $\frac{2}{3}$ vom angewandten unreinen Chlorrubidium.

Der Cäsiumgehalt der so erhaltenen Masse ergibt sich aus folgendem Versuche:

I. 0,8085 Grm. der Masse lieferte 0,9461 Grm. AgCl.

Diess entspricht:

RbCl	94,2
CsCl	5,8
	<hr/> 100,0

Um diesen Cäsiumgehalt zu entfernen, habe ich vergeblich versucht, das kohlensaure Rubidiumoxyd aus einer concentrirten wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol niederzuschlagen, oder aus einer alkoholischen Lösung von Rubidiumoxydhydrat durch einen Strom Kohlensäure zu fällen. Es schied sich dabei im ersteren Falle eine ölige Flüssigkeit, im letzteren ein krystallinischer Körper aus, welcher jedoch kein reines RbO, CO_2 war, sondern zum grössten Theile aus äthylkohlensaurem Rubidiumoxyd be-

stand. — Am besten geschieht die Trennung durch eine wiederholte Behandlung des wasserfreien kohlsauren Rubidiumoxyds mit absolutem Alkohol. Nachdem man das Chlormetall in schwefelsaures und darauf in kohlsaures Salz auf die gewöhnliche Weise umgewandelt hat, trocknet man dieses zerfliessliche Salz in einer geräumigen Silberschale auf freiem Feuer scharf aus, reibt es einige Minuten mit einem Pistill in derselben Schale mit dem dreifachen Volum warmen Alkohols und decantirt. Nach zehn solchen Extraktionen hat jedoch die Masse so viel Feuchtigkeit angezogen, dass sie sich nur schwer mit Alkohol vermischen lässt; man löst sie daher wieder in Wasser auf und zieht sie nach dem Wiedereintrocknen noch zehn Mal mit absoluten Alkohol aus. Die so empfindliche Reaction des Cäsiums am Spectralapparat ist jetzt fast vollständig verschwunden. Nachdem ich das Ganze nochmals mit wenig Wasser eingedampft und noch zehn Mal mit Alkohol ausgezogen hatte, zeigte sich im Spectralapparat nicht die kleinste Spur von Cäsium mehr. Bei diesen 30 Extraktionen ging ungefähr $\frac{1}{5}$ des angewandten Salzes in die alkoholische Lösung über.

Aus 1 Kilogramm. Salzurückstand erhält man also direct 54—58 Grm. Chlorrybidium, dessen Spectrum absolut rein erscheint und durch Verarbeitung der Rückstände weiter noch 18—20 Grm.

Um jeden Zweifel über die Reinheit der auf die angegebene Weise dargestellten Chlorverbindung zu beseitigen, schien es mir nöthig, auch das Atomgewicht derselben zu bestimmen.

II. 0,4310 Grm. RbCl gab 0,5110 Grm. AgCl, woraus sich für das Atomgewicht des Rubidiums die Zahl 85,49 ergibt.

Da über die Grenze, wo die Kaliumlinien neben viel Rubidium noch erkannt werden können, keine Versuche vorliegen, hielt ich es für sicherer, noch ein viertes und ein fünftes Mal in verdünnter Lösung mit Platinchlorid zu fällen. Nach der vierten Reinigung gaben:

III. 1,2947 RbCl 1,5382 AgCl,
was dem Atomgewicht 85,24 entspricht.

Nach der fünften Reinigung gab:

IV. $1,1587 \text{ RbCl}$ $1,3745 \text{ AgCl}$,
was für das Atomgewicht des Rubidiums die Zahl 85,42
ergiebt.

Die aus den Analysen der drei letzten Reinigungen abgeleiteten Atomgewichte (85,49, 85,24, 85,42) fallen zwischen die beiden Grenzen 85,24 und 85,55, welche Bunsen bei der ersten Aequivalentbestimmung des Rubidiums gefunden hat. Auf seinen Rath unternahm ich weiter noch eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen, die ich mit ganz besonderer Sorgfalt und Genauigkeit auszuführen suchte. Es wurden bei jeder derselben ungefähr $1\frac{1}{2}$ Grm. RbCl in wenig Wasser aufgelöst, in einem Platintiegel von etwaigen Unreinigkeiten filtrirt, unter Zusatz von einem Tropfen HCl zur Trockne eingedampft und langsam bis zu einer Temperatur erhitzt, bei welcher das RbCl eben anfang zu schmelzen. Die Fällung, die Filtration und die durch Decantation bewerkstelligten Auswaschungen des Chlorsilbers wurden im Dunkeln vorgenommen. Der Niederschlag und das Wenige, was auf das Filter übergegangen war, wurde in einen Porcellantiegel gespritzt, getrocknet und geschmolzen.

Die Masse erschien jedes Mal vollkommen durchsichtig, nur mit einem graulichen Anflug überdeckt. Das Filter wurde für sich an einem gewogenen Platindraht eingäschert und die Gewichtszunahme nach Abzug der Filterasche als metallisches Silber berechnet. Bei jeder Wägung wurde als Gegengewicht ein ähnlicher tarirter Tiegel auf die andere Wagschale gelegt. Dagegen wurde die Reduction auf den luftleeren Raum vernachlässigt.

Eine kleine Menge chemisch reines Chlorrubidium wurde ein sechstes Mal mit Platinchlorid heiss gefällt, reducirt, gewogen und mit AgO , NO_5 gefällt:

V. $1,1587 \text{ Grm. RbCl}$ gab $\begin{matrix} 1,3720 \text{ AgCl.} \\ 0,0019 \text{ Ag.} \end{matrix}$

Nach einer siebenten Fällung mit PtCl_2 :

VI. $1,4055 \text{ Grm. RbCl}$ gab $\begin{matrix} 1,6632 \text{ AgCl.} \\ 0,0030 \text{ Ag.} \end{matrix}$

Die nämliche Substanz:

VII. 1,0010 Grm. RbCl gab $\begin{cases} 1,1850 \text{ AgCl.} \\ 0,0024 \text{ Ag.} \end{cases}$

Nach einer achten Fällung mit PtCl_2 :

VIII. 1,5141 Grm. RbCl gab $\begin{cases} 1,7934 \text{ AgCl.} \\ 0,0018 \text{ Ag.} \end{cases}$

Nimmt man mit Stas für das Aequivalentgewicht des Silbers 107,94 und für das Chlor 35,46 an, so erhält man folgende Zahlenwerthe für das Atomgewicht des Rubidiums:

Aus	V.	85,42
„	VI.	85,43
„	VII.	85,35
„	VIII.	85,44

Das Mittel aus diesen Zahlen ist 85,41 und weicht nur um 0,00059 von der von Prof. Bunsen gleich Anfangs gegebenen Zahl 85,36 ab.

Ich wende mich nun zur krystallographischen Beschreibung einiger Salze, die aus dem reinen auf die oben beschriebene Weise erhaltenen kohlensauren Rubidiumoxyd dargestellt sind.

Ein Theil dieser Krystalle wurde durch langsame Verdunstung einer kaltgesättigten Lösung des Salzes erhalten, ein anderer Theil durch langsames Abkühlen der warmen Lösung. Ich brachte zu diesem Zweck das heisse mit Lösung erfüllte Gefäss mit warmer Baumwolle umgewickelt in einen kleinen Kasten aus Pappdeckel, und liess die Flüssigkeit an einem warmen Ort über Nacht erkalten.

Einfach-chromsaures Rubidiumoxyd.

Das einfach-chromsaure Rubidiumoxyd verhält sich dem entsprechenden Kalisalz höchst ähnlich, es reagirt schwach alkalisch, seine Lösung ist schön gelb; es krystallisirt wie das KO, SO_3 , KO, CrO_3 und RbO, SO_3 im rhombischen Systeme mit denselben isomorph. Ich fand das Verhältniss der Haupt- zur Quer- und Längsachse:

$$a : b : c = 0,7490 : 1 : 0,5665,$$

dem eine Grundform mit Mittelkanten von $113^{\circ} 18'$ und Polkanten von $131^{\circ} 24'$ und $86^{\circ} 46'$ entspricht.

Die Krystalle sind gewöhnlich in der Richtung der Brachydiagonale verlängert und zeigen folgende Flächen:

$$\infty P, \infty P\check{\infty}, P\check{\infty}, {}_2P\check{\infty}, P, \frac{1}{2}P \quad (\text{Fig. VII})$$

mit folgenden Winkeln*):

	Berechnet.	Gefunden.
$p : p$ an a	$120^{\circ} 56'$.	
an b	$59^{\circ} 4'$.	
$p : b$	$119^{\circ} 32'$.	
$q : q$ an c	$106^{\circ} 20'$.	
an b	$73^{\circ} 40'$.	
$q^2 : q^2$ an b		$112^{\circ} 33'$.
an c		$67^{\circ} 27'$.
$q^2 : q$	$160^{\circ} 40'$.	$160^{\circ} 34'$.
$q^2 : q$	$93^{\circ} 0'$.	$93^{\circ} 6'$.
$q : b$	$126^{\circ} 50'$.	$126^{\circ} 50'$.
$o : o$ an r	$131^{\circ} 26'$.	$131^{\circ} 24'$.
an q		$86^{\circ} 46'$.
$o : o_1$	$113^{\circ} 24'$.	$113^{\circ} 18'$.
$o : o$ kreuzweise	$93^{\circ} 16'$.	$93^{\circ} 14'$.
$o : o/2$	$160^{\circ} 40'$.	$160^{\circ} 34'$.
$o : p$	$146^{\circ} 28'$.	$146^{\circ} 39'$.
$o/2 : p$	$127^{\circ} 0'$.	$127^{\circ} 13'$.

Unterschwefelsaures Rubidiumoxyd.

Das Salz krystallisirt dem $\text{KO}, \text{S}_2\text{O}_5$ isomorph in schönen, harten, glasglänzenden, an beiden Enden vollkommen ausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems. Das Verhältniss der Hauptachse zur Nebenachse fand ich:

$$a : b = 0,6307 : 1,$$

welchem eine Grundform entspricht von $145^{\circ} 46'$ Polkanten und $72^{\circ} 8'$ Seitenkanten.

Die gewöhnlichste Combination ist Fig. I und Fig. II dargestellt, sie enthält folgende Flächen:

$$\infty P, \infty P_2, {}_0P, P, {}_2P_2.$$

*) Um die Vergleichung mit den für das KO, SO_3 und KO, CrO_3 von Mitscherlich gefundenen Werthen (Rammelsberg, kystallogr. Chemie I, 77 u. 184) zu erleichtern, habe ich in der Fig. VII dieselben Buchstaben gewählt wie Rammelsberg.

	Gefunden.	Berechnet.
$b : b = c : c$	119° 59'.	120° 0'.
$b : c$	150° 2'.	150° 0'.
$a : o$	143° 57'.	143° 56'.
$a : b$	126° 6'.	126° 4'.
$a : a$	145° 47'.	145° 46'.
$a : a'$	107° 54'.	107° 52'.
$c : r$	141° 38'.	141° 36'.
$o : r$	128° 23'.	128° 24'.

Seit Heeren*) hat, so viel ich weiss, Niemand das $\text{KO}, \text{S}_2\text{O}_5$ krystallographisch untersucht; Heeren hielt es damals für trimetrisch, ohne aber einen einzigen Grund dafür anzugeben, denn seine Messungen hätten eben so gut auf das hexagonale System bezogen werden können. Man könnte allerdings geometrisch die Flächen ∞P und ∞P_2 für vierlei Arten halten (Quer- und Längsdomen $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P\bar{\infty}$ und Prismen ∞P , ∞P_3) und die Flächen a für Pyramiden- und Domenflächen etc. Ausserdem, dass es mir unmöglich war, die kleinste Differenz in der Neigung aller Endflächen so wohl gegen einander als gegen die Basisfläche und die Prismenflächen herauszufinden, war es mir eben so unmöglich, die kleinste Differenz in den physikalischen Eigenschaften (Glanz, Streifung, Ausbildung) der fraglichen Flächen zu unterscheiden.

Einfach-oxalsaures Rubidiumoxyd.

Das neutrale oxalsaure Rubidiumoxyd krystallisirt bei langsamer Verdunstung einer kaltgesättigten Lösung in unregelmässigen, schlecht ausgebildeten Krystallen ohne Glanz. Die Messungen konnten darum bei solchen Individuen nur approximative sein. Es sind langprismatische Formen (Fig. X), die sich durch eine aufmerksame Vergleichung der Kantenwinkel auf die Grundform des oxalsauren Kalis (Fig. XI) zurückführen lassen und folgende Combination des klinorhombischen Systems darstellen:

*) Pogg. Ann. VII, 55.

Oxalsaures Rubidiumoxyd.	Oxalsaures Kali. (Rammelsberg, I, 158.)
$c : e = 127^{\circ}$.	$126^{\circ} 49'$.
$b : d = 126^{\circ}$.	$126^{\circ} 49'$.
$b : g = 54^{\circ}$.	$53^{\circ} 11'$.
$d : e = 73^{\circ}$.	$75^{\circ} 12'$.
$d : c = 61^{\circ}$.	$62^{\circ} 51'$.
$c : a = 129^{\circ}$.	$129^{\circ} 18'$.
$a : b = 130^{\circ}$.	$129^{\circ} 18'$.
$c : g = 119^{\circ}$.	$117^{\circ} 19'$.
$e : q = 119^{\circ}$.	$117^{\circ} 19'$.
$e : g = 107^{\circ}$.	$104^{\circ} 48'$.
$o : g = 107^{\circ}$.	$106^{\circ} 54'$.
$a : e = 113\frac{1}{2}^{\circ}$.	$113^{\circ} 23'$.
$a : d = 112^{\circ}$.	$113^{\circ} 23'$.
$o : b = 127^{\circ}$.	$126^{\circ} 17'$.

Das zweifach-oxalsaure Rubidiumoxyd.

Krystallisirt im klinorhombischen Systeme mit dem $\text{KO}, 2\bar{\text{O}} + \text{aq.}$ isomorph. Die Krystalle erscheinen durch Vorherrschen der Prismenflächen und durch die Kürze der Klinodiagonale flach zusammengedrückt und an den Enden durch Klinodomen und Basisfläche schief abgerundet. Die Prismenflächen sind vertical gestreift, die Domenflächen ziemlich glänzend. Die Krystalle, welche ich erhielt, waren klein und gestatteten keine sehr genauen Messungen. Ich stelle desshalb kein Achsenverhältniss auf, sondern gebe blos meine Winkelmessungen neben den entsprechenden Angaben Marignac's über das saure oxalsaure Kali. Um die Vergleichung zu erleichtern, behalte ich hier wiederum die Buchstaben bei, die sich in Rammelsberg's krystallogr. Chemie II, 81 finden.

Die gewöhnliche Combination ist Fig. XII gezeichnet:

$$\infty P, \infty P\check{\infty}, {}_2P\check{\infty}, P\check{\infty}, {}_0P.$$

	Saures oxalsaures Rubidiumoxyd.	Kalisalz.
$p : p$ an a	$152^{\circ} 30'$.	$152^{\circ} 36'$.
	an b	$27^{\circ} 30'$.
$p : b$	$103^{\circ} 30'$.	$103^{\circ} 42'$.
$q : q$ an c	122° ungef.	$119^{\circ} 40'$.

	Saures oxalsaures Rubidiumoxyd.	Kalisalz.
$q : c$	151° 15'.	149° 50'.
$q^2 : c$	132° 15'.	130° 42'.
$q^2 : b$	137° 45'.	139° 12'.
$q^2 : q$	161° 0'.	160° 52'.

Weinsaures Rubidiumoxyd-Natron.

Es krystallisirt im rhombischen Systeme mit dem Kalisalz isomorph. Durch freiwillige Verdunstung erstarrt allmählich die Lösung zu einer festen durchsichtigen Gallerte. Durch langsames Abkühlen einer heissen Lösung bilden sich dagegen voluminöse ausgebildete Krystalle; die Flächen sind nie starkglänzend.

Ein schöner, grosser Krystall mit folgender Combination ist Fig. VIII abgebildet:

Die Flächen ${}_2P\bar{2}$ und ${}_2P\infty$ (mit den Winkeln 131° 13' und 133° 30' gegen oP) sind, glaube ich, am Kalisalz nicht beobachtet worden.

Ferrocyanrubidium.

Um das Ferrocyanrubidium kalifrei zu erhalten, wurde essigsäures Eisenoxydul mit Blausäure gefällt; das ausgewaschene Eisencyanür verwandelt sich bald an der Luft in ein kalifreies Ferrocyaneyisen, welches mit RbO, HO gekocht und filtrirt wurde. Nach der Neutralisation mittelst Essigsäure konnte das reine Ferrocyanrubidium mit Alkohol ausgefällt werden.

Durch langsames Abkühlen einer heissen Lösung bilden sich schöne glänzende hellgelbe Krystalle, welche dem anortischen Systeme anzugehören scheinen. Da es vielleicht einem anderen Beobachter gelingen würde, diese Form auf ein einfacheres System zurückzuführen, will ich blos die gefundenen Winkel angeben, ohne die Stellung und die Grundform voreilig feststellen zu wollen.

Fig. IV stellt eine Vorderansicht, Fig. III und Fig. V die linke und rechte Seitenansicht, Fig. VI den Grundriss dar.

Gefundene Werthe.

$a : c = f : q$	90° 20'.	$f : n = a : m$	105° 0'.
$c : f = q : a$	80° 40'.	$n : x$	89° 20'.
$a : b$	120° 0'.	$n : c$	138° 40'.
$f : d$	119° 30'.	$c : s$	96° 20'.
$b : c$	150° 20'.	$s : x$	137° 30'.
$c : d$	150° 10'.	$n : y$	121° 56'.
$m : c = n : q$	132° 0'.	$y : b$	103° 12'.
$c : n$	48° 0'.	$y : s$	145° 50'.
$c : s$	96° 14'.	$s : a$	71° 18'.
$s : n$	131° 50'.	$a : y$	105° 25'.
$m : f = n : a$	75° 0'.		

1,8420 Grm. wurde einen Tag lang einer Temperatur von 108° ausgesetzt und verlor dabei 0,1157 Wasser; nach einem zweiten Tage bei 120° und einem dritten und vierten bei 156° nahm das Gewicht nicht ab. Der Inhalt des Tiegels wurde dann mit concentrirter SO_3 erwärmt, zuletzt geglüht, in HCl aufgelöst und nach der Oxydation des Eisens durch Chlorgas mit NH_3 gefällt; es gab 0,2570 Grm. Fe_2O_3 ; die filtrirte Flüssigkeit gab nach dem Eindampfen und Glühen 1,6490 RbO, SO_3 , wofür sich die Formel $2\text{Rb}, \text{FeCy}_3 + 2 \text{ aq.}$ ergibt.

	Gefunden.	Berechnet.
Eisen	9,77	9,50
Rubidium	57,32	57,94
Wasser	6,28	6,10
Cyan (Rest)	26,63	26,46
	100,00	100,00

Ein Wassergehalt von 2 Aeq. Wasser ist etwas auffallend, da alle krystallisirten Ferrocyanmetalle 3 (oder ein Multiplum von 3) Aequivalente Wasser enthalten.

Durch freiwillige Verdunstung einer kalten Lösung erhielt ich gelblichweisse Krystalle, die äusserst schnell verwitterten und darum nicht gemessen werden konnten. Ihr Wassergehalt entsprach 6 Aeq.