

Ueber die Darstellung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen und über die Gewinnung der Metalle selbst;

von Dr. *Carl Setterberg*.

Abdruck einer Inauguraldissertation, welche der philosoph. Facultät zu Jena vorgelegt worden ist.

(Eingelaufen den 9. November 1881.)

(Der königl. Academie der Wissenschaften zu Stockholm mitgetheilt den 11. Mai 1881.)

Die Verbindungen der durch Bunsen und Kirchhoff entdeckten Metalle, Rubidium und Cäsium, sind erst durch die Entdecker und nachher durch verschiedene andere Forscher in der eingehendsten Weise untersucht worden.

Die Darstellung des Rubidiummetalles, die schon Bunsen bei seinen ersten Untersuchungen gelungen war, ist wie es scheint später nicht mehr wiederholt worden, während die Gewinnung des Cäsiums, welches Bunsen durch Elektrolyse des Chlorcäsiums nicht abscheiden konnte, soweit aus der Literatur ersichtlich überhaupt noch nicht geglückt ist.

Die verhältnißmäßige Seltenheit der beiden Metalle, verbunden mit der schwierigen Trennung ihrer Verbindungen von einander und von denen des Kaliums, mag wohl der Grund gewesen sein, dafs man weitere Versuche über diese Metalle eingestellt und sogar auf die Isolirung des noch nicht bekannten Cäsiums verzichtet hat.

Da ich im Marquart'schen Laboratorium in Bonn mit hunderten von Centnern der rohen, als Nebenproducte bei der Lithionfabrikation aus Lepidolith gewonnenen Alaune zu thun bekam, in denen sich auch ganze Centner von den seltenen Rubidium- und Cäsiumverbindungen befinden mußten, so wurde in mir das Verlangen rege, eine Methode ausfindig zu machen,

nach welcher man aus diesem schönen Rohmaterial die seltenen Alkalimetalle als Nebenproduct gewinnen könne.

Nachdem ich nach verschiedenen Methoden die genannten Metalle zu trennen versucht hatte, ist es mir gelungen, das Verfahren von Redtenbacher wesentlich zu verbessern.

Redtenbacher*) gründet seine Methode auf die verschiedene Löslichkeit der Alaune in kaltem Wasser; er läßt aus einer Lösung der Reihe nach die schwerer löslichen Alaune auskrystallisiren und giebt an, daß diese in heißem Wasser alle ungefähr gleich löslich seien.

Ich gründe mein Verfahren auf die von mir beobachtete Thatsache, daß die verschiedenen Alaune in gesättigter Lösung des leichter löslichen Alauns unlöslich sind. Ich entferne je nach der Menge des leichter löslichen Alauns denselben in warmen oder kalten, doch immer gesättigten Lösungen.

Die Trennung wird folgendermaßen ausgeführt.

In einem größeren Bottich werden auf einmal 3 bis 4 Centner Alaun aufgelöst mit so viel Wasser, daß die Lösung in siedendem Zustande 20° *Beaumé* hat. Nach dem Absetzen wird dieselbe in ein anderes Gefäß eingefüllt und in diesem, gut zugedeckt, während 12 bis 14 Stunden der Krystallisation überlassen. Nach dem Verlauf dieser Zeit hat die Flüssigkeit eine Temperatur von circa 45° C. angenommen und ist vollständig cäsium- und rubidiumfrei; sie enthält nun noch die bei weitem größte Menge des Kaliumalauns und kann darum in ein anderes Gefäß zum Absetzen dieses Salzes abgefüllt werden. Das abgesetzte, schon sehr rubidium- und cäsiumreiche Salz wird, nachdem man am besten durch mehrere ähnliche Krystallisationen eine größere Menge desselben erhalten hat, durch Wiederholen dieser Operation gereinigt, wobei man je nach der Abnahme der Menge des Kaliumsalzes die Lösungen

*) Wiener Acad. Anzeiger vom Jahre 1865, S. 619.

sich immer mehr abkühlen läßt und immer weniger Lösungsmittel benutzt. So lange die Lösung noch vom Kaliumsalz gesättigt ist, enthält dieselbe kaum eine Spur von Rubidium, bald tritt jedoch der Zeitpunkt ein, wo die Kaliummenge zu geringe ist, um eine günstige Lösung bilden zu können und man erhält in einigen Auflösungen ein im Verhältniß zu der ganzen Menge nicht bedeutendes Zwischenproduct, zu welchem man auch am sichersten die erste reine Rubidiumlösung bringt, weil sie, obgleich spectralanalytisch rein, doch eine Spur Kalium enthalten kann.

Die sämmtlichen salzarmen Mutterlaugen benutzt man am besten zum Auflösen neuer Quantitäten rohen Alauns.

Das Zwischenproduct läßt sich aber auch nach dem Abdampfen durch wiederholte Operationen bis auf ein kleines neues Zwischenproduct trennen und dieses wieder durch fortgesetzte Auflösungen bis auf ein verschwindbar kleines; denn bei jeder dieser Operationen kann man das entstandene Zwischenproduct in viel weniger Wasser als die vorhergehenden Salzmassen auflösen und durch Arbeiten mit gesättigten Lösungen wieder reinigen.

Aus dem von Kalium freien Gemenge von Rubidium- und Cäsiumalaun wird der Rubidium- wie vorher der Kaliumalaun entfernt. Auch hier zeigt die Lösung kaum eine Spur Cäsium, so lange sie noch von Rubidium gesättigt ist. Durch Abdampfen der reinen Rubidiummutterlauge erhält man den Alaun. Die auch hier entstehenden gemischten Mutterlaugen werden wie oben behandelt und der aus einer rubidiumfreien Lösung auskrystallisirte Cäsiumalaun aufbewahrt.

Da nach Mendelejeff's periodischem System der Elemente noch zwei Alkalimetalle mit höherem Atomgewicht als das des Cäsiums fehlen sollen und da eine der vielen schwächeren Linien, aus denen das Cäsiumspectrum aufser den drei gewöhnlich genannten besteht, möglicherweise einem anderen

Metalle angehören konnte, dessen Entdeckung bisher in Folge seiner kleinen Menge noch nicht gelungen ist, so nahm ich mir vor, dieses eventuelle Metall zu suchen.

Ich setzte mit 3 kg Cäsiumalaun die Auflösung fort, bis nur eine ganz kleine Menge zurückgeblieben war, setzte diesen, wie auch eine kleine Menge anderen Alauns, den ich aus der ersten bei der Auflösung erhaltenen Lauge bereitet hatte, in Ditartrat um. Diese Ditartrate zeigten beide ganz gleichmäfsig das gewöhnliche Spectrum. Nachdem ich diese Ditartrate in Chloride verwandelt hatte, titrirte ich verschiedene Mengen derselben mit Silbersalz und berechnete die Resultate auf eine und dieselbe Menge; auch hier bekam ich vollständig gleiche Resultate. Es geht hieraus hervor, dafs in diesem Alaun kein anderes, wenigstens kein nach dieser Methode erkennbares Metall vorhanden sein konnte.

Abgesehen davon, dafs ich die erste Krystallisation immer erst nach Ansammlung eines Vorraths von Salz vornehmen konnte, so hatte ich in 14 Tagen 40 kg Rubidium und 10 kg Cäsiumalaun dargestellt und ein Zwischenproduct von circa 3 kg bekommen, welches ich durch nochmalige Behandlung bis auf 200 g herunterbrachte.

Berücksichtigt man, dafs der rohe Kalialaun umkrystallisirt werden mufs, um ein im Handel beehrter Artikel zu sein und dafs derselbe in einer für die Krystallisation hinreichend concentrirten Lösung zum gröfsten Theil wieder gewonnen wird, so scheint es mir, dafs meine Methode alle Ansprüche auf Wohlfeilheit erfüllt und an Reinheit der Producte nichts zu wünschen übrig läfst. Ueberdies läfst sich durch Anwendung einiger praktischen Griffe, wenn man einen kleinen Verlust an Salz nicht berücksichtigt, mit noch weniger Arbeit das Ziel erreichen.

Löslichkeitsbestimmung. — Die reinen Alaune benutzte ich zunächst, um die Löslichkeit derselben bei verschiedenen

Temperaturen festzustellen. Ich wendete die folgende Methode an.

Der gepulverte Alaun, in einen Kolben eingefüllt, wurde in Wasser von 0° C. abgekühlt und nachher mit Wasser von derselben Temperatur übergossen. Den Kolben verschloß ich mit einem doppelt durchbohrten Kautschukspopf, in dessen Oeffnungen ein Thermometer und ein zu einer langen Spitze ausgezogenes Glasrohr eingesetzt waren und senkte ihn tief in das Wasser hinein. Das Wasser wurde möglichst genau auf der nöthigen Temperatur erhalten, so dafs nur ganz geringe Temperaturschwankungen des Inhalts des Kolbens stattfanden. Doch verdient bemerkt zu werden, dafs bei höheren Temperaturen immer das Thermometer im Wasser einen etwas höheren Wärmegrad als das im Kolben zeigte, was davon herrühren mag, dafs bei dem häufigen Umschütteln des Kolbens die Wände desselben immer etwas abgekühlt wurden. Bei Temperaturen über 0° wurde einfach alles bis zu der gewünschten Temperatur erwärmt.

Nachdem die Auflösung eine Viertelstunde gedauert hatte, wurde eine Quantität in einer Glasschale abgewogen, bei 100° C. getrocknet und schliesslich bei 130° C. von Feuchtigkeit befreit.

100 Th. Wasser lösten folgende Mengen so getrockneter Alaune :

Temperatur	Rub.-Alaun	Cäs.-Alaun
0	0,71	0,19
+ 10	1,09	0,29
17	1,42	0,38
25	1,85	0,49
35	2,67	0,69
50	4,98	1,235
65	9,63	2,38
80	21,60	5,29.

Dividirt man die Zahlen, welche die Löslichkeit des Rubidiumalauns ausdrücken, durch die entsprechenden, bei Cäsium angeführten Zahlen, so bekommt man folgende relative Verhältnisse :

Temperatur	Verhältniß
0	3,74
+ 10	3,76
17	3,74
25	3,78
35	3,87
50	4,05
65	4,05
80	4,08

Bei +80° C. ist also der Löslichkeitsunterschied größer als bei 0° C.

Krystallographische Bestimmung der Alaune.

Die Alaune wurden durch Dr. G. Hawes aus New-Haven, America, und mich einer krystallographischen Untersuchung unterworfen und es zeigte sich hierbei, dafs beide in dem regulären System krystallisiren.

Rubidiumalaun aus reiner Wasserlösung zeigt vorherrschend Octaëder mit kleinen Dodecaëdern und winzigen Würfelflächen, aus salzsaurer Lösung vorherrschend Octaëder und solche mit Dodecaëdern und Würfeln in gleicher Entwicklung.

Die Krystalle aus beiden Lösungen zeigten Doppelbrechung.

Cäsiumalaun aus Wasserlösung liefert vorherrschend Octaëder mit sehr kleinen Würfeln und Pentagondodecaëder $\frac{\infty 02}{2}$, aus Salzsäurelösung vorherrschend Pentagondodecaëder $\frac{\infty 02}{2}$ mit Octaëdern und Würfeln.

Die aus Wasserlösung erhaltenen Krystalle verhielten sich wie doppeltbrechende Körper, die aus Salzsäure kaum oder gar nicht.

Darstellung der Rubidium- und Cäsiumverbindungen.

Um die Alaune in andere Salze umzusetzen versuchte ich die Thonerde nach der gewöhnlichen, auch von Godeffroy (diese Annalen **181**, 185) benutzten Methode mit Ammoniak zu beseitigen. Diese Methode zeigte sich jedoch beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten schwer ausführbar, denn man erhält große Mengen der voluminösen, schwer auswaschbaren Thonerde, welche eine nicht unbedeutende Quantität Alkalisalz hartnäckig zurückhält. Auch hat man beim Glühen größere, sehr theure Platingefäße nöthig, weil andere Gefäße durch die dabei auftretende Schwefelsäure stark angegriffen werden und das erhaltene Salz verunreinigen.

Ein Versuch, die schwefelsaure Thonerde durch einfaches Glühen zu zersetzen, zeigte sich auch unpraktisch.

Mit besserem Erfolge fällte ich gleichzeitig mit Barythydrat in der Siedhitze die Schwefelsäure und Thonerde aus, bis ich eine neutral reagirende, beim Kochen mit Ammoniak und Chlorammonium klar bleibende Flüssigkeit erhielt. Die ausgefällte Thonerde war schwer und compact, in Folge dessen leicht auszuwaschen und auszupressen. Da Barythydrat ohne Schwierigkeit rein erhalten werden kann, war auch das durch Abdampfen der Lösung erhaltene schwefelsaure Salz von genügender Reinheit. Aus dem schwefelsauren Salz kann man durch doppelte Zersetzung mit dem entsprechenden Barytsalz die anderen Salze darstellen. Ich stellte, um das saure weinsäure Salz zu erhalten, erst das Hydrat dar und neutralisirte mit Weinsäure, setzte dann eine gleiche Menge Weinsäure zu und liefs die Lösung krystallisiren.

Die Darstellung von Cyancäsium, welches ich später für elektrolytische Reduction benutzte, bewerkstelligte ich durch Einleiten von ganz trockenem Cyanwasserstoff in eine Lösung von Cäsiumhydrat in absoluten Alkohol.

Begeht man den Fehler, den auch ich zuerst machte, nicht mit wasserfreien Substanzen zu arbeiten, so bekommt man das Cyanäcium nicht als Pulver, sondern als eine öldicke Lösung ausgeschieden, welche sich beim Eintrocknen leicht zersetzt. Aus 200 g Hydrat habe ich 135 bis 140 g Cyanid bekommen. Das Cyanrubidium läßt sich in ganz ähnlicher Weise bereiten.

*Reduction der Metalle aus den kohlen sauren Salzen
durch Kohle.*

Es mußte vorerst durch Glühen des weinsauren Salzes eine innige Mischung von Kohle und Carbonat dargestellt werden. Nach den Untersuchungen von Donne und Marefska*) ist es von besonderem Vortheil, um eine große Ausbeute des Kaliums zu erhalten, daß genau die Menge Kohle angewendet wird, die man nach der Umsetzungsformel $Ka_2CO_3 + 2C = 2Ka + 3CO$ berechnet, also auf ein Atomgewicht Kalium 12 Gewichtstheile Kohle.

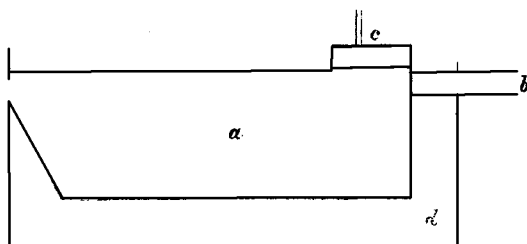
Es mußte somit erst die Kohlenmenge, die beim Glühen der weinsauren Salze erhalten wird, bestimmt werden. 10 g Rubidiumditartrat geben nach dem Glühen einen 5,20 g wiegenden Rückstand, welcher mit Wasser und Salzsäure ausgekocht und bei 100° getrocknet 0,32 g Kohle liefert und also 4,88 g kohlen saures Salz enthält. Berechnet man diese Resultate auf das Moleculargewicht Rubidiumsalz, so erhält man 7,50 g Kohle und 114,87 g Carbonat, welche letztere in roher Weise gewonnene Zahl mit 115,4, dem Moleculargewicht des Rubidiumcarbonats, genügend übereinstimmt, 10 g Cäsiumditartrat haben nur 6,03 g Rückstand und 0,37 g Kohle geliefert, welches auf das Atomgewicht 10,36 Kohle und 160 Carbonat ausmacht. Die Zahl 160 ist augenscheinlich zu klein

*) Journal für praktische Chemie 56, 283.

und die Kohlenmenge steht zu der beim Rubidium erhaltenen in keinem Verhältnifs. Bei einer mit Kalisalz angestellten vergleichenden Analyse fand ich, dafs es in völliger Uebereinstimmung mit dem Rubidiumsals 7,5 g Kohle und die berechnete Menge Carbonat gab.

Die durch Glühen der weinsäuren Salze erhaltene Kohlenmenge war also für die Reduction ungenügend, ich entschlofs mich daher, die fehlende Quantität durch Zucker zu ersetzen und bestimmte durch Glühen des Zuckers die zurückbleibende Kohlenmenge. Weil Rubidium- und Cäsiumcarbonat noch leichter schmelzbar sind als Kaliumcarbonat, wurde selbstverständlich, um die Schmelzung während der Reduction zu verhindern, Calciumcarbonat beigemischt; auch die für Reduction dieses Salzes erforderliche Kohlenmenge habe ich in Form von Zucker zugemischt und nach der Gleichung $\text{CaCO}_3 + \text{C} = \text{CaO} + 2\text{CO}$ berechnet.

Da Kalium und Kohlenoxydgas, die bei höherer und gewöhnlicher Temperatur wenig auf einander einwirken, doch in dazwischenliegenden Wärmegraden sich rasch verbinden, so war zu erwarten, dafs dieses in noch höherem Grade bei dem energischer wirkenden Rubidium und Cäsium eintreten würde. Es war also von besonderer Wichtigkeit, die Zeit, innerhalb welcher die Gase bei dieser schädlichen Temperatur auf einander einwirken können, möglichst zu verkürzen und einen Kühler auszuwählen, welcher die gasförmigen Metalle rasch abkühlt. Ich verfiel zuerst auf den gewöhnlichen Brunner's Apparatus, den ich aber bald als unzweckmäfsig aufgeben mußte, weil der gröfste Theil des Apparates doppelwandig ist, was die Abkühlung bedeutend erschwert. Der obere Theil ist ohne Kühlvorrichtung und seine Form ist ein kurzer Cylinder, welcher sehr wenig Kühloberfläche liefert. Ich construirte mir also selbst eine Vorlage nach Zeichnung :



a ist die eigentliche aus Kupfer gefertigte Vorlage von langgestreckter Form und so schmal, daß sie nur gerade breit genug ist, um das Gasleitungsrohr aufzunehmen. Diesem gegenüber befindet sich die Oeffnung *b*, um das Metall, welches den freien Eintritt der Gase hindern könnte, ausbohren zu können. Auf dem Deckel *c*, welcher eine zum Herausnehmen des Metalls dienliche Oeffnung schließt, befindet sich ein Rohr, welches zur Ableitung der unverdichtbaren Gase bestimmt ist, *d* ein äußeres Kühlreservoir, wird mit kaltem Wasser gespeist, dessen Abfluß so niedrig angebracht ist, daß das Wasser nicht über den Deckel steigen kann.

Um das schon verdichtete Metall zu schützen, befindet sich auf dem Boden des inneren Apparats eine nicht zu große Menge über Natrium destillirten Petroleums. Die Reduction wurde in einer gewöhnlichen, mit einem angeschraubten Ableitungsrohre versehenen Quecksilberflasche vorgenommen und beim Einlegen derselben in den für starken Zug eingerichteten Ofen die Vorsichtsmaßregel beobachtet, daß das Rohr nur einen Zoll aus der mit einer dünnen Schicht Thon überzogenen Eisenplatte, welche einen Theil der einen Ofenwand ausmacht, hervorstand. Durch diese Anordnung wird die rasche Abkühlung außerordentlich beschleunigt. Die Gase treten aus der glühenden Retorte unmittelbar in die stark abgekühlte Vorlage, Metall und Kohlenoxyd haben nur wenig Zeit, in den zwischen Reductionshitze und gewöhnlicher Temperatur liegenden Wärmegraden auf einander einzuwirken. Auch kann

eine Verstopfung des kurzen, fast in seiner ganzen Länge glühenden Gasableitungsrohres kaum vorkommen.

Zur Prüfung meiner Apparate und um selbst die nöthige Uebung zu erwerben, stellte ich zu verschiedenen Malen Kalium dar. Die einzige Beschwerde, die ich bei diesen Reductionen wahrnahm, war die zu große Abkühlungskraft der Voriage. Das verdichtete Kalium mußte unaufhörlich ausgebohrt und mit einem Meisel beseitigt werden. Dieses war bei der Bereitung von Kalium von Nachtheil, bei der Darstellung der leichter flüchtigen und flüssigen Rubidium- und Cäsiummetalle mußte es aber von Vortheil sein.

Um bei der Reduction von Rubidium wenig Verlust zu haben, so wurden die weggehenden Gase durch ein eisernes Rohr in eine große, mit Wasser gut abgekühlte Flasche geleitet. 1500 g Rubidiumditartrat, 150 g Calciumcarbonat und die nöthige Menge Zucker (welche jedesmal bestimmt werden mußte, weil der Kohlengehalt der verschiedenen Zuckerarten bedeutend schwankt) wurden in einem eisernen, mit Deckel versehenen Tiegel gut verkohlt, in die gut gereinigte Quecksilberflasche eingelegt und die Reduction vorgenommen. Diese ging glatt und ohne störende Zwischenfälle ab und nach Verlauf von einer Stunde war die ganze Operation vollendet. In der Voriage befand sich beinahe reines, nur mit einer kleinen Menge von der schwarzen Kohlenoxydverbindung gemischtes Rubidiummetall. Die Rectification in einem Kohlenofen, wo die Hitze rasch gesteigert wurde, ist gut, wenn gleich bei ziemlichem Verlust gelungen. Das rectificirte Metall wurde unter Petroleum zusammengesmolzen, in Würfel geschnitten und wie Kalium aufbewahrt. Besser ist aber, das Metall in Glasröhren in einer Wasserstoffatmosphäre einzuschmelzen, weil es sich unter Petroleum rasch verändert.

Um das Cäsiummetall darzustellen behandelte ich den Verkohlungsrückstand von 1 kg Cäsiumditartrat, 250 g Kalk und Zucker

in genügender Menge, wie bei Rubidium angegeben ist. Diese Operation ging gut vor sich. Nach einer kurzen Zeit zeigte der Mangel an fortgehenden Dämpfen das Ende der Operation an, die Vorlage wurde weggenommen und nach guter Abkühlung geöffnet. Als ich den Inhalt untersuchte, fand ich, dass er aus schwarzen Krusten (von Kohlenoxydverbindungen?) bestand. Ich hatte bei der Untersuchung der Vorlage versäumt, die bei Seite gestellte Abkühlungsflasche, in welcher sich eine nicht unbedeutende Menge eines grauen Pulvers befand, zu beobachten. Es ist möglich, dass sich darin einige Metallpartikelchen befanden, die sich aber rasch oxydirt hatten, denn ich beobachtete nach einer kurzen Zeit ein zischendes Geräusch, nahm gleichzeitig eine Cäsiumflamme wahr und konnte bei nachheriger Untersuchung nicht die Spur von Metall entdecken.

Zwei Erscheinungen fielen mir bei der Reduction auf: die in die Glasvorlage tretende Gase waren besonders dunkel gefärbt und während der ganzen Zeit erschien in der Spitze des Gasableitungsrohres eine Flamme.

Um zu untersuchen, ob mit den weggehenden Gasen kein Cäsium fortgehe, legte ich in einen kleineren, dem oben erwähnten ähnlichen Apparat den Verkohlungsrückstand von 300 g Cäsiumditartrat ein und leitete die entweichenden Gase in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß. Das Quecksilber wurde bald so dickflüssig, dass die Operation abgebrochen werden musste und auf der Oberfläche sammelte sich eine schlammige Masse. Das Amalgam löste sich unter Gasentwicklung und Quecksilberabscheidung in Wasser zu einer alkalisch reagirenden, das Cäsiumspectrum liefernden Flüssigkeit auf.

Ich stellte nun einen Versuch in der Weise an, dass ich die aus der Vorlage entwickelten Gase durch ein U-förmig gebogenes, zum Theil mit Petroleum gefülltes Glasrohr, welches während der Operation mit Chlorcalcium und Eis abge-

kühlt wurde, leitete, aber auch dieser Versuch war ohne Erfolg.

Der Versuch, das Cäsiummetall durch Reduction des kohlensauren Salzes mit Kohle darzustellen, ist also gescheitert.

Darstellung des Cäsiummetalles durch Elektrolyse.

Nach einer Notiz von Linnemann*) soll die elektrolytische Zersetzung des Cyankaliums sehr glatt vor sich gehen; da dieß aller Wahrscheinlichkeit nach auch mit Cyancäsium der Fall sein dürfte, entschloß ich mich, diese Methode zu versuchen.

Ich benutzte für die elektrolytische Reduction das von Bunsen**) angegebene und von mehreren Chemikern mit Erfolg benutzte Verfahren. Um einige Gewandtheit in Arbeiten nach dieser Methode mir zu erwerben, stellte ich zuerst Kalium sowohl aus der Chlorverbindung als auch aus der Cyanverbindung dar. Die Elektrolyse des Chlorids ist immer mit Schwierigkeiten verknüpft, weil neben Metall immer Subchlorid sich bildet, ja diese lästige Nebenzerersetzung kann sogar so weit gehen, daß nur Spuren von Metall sich ausscheiden. Die Zersetzung des Cyankaliums geht dagegen sehr schön vor sich. Die bei der Darstellung gebrauchte Thonzelle war beim Zerschlagen des Apparats ganz und gar mit reinem Kalium gefüllt. Bei der Elektrolyse von Chlorcäsium erhielt ich eine graue, mit Wasser Wasserstoff entwickelnde Masse, welche mit grauen spröden Metallkörnchen durchsprängt war. Diese Metallkörnchen erwiesen sich bei der Untersuchung als der Hauptmasse nach aus Aluminium bestehend, welches aus der sich auflösenden Thonzelle und besonders dem den Pol umgebenden Thonrohrs stammte.

*) Journal für praktische Chemie 73, 415.

**) Pogg. Annal. 94, 107; 155, 633.

Aus einer Mischung von 1 Mol. Chlorbaryum mit 2 Mol. Chlorcäsium habe ich dasselbe Resultat bekommen.

Bei der Zersetzung des Cyancäsiums ging der Strom anfänglich gut durch, wurde aber bald sehr ungleichmäfsig und hörte nach $\frac{1}{4}$ Stunde ganz auf. Der Inhalt der Zelle war nach dem Erkalten etwas gefärbt, wurde jedoch in Berührung mit der Luft rasch weifs und löste sich unter geringer Ausscheidung von Thonerde schnell in Wasser auf, wobei kleine Flämmchen auftraten; es gelang mir jedoch nicht, die etwa vorhandenen kleinen Metallpartikelchen zu gröfseren zu vereinigen.

Um die Ursache aufzufinden, welche die Ausscheidung des Cäsiummetalles verhinderte, nahm ich die Elektrolyse im offenen Tiegel vor und suchte das möglicherweise sich abscheidende Metall durch eine ungeschmolzene Salzkruste gegen Verbrennung zu schützen. Bei dem Chlorcäsium zeigte sich an dem negativen Pol eine beständige dunkelgefärbte Strömung in der flüssigen Masse, welche sich bei niederer Temperatur mehr um den Pol concentrirte und nach dem Erkalten als eine graugefärbte, mit Wasser Wasserstoff entwickelnde Materie zum Vorschein kam. Metallkugeln konnten weder während noch nach der Operation entdeckt werden.

Der Vorgang bei der Zersetzung des Cyancäsiums entzog sich aber der Beobachtung, da alle als positive Pole gebrauchte Metalle sich rasch auflösten und selbst Retortengraphit rasch in Staub zerfiel. Erst durch Einschaltung eines Aluminiumpoles wurde dieser Uebelstand beseitigt und eine genaue Beobachtung möglich. Das Cäsiummetall schied sich jetzt aus, sobald ich den Strom schlofs bei der etwas über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur und verbrannte an der Oberfläche. Metallähnlich erhielt ich es erst beim Erniedrigen der Temperatur bis gerade zum Schmelzpunkte der Cyanverbindung.

Diese Experimente zeigen, dafs man aus dem Chlorid nur ein unbekanntes Subchlorid erhält, aus dem Cyanid aber Metall, welches sich erst bei möglichst niedriger Temperatur zu zusammenhängenden Massen vereinigt.

Auf Grund obiger Beobachtungen stellte ich jetzt eine Menge Versuche an, aber bei keinem einzigen ist es mir gelungen, eine erhebliche Menge des Cäsiummetalles zu erhalten, wahrscheinlich wegen der grofsen Schwierigkeit, die Temperatur niedrig genug zu halten.

Um eine leichter schmelzende Masse zu bekommen, versuchte ich, anstatt des reinen Cyancäsiums eine Mischung von 4 Theilen desselben mit 1 Theil Cyanbaryum, oder von 4 Moleculargewichten des Cäsiumsalzes auf 1 Moleculargewicht der Baryumverbindung, welches Mischungsverhältnifs ich experimentell als das beste gefunden habe; denn es schmilzt viel leichter als das reine Cyancäsium und hat geschmolzen eine breiige Beschaffenheit, welche zum Zusammenhalten der abgetrennten Cäsiummetallkügelchen sehr geeignet ist. Dieses Gemenge unterwarf ich der elektrolytischen Zersetzung während einer halben Stunde, durch einen Strom von der Intensität 25 in absolutem Mafs ausgedrückt. Auf die Stromstärke scheint es hier jedoch wenig anzukommen.

Die Thonzelle, in welcher die Zersetzung stattgefunden hatte, war 20 mm breit und 45 mm hoch und war beim Zerschlagen reich mit Metall gefüllt, welches unter Petroleum durch Leinen filtrirt und zusammengeschmolzen wurde.

Den Rest des Metalles sammelt man am besten, indem man gröfsere Stücke des unvollkommen zersetzten Inhalts der Zelle unter Petroleum erwärmt, wobei das Metall in kleinen Tropfen an der Oberfläche der Masse hervorquillt.

Das Metall erwies sich bei spectroscopischer Untersuchung als rein, nur eine ganz kleine Spur Natrium konnte darin entdeckt werden. Ein Stück des Metalles in Chlorid umge-

wandelt gab mit Schwefelammonium keinen Niederschlag. Eisen, Thonerde und Kieselsäure, die einzigen Stoffe, welche das aus reinem Material dargestellte Metall verunreinigen konnten, waren also abwesend.

Das Cäsiummetall

ist den übrigen Alkalimetallen ganz ähnlich: silberweiss, dehnbar und bei gewöhnlicher Temperatur sehr weich. Auf Wasser schwimmt es herum unter Feuererscheinung; wie Kalium und Rubidium. An der Luft entzündet es sich rasch, wenn es nicht durch eine Schicht Petroleum oder Oxyd geschützt ist. In Folge seines hohen spec. Gewichts liefert es unter Steinöl nur aus ganz kleinen Mengen Kugeln, grössere Mengen dagegen geben Platten (bei welchen man die kugelige Gestalt nicht mehr erkennen kann).

Der Schmelzpunkt des Metalles liegt zwischen $+26^{\circ}$ und 27° C., also ungefähr $26,5^{\circ}$. Beim Schmelzen zeigt es, wie Kalium, erst eine breiige Beschaffenheit, welche man am besten beobachten kann, wenn das Metall aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht.

Das specifische Gewicht des Metalles ist 1,88 bei 15° C.

Zur Feststellung des Schmelzpunkts tauchte ich tief in ein grosses, mit Wasser gefülltes Becherglas ein in $\frac{1}{8}$ Grade eingetheiltes Thermometer und daneben ein mit trockenem Petroleum gefülltes Glasrohr. Das Wasser wurde auf den gewünschten Wärmegrad erhitzt, das Cäsiummetall in das mit Petroleum gefüllte Rohr gebracht und alles auf gleichmässiger Temperatur durch häufiges Zuschütten von kochendem Wasser gehalten und die ganze Zeit durch einen Rührer in stetiger Bewegung erhalten.

Da das Cäsium eine etwas oxydirte Oberfläche hatte, welche eine genaue Beobachtung erschwerte, so stellte ich auch in das Rohr einen Capillarglasfaden, mit welchem das Metall gestofsen werden konnte.

Bei $+26^{\circ}$ C. war das Metall noch ganz fest, bei $+27^{\circ}$ dagegen geschmolzen.

Das specifische Gewicht habe ich durch zwei verschiedene Verfahren bestimmt:

1) Ein gediegenes, von hervorragenden Ecken und Kanten befreites Stück des Metalles wurde mit einem Pinsel von der Oxydhaut befreit, auf Löschpapier durch Umrollen getrocknet und unter Petroleum gewogen. Diese Arbeit mußte rasch ausgeführt werden, weil das Cäsium besonders beim Reiben oder Drücken mit dem Papier sich rasch entzündet.

Das Gefäß, ein Pyknometer, in welchem das Metall gewogen war, wurde nachher mit Petroleum voll gefüllt und, von Gasblasen möglichst gut befreit, gewogen. Die für ein genaues Resultat lästigen Uebelstände sind hier das schwierige Austrocknen des Metalles und die Gasentwicklung, welche das Cäsium auch mit völlig trockenem Oel hervorbringt. Eine Wägung mag hier angeführt werden :

Das Pyknometer leer wog	5,3902 + 15° C.
mit Wasser gefüllt	12,2602
mit Oel gefüllt	10,9533 + 17° C.
Das Oel, worin das Metall gewogen werden sollte	7,7021
Das Oel mit Metall	8,0400
Das mit Oel gefüllte Pyknometer, in welchem das Metall lag	11,1451.

Wonach das spec. Gewicht des Metalles im Verhältniß zu Oel 2,313 ausmacht. Zwei andere Wägungen gaben 2,307 und 2,312. Das spec. Gewicht des Oels von + 17° gegen Wasser von + 15° war 0,8098, das des Metalls also 1,872 bei 15° C.

2) Das Gewicht eines größeren Stückes des Metalls wurde unter Petroleum wie oben bestimmt, dasselbe dann an eine feine Nadel, welche vermittelt eines Haares unter die Schale einer hydrostatischen Wage aufgehängt war, befestigt und schwebend in Petroleum gewogen.

Das Metall wog	1,1455 g + 10° C.
in Petroleum schwebend mit Nadel	0,6830 "
Die Nadel in Petroleum schwebend	0,0354 "
Spec. Gewicht des Oels von + 10° C.	0,8196.
Das spec. Gewicht des Metalls also	1,886 bei 15° C.

Eine andere Bestimmung ergab 1,884, welches die Mittelzahl von 1,885 ergibt. Die Mittelzahl von 1,885 und 1,872 macht 1,8785 oder in runder Zahl 1,88.

Der erste Theil dieser Arbeit ist in der chem. Fabrik des Herrn Dr. C. L. Marquart ausgeführt worden und hat mir der technische Chef genannter Firma, Herr Dr. Eb. Schulte, mit großer Freigebigkeit Material zur Verfügung gestellt, um die Arbeit im Laboratorium des Herrn Geh.-Rath Professor Kekulé daselbst fortsetzen zu können.

Die Elektrolysen sind alle im Laboratorium des Herrn Geh.-Rath Professor Bunsen angestellt worden, wo ich auch zuerst das Cäsiummetall dargestellt habe.

Den genannten geehrten Herren spreche ich hiermit allen meinen ergebendsten Dank aus für das freundliche Entgegenkommen, welches mir zu Theil geworden ist.

