Bestimmung der Atomgewichte von Cäsium und Rubidium;

von *Richard Godeffroy*.

(Eingelaufen den 5. Januar 1876.)

Als Material für die nachstehend beschriebenen Versuche diente hauptsächlich ein aus der Fabrik des Herrn Dr. Schuchardt in Görlitz bezogenes sogenanntes reines Chlorcäsium, ferner benutzte ich Lepidolithrückstände und Nauheimer Mutterlaugensalz. Zur Herbeischaffung dieses Materials wurden mir auf meine Bitte von Seiten der chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien 100 fl. ö. W. und von Seiten des allgemeinen österr. Apotheker-Vereins in Wien 200 fl. ö. W. gütigst gewährt.

Ich begann damit, die bisher angegebenen Gewinnungsmethoden von Cäsium und Rubidium einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen.

Noch heute wird die von Bunsen *) angegebene Methode zur Trennung von Cäsium und Rubidium von einander und von den übrigen Alkalimetallen allgemein für die beste und sicherste gehalten. Nach derselben wird der aus Lepidolithen erhaltene Salzrückstand, welcher aus Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorrubidium neben geringen Mengen von Chlorcäsium und Chlorstrontium besteht, in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt, wodurch ein Niederschlag der Platinchloriddoppelsalze des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums entsteht. Dieser Niederschlag wird 20 mal hintereinander mit sehr wenig Wasser gekocht, hierauf getrocknet und durch Wasserstoffgas reducirt. Aus dem Rückstande werden die Alkalisalze mit

*) Diese Annalen **122**, 351; Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1861, 172.

kochendem Wasser ausgezogen. Zur Entfernung des Chlorkaliums wird die mäßig verdünnte heisse Lösung mit Platinchlorid gefällt und der Niederschlag mit warmem Wasser ausgewaschen. Um auch die letzten Kaliumspuren zu beseitigen, soll die Fällung nach jedesmaliger Reduction durch Wasserstoffgas noch zwei- bis dreimal auf dieselbe Weise behandelt werden. Schliesslich erhält man ein chlorcäsiumhaltiges Chlorrybidium, welches im Spectralapparate geprüft keine Spur der rothen Kaliumlinie mehr zeigt. Zur Entfernung des kleinen Cäsiumgehaltes empfiehlt Bunsen, die Chlorverbindungen in Sulfate zu verwandeln, die Schwefelsäure aus der Lösung durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Barythydrat zu entfernen und die erhaltenen Oxydhydrate mit Ammoniumcarbonat in einer Silberschale zur Trockne einzudampfen. Die vorher durch Filtration von etwas kohlensaurem Baryum getrennten Carbonate werden entwässert und dann 20 bis 30 mal mit kochendem absolutem Alkohol behandelt, wodurch das kohlensaure Cäsium unter Zurücklassung von reinem kohlensaurem Rubidium gelöst wird.

Diese Methode, welche sich in erster Linie auf die verschiedene Löslichkeit der Platindoppelsalze des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums in heissem Wasser und in zweiter Linie auf die verschiedene Löslichkeit der Carbonate des Rubidiums und Cäsiums in heissem absolutem Alkohol gründet, wurde auch mit geringer Abweichung von Heintz *), J. Piccard **) und R. Böttger ***) empfohlen.

Ich habe diese Methode mit 20 Grm. eines Gemenges der

*) Diese Annalen **113**, 129; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1862, 121 und f. 1865, 169.

) Journal für praktische Chemie **33, 449; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1862, 123.

***) Diese Annalen **127**, 368 und **128**, 240; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1863, 185.

Chloride des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, in welchem letzteres vorherrschend war, auszuführen versucht. Wenn es mir auch mit vieler Mühe und grossem Zeitaufwande gelungen ist, auf diese Weise Rubidium und Cäsium von den übrigen Alkalimetallen zu befreien, so erzielte ich doch niemals eine vollständige Trennung des Rubidiums und Cäsiums von einander, da einerseits die alkoholische Lösung von Cäsiumcarbonat immer noch Spuren von Rubidium und anderseits der in Alkohol unlösliche Rückstand von Rubidiumcarbonat im Spectralapparate immer noch Spuren von Cäsium zeigten.

A. Schrötter *), welcher fand, dafs Kaliumplatinchlorid sich in verdünnter wässriger Chlorkaliumlösung weniger löst, als in reinem Wasser, in einer concentrirten aber fast unlöslich ist, empfiehlt, eine Kaliumplatinchloridlösung zur Fällung von rubidium- und cäsiumhaltigen Flüssigkeiten zu nehmen, nur müsse man die zu fällende Flüssigkeit vor dem Zusatz der kalt gesättigten Kaliumplatinchloridlösung erhitzen und hierauf mit derselben bis zum Krystallisiren des Chlorkaliums eindampfen, damit das ausgeschiedene Kaliumdoppelsalz sich allmählig in Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid umsetze.

Diese Methode der Ausscheidung von Rubidium und Cäsium aus einem Gemenge der Lösungen der übrigen Alkalimetalle ist wohl nur dann anwendbar, wenn jene beiden Elemente in sehr geringen Mengen vorhanden sind, da bei der geringen Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Wasser sonst ein zu groses Flüssigkeitsquantum erreicht würde, welches der vollständigen Ausscheidung des Rubidiums und Cäsiums hinderlich sein dürfte.

*) Wiener Academie-Berichte **50**, 268; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1864, 186.

O. D. Allen *) gründet seine Trennungsmethode auf die verschiedene Löslichkeit der sauren Tartrate des Cäsiums und Rubidiums. Die nach Bunsen's Methode erhaltenen kohlensauen Salze der beiden Metalle werden mit dem Doppelten der zur Sättigung nöthigen Menge Weinsäure versetzt und die Lösung concentrirt, bis sie bei 100° C. fast gesättigt ist. Beim Abkühlen krystallisirt zuerst das Rubidiumsalsz heraus und es kann von diesem das löslichere Cäsiumsalsz durch fractionirte Krystallisation getrennt werden, da 1 Theil des sauren weinsauen Rubidiums sich in 8,5 Theilen siedendem Wasser oder in 84,5 Theilen Wasser von 25° C. löst, während das ähnlich krystallisirende saure weinsauere Cäsium schon in 1,02 Theilen siedendem Wasser und in 10,3 Theilen Wasser von 25° C. löslich ist.

Eine ähnliche Trennungsmethode ist auch von Bunsen **) empfohlen, aber dabei die Eigenschaft des normalen weinsauen Cäsiums, an der Luft zu zerfließen, benutzt worden, während das saure weinsauere Rubidium und das saure weinsauere Cäsium luftbeständig sind. Nachdem man in einer Probe des von Kalium, Natrium und Lithium völlig freien Gemenges von Chlorcäsium und Chlorrybidium den Rubidiumgehalt durch eine Chlorbestimmung ermittelt hat, verwandelt man die Chlorverbindungen in Carbonate, setzt der Lösung derselben etwas mehr Weinsäure hinzu, als erforderlich ist, um neutrales weinsaueres Cäsium und saures weinsaueres Rubidium zu erhalten, verdampft zur Trockne und bringt die Salzmasse in einem Trichter, worin sich ein Papierfilterchen befindet, in eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre.

*) Journal für praktische Chemie 99, 82; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1862, 122.

**) Pogg. Annalen 119, 1; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1863, 187.

Das Rubidium bleibt vollständig als saures weinsaures Rubidium auf dem Filter zurück, während eine concentrirte Lösung des normalen weinsauren Cäsiums abtropft.

Lecoq de Boisbaudran *) gewinnt das Cäsium und Rubidium aus Lepidolith auf ähnliche Weise, nur empfiehlt er, anstatt das saure weinsaure Salz zu waschen und auf einem Trichter zu trocknen, dasselbe besser in der nöthigen Menge siedendem Wasser aufzulösen und die Lösung unter Umrühren erkalten zu lassen. Durch zweimaliges Wiederholen dieser Operation soll man völlig cäsiumfreies Rubidiumsalz erhalten.

Ich konnte diese Trennungsmethode nur dann mit Erfolg benutzen, wenn Cäsium nicht in überwiegender Menge vorhanden war, da ich sonst nur mit großem Verluste an Material die Tartrate des Cäsiums und Rubidiums getrennt erhielt.

Im Jahre 1865 hat J. Redtenbacher **) auf die verschiedene Löslichkeit der Alaune des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums eine neue Trennungsmethode dieser Metalle gegründet. Die drei Alaune, welche in heißem Wasser gleich löslich sind, zeigen nämlich bei 17° C. einen bedeutenden Unterschied in ihrer Löslichkeit, indem bei dieser Temperatur 100 Theile Wasser von

Kaliumalaun	Rubidiumalaun	Cäsiumalaun
13,5 Theile	2,27 Theile	0,619 Theile

lösen. Vergleicht man damit die Löslichkeitsverhältnisse der Platindoppelsalze, so ist der Kalialaun 13mal, der Rubidiumalaun 15 mal und der Cäsiumalaun 88 mal löslicher als die

*) Bulletin de la soc. chim. [2] **13**, 551; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1872, 235.

**) Wiener acad. Anzeiger f. 1865, 39; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1865, 704.

correspondirenden Platindoppelsalze, da 100 Theile Wasser bei 17° C. von

Kaliumplatinchlorid	Rubidiumplatinchlorid	Cäsiumplatinchlorid
1,12 Theile	0,141 Theile	0,079 Theile

lösen; demnach wird das relative Verhältnifs der Löslichkeit der Alaune und Platinsalze in Wasser von 17° C. durch nachstehende Zahlen ausgedrückt :

	Kaliumsalz	Rubidiumsalz	Cäsiumsalz
Alaune :	22	4	1
Platinsalze :	15	2	1.

Auch hier gelingt es nicht, auf einmal sämtliches Cäsium von Rubidium und Kalium zu trennen, allein man erhält bei etwas sorgfältiger fractionirter Krystallisation neben vollkommen reinem Materiale noch Alaune, aus denen sich, wie ich später zeigen werde, das Cäsium vom Rubidium leicht trennen läßt.

F. Stolba *) hat zur Darstellung reiner Rubidium- und Cäsiumverbindungen die von Bunsen und Redtenbacher angegebenen Methoden vereinigt. Er schlägt vor, den Platinchloridniederschlag auf einem Filter zu sammeln, mit wenig Wasser zu waschen und in siedende Kieselfluorwasserstoffsäure von etwa 6 pC. Säuregehalt einzutragen, dadurch wird das Kaliumplatinchlorid vollständig zersetzt, während dieß bei den schwerer löslichen Platinchloriddoppelsalzen des Rubidiums und Cäsiums nicht so leicht vor sich geht; es soll auch nicht zweckmäßig sein, diese vollständig zu zersetzen. Nach ¼stündigem Sieden wird die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand nochmals einer gleichen Behandlung unterworfen, dann getrocknet und mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Dem schließlich geglühten Rückstande werden durch Wasser

*) Journal für praktische Chemie 99, 49; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1866, 151.

die Sulfate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums entzogen und letztere in Form von Alaunen getrennt.

Später hat F. Stolba *) sein Verfahren insofern umgeändert, als er empfiehlt, das rubidium- und cäsiumhaltige Salz sofort in Alaune zu verwandeln und letztere in einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure zu lösen. Wird der erkalteten Lösung Zinnchloridlösung hinzugefügt, so entsteht ein massiger krystallinischer Niederschlag von Cäsiumzinnchlorid, welcher mit concentrirter Salzsäure ausgesüsst, dann in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure wieder herausgefällt werden kann und schliesslich ein rubidium- und kaliumfreies Salz liefert. Die von Cäsiumzinnchlorid abfiltrirte Flüssigkeit giebt nach dem Verdampfen der überschüssigen Salzsäure mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Alkohol einen Niederschlag von Kieselfluorrubidium, welcher sich durch Glühen mit Salmiak leicht in Chlorrubidium verwandeln lässt. Auch das Cäsiumzinnchlorid kann durch Glühen mit Salmiak leicht in Chlorcäsium umgewandelt werden.

Nachdem ich die eben beschriebenen Trennungsmethoden des Cäsiums und Rubidiums von einander und von den übrigen Alkalimetallen sämmtlich versucht hatte, glaubte ich in den grossen Löslichkeitsunterschieden der drei Alaune des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, ferner in der Leichtigkeit, mit welcher dieselben zu erhalten sind, den raschesten und sichersten Weg zur Trennung dieser Elemente gefunden zu haben. Deshalb wurde mein ganzes Hauptmaterial auf bekannte Weise in Alaune umgewandelt und bei 17° C. einer fractionirten Krystallisation unterworfen. Schon die ersten Krystalle, welche ich erhielt, bestanden (spectralanalytisch

*) Dingler's polyt. Journal **105**, 225 und **107**, 336; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1866, 151 und f. 1870, 307 und 985.

geprüft) hauptsächlich nur aus Cäsiumalaun, welcher gesammelt, mit destillirtem Wasser gewaschen und in siedendem Wasser wieder aufgelöst wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren und jedesmaligem Auswaschen der Krystalle mit Wasser von 17° C. war dieser Cäsiumalaun vollkommen rein, wenigstens zeigte er im Spectralapparate nur die bekannten Cäsiumlinien.

Die erhaltenen Mutterlaugen und Waschwasser wurden vereinigt und abermals krystallisiren gelassen. Die nun gebildeten Krystalle wurden wieder gesammelt und wie früher beschrieben umkrystallisirt; es gelang aber erst nach sechsmaligem Umkrystallisiren, eine kleine Menge von spectralanalytisch vollkommen reinem Cäsiumalaun zu erhalten, während die größte Menge desselben immer noch Spuren von Rubidium zeigte, die sich durch noch so sorgfältiges Umkrystallisiren nicht entfernen ließen. Indem ich auf diese Weise fortfahrend immer die sich bildenden Krystalle sammelte, umkrystallisirte und mit Wasser wusch, erhielt ich folgende Reihe von Alaunen :

Cäsiumalaun, spectralanalytisch vollkommen rein,
 „ mit Spuren von Rubidium,
 Rubidiumalaun, „ „ „ Cäsium,
 „ spectralanalytisch vollkommen rein,
 „ mit Kaliumspuren,
 Kaliumalaun, mit Rubidiumspuren.

Um aus dem Cäsiumalaun, welcher noch Spuren von Rubidium zeigte, das Cäsium vom Rubidium zu trennen, benutzte ich die von mir *) schon mitgetheilte Eigenschaft des Antimontrichlorids, in mit Salzsäure angesäuerten Lösungen von Chlorcäsium und Chlorrubidium nur mit ersterem einen in concentrirter Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Cäsium-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 375 und 8, 9; Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins f. 1874, Nr. 9 und f. 1875, Nr. 2.

antimonchlorid zu geben. Demnach bereitete ich mir aus diesem Cäsiumalaun, nach Ausfällung der Thonerde mit Ammoniak, Verjagung des gebildeten Ammoniumsulfats durch Glühen, die Sulfate des Cäsiums und Rubidiums, welche beide auf bekannte Weise in Chloride umgewandelt wurden. Letztere löste ich in concentrirter Salzsäure auf und vermischte die Lösung mit einer Lösung von Antimontrichlorid in concentrirter Salzsäure. Sofort entstand ein reichlicher Niederschlag von Cäsiumantimonchlorid, welcher auf einem Filter gesammelt und mit concentrirter Salzsäure mehrmals gewaschen wurde; derselbe zeigte, im Spectralapparate geprüft, keine Spur von Rubidium mehr. Wird dieser Niederschlag mit Wasser behandelt, so zersetzt er sich unter Ausscheidung von Antimonoxychlorid, während Chlorcäsium mit geringen Mengen von Cäsiumantimonchlorid in Lösung gehen. Um letztere ganz zu entfernen dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ein und glüht den Rückstand mit Salmiak, wodurch alles Antimon als Antimonchlorid verflüchtigt werden kann.

Auch der Rubidiumalaun, welcher noch Spuren von Cäsium zeigte, wurde auf die eben beschriebene Weise behandelt, nur mußte der durch Antimontrichlorid entstandene Niederschlag (da er nach dem Aussüßen mit concentrirter Salzsäure, im Spectralapparate geprüft, noch die Rubidiumlinien zeigte) in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung das Cäsiumantimonchlorid durch concentrirte Salzsäure und einiges Stehenlassen wieder herausgefällt werden.

Es ist durchaus nicht zweckmäfsig, den Alaun direct in Salzsäure zu lösen, wie es F. Stolba bei seiner Trennungsmethode mit Zinnchlorid angiebt, da man sonst bei der viel geringeren Löslichkeit der Alaune in Salzsäure, im Gegensatz zu der der Chloride, ein so großes Flüssigkeitsquantum erhält, daß sich die vorhandenen geringen Mengen von Cäsium daraus nicht vollständig fällen lassen. Ich glaube

auch, das Antimontrichlorid als Trennungsmittel dem Zinnchlorid vorziehen zu dürfen, da letzteres in der concentrirten salzsauren Lösung auch mit Chlorrubidium und Chlorammonium schwer lösliche Niederschläge erzeugt, wodurch die Trennung des Rubidiums vom Cäsium erschwert wird; ferner ist die Gewinnung des Chlorcäsiums aus Cäsiumantimonchlorid mit weniger Verlust verbunden als aus Cäsiumzinnchlorid, da ersteres schon beim Uebergießen mit Wasser beinahe vollständig zersetzt wird und man zur Vertreibung der letzten Spuren von Antimonchlorid kein so langes Glühen mit Salmiak nöthig hat, was mir bei der grossen Flüchtigkeit des Chlorcäsiums wichtig genug erscheint.

Atomgewichtsbestimmung des Cäsiums.

Zur Darstellung von vollkommen reinem Chlorcäsium für die Atomgewichtsbestimmung des Cäsiums wurde nur der vollkommen reine Cäsiumalaun verwendet, d. h. jener, welcher im Spectralapparate nur die Cäsiumlinien zeigte.

Dieser Cäsiumalaun wurde in heissem Wasser *) gelöst, mit Ammoniak *) versetzt, der entstandene Thonerdeniederschlag abfiltrirt, das Filtrat zuerst in einer Platinschale bis zur Trockne verdampft und schliesslich geglüht bis zur Verjagung alles Ammoniumsulfats. Nach dem Erkalten wurde die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst und so lange mit einer Lösung von reinem Chlorbaryum **) in Wasser

*) Beide wurden vorher durch Eindampfen von je 200 CC. in einer Platinschale auf einen Gehalt an feuerbeständigen Salzen geprüft.

**) Das zur Fällung benutzte Chlorbaryum wurde aus einem käuflichen sogenannten chemisch reinen Salz durch dreimaliges Umkrystallisiren gewonnen und vor der Verwendung noch auf einen etwaigen Gehalt an Chlorcalcium, Chlorstrontium und den Alkalimetallchloriden geprüft, indem 20 Grm. desselben in 2 Liter Wasser gelöst und so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wurden, als noch ein Niederschlag entstand. Die von letzterem klar ab-

versetzt, als noch ein Niederschlag von Baryumsulfat entstand; letzterer wurde abfiltrirt und das Filtrat zur Fällung des überschüssig zugesetzten Chlorbaryums und des in der Flüssigkeit etwa noch vorhandenen Thonerdesalzes mit Ammoniak und einer Lösung von reinem Ammoniumcarbonat *) in Wasser versetzt und erwärmt. Nach einigem Stehen wurde die Flüssigkeit vom entstandenen Niederschlag abfiltrirt, hierauf in einer Platinschale zuerst zur Trockne eingedampft und dann geglüht. Die geschmolzene Masse wurde nach dem Erkalten abermals in Wasser gelöst, die Lösung von etwa vorhandenem Baryumcarbonat durch Filtration befreit, dann neuerdings mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt, erwärmt und durch einige Tage im bedeckten Gefäße stehen gelassen, um die letzten Spuren des etwa vorhandenen Thonerdesulfats oder Chlorbaryums zu entfernen. Obschon sich kein Niederschlag zeigte, wurde die Flüssigkeit doch vorsichtshalber filtrirt, hierauf in einer Platinschale zur Trockne eingedampft und schließlich bis zur Vertreibung aller Ammoniaksalze geglüht und geschmolzen.

Die geschmolzene Masse zeigte keine alkalische Reaction, dieselbe wurde in wenig Wasser gelöst und der Krystallisation überlassen. Die erhaltenen Krystalle waren durchaus nicht zerfließlich; ich habe eine kleine Menge derselben durch ein volles Jahr im Laboratorium in einem offenen Gefäße stehen, ohne ein Zerfließen beobachtet zu haben.

Die Atomgewichtsbestimmung dieses so dargestellten reinen Chlorcäsiums geschah auf zweierlei Weise, *durch Filtration und durch Decantiren in einer Glasschale.*

filtrirte Flüssigkeit gab nach dem vollständigen Eindampfen in einer Platinschale einen kaum merkbaren Rückstand, welcher im Spectralapparate geprüft nur die bekannten Baryumlinien zeigte.

*) Das Ammoniumcarbonat wurde vorher durch Glühen im Platintiegel und spectralanalytische Untersuchung des kaum merkbaren Rückstandes auf einen Gehalt an Chlorcalcium geprüft.

1) *Durch Filtration.* — Eine genau gewogene Menge des Salzes wurde in einem Becherglase in heissem, durch Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst und das Chlor durch überschüssig zugesetzte Silbernitratlösung gefällt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag vollständig abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit durch ein vorher mit heisser verdünnter Salpetersäure wiederholt gewaschenes Filter, dessen Aschengehalt genau bestimmt wurde, filtrirt, der Niederschlag anfangs im Becherglase, dann aber auf dem Filter so lange mit heissem, durch Salpetersäure angesäuertem Wasser gewaschen, bis eine Probe des Filtrats mit Salzsäure versetzt nicht mehr getrübt wurde. Der Niederschlag wurde nun im Filter vollständig getrocknet, hierauf letzteres vorsichtig vom Niederschlage abgelöst und für sich in einem vorher genau gewogenen Porcellantiegel eingeäschert, die Asche sodann mit Salpetersalzsäure erhitzt und nach vollständiger Verjagung aller Dämpfe der Chlorsilberniederschlag hinzugefügt und bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten über Schwefelsäure wurde der Porcellantiegel gewogen und aus dessen Gewichtszunahme nach Abzug der Filterasche das Chlor berechnet.

2) *Durch Decantiren in einer Glasschale.* — Eine genau gewogene Salzmenge wurde in einer genau gewogenen Glasschale in heissem, durch Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst und mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt. Sobald sich die über dem Chlorsilberniederschlag befindliche Flüssigkeit vollständig geklärt hatte, wurde sie vorsichtig mit einer Pipette abgezogen und der Niederschlag mit heissem, durch Salpetersäure angesäuertem Wasser übergossen, die Flüssigkeit abermals abgezogen und dies so oft wiederholt, bis die abgezogene Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt nicht mehr getrübt wurde. Letzteres war schon nach acht- bis neunmaligem Auswaschen erreicht. Der Niederschlag wurde

nun in der Glasschale auf einem Wasserbade vollständig getrocknet und sodann auf einem Sandbade so lange vorsichtig erhitzt, bis das Chlorsilber zu schmelzen anfangt. Nach dem Erkalten über Schwefelsäure wurde die Glasschale gewogen und aus der Gewichtszunahme das Chlor berechnet.

Ich habe mich von der genauen Uebereinstimmung beider Methoden durch vorherige wiederholte Versuche mit reinem Chlornatrium überzeugt.

Das zur Fällung angewandte Silbernitrat wurde durch Auflösen von reinem granulirtem Silber in reiner Salpetersäure, Eindampfen zur Krystallisation und Auswaschen der Krystalle mit Wasser erhalten.

Die Salpetersäure wurde zuvor auf einen etwaigen Chlorgehalt geprüft, indem 50 CC. der Säure mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt wurden. Die Flüssigkeit blieb selbst nach 24 stündigem Stehen vollkommen klar.

Die zur Wägung angewandten Gewichte wurden vorher genau unter einander verglichen.

Endlich wurde jedesmal die zur Auflösung bestimmte Menge Chloreäcium so lange einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt, bis sich deren Gewicht vollständig constant zeigte.

- I. 1,5825 Grm. des bei 150° C. sich constant zeigenden Chloreäciums gaben 1,351 Chlorsilber, demnach 0,3342195 Chlor oder 21,119 pC.,

daraus folgt : Atomgewicht des Cäsiums = 132,595.

Die Bestimmung wurde in einer Glasschale ausgeführt.

- II. 1,3487 Grm. Chloreäcium gaben 1,1501 Chlorsilber, demnach 0,28452 Chlor oder 21,096 pC.,

daraus folgt : Atomgewicht des Cäsiums = 132,770.

Die Bestimmung wurde durch Filtration ausgeführt.

- III. 1,188 Grm. Chloreäcium gaben 1,0141 Chlorsilber, demnach 0,25087 Chlor oder 21,117 pC.,

daraus folgt : Atomgewicht des Cäsiums = 132,611.

Die Bestimmung wurde in einer Glasschale ausgeführt.

IV. 1,2309 Grm. Chlorcäsium gaben 1,051 Chlorsilber, demnach 0,260 Chlor oder 21,122 pC.,

daraus folgt : Atomgewicht des Cäsiums = 132,585.

Die Bestimmung wurde in einer Glasschale ausgeführt.

Im Mittel dieser vier Bestimmungen, bei welchem Chlor = 35,5 und Silber = 108 angenommen wurde, erhielt ich demnach 21,1135 pC. Chlor, daraus folgt :

Atomgewicht des Cäsiums = 132,627 oder in runder Zahl 132,6.

Nimmt man Chlor = 35,46 und Silber = 107,94, so stellen sich folgende Zahlen heraus :

Bei Atomgewichtsbestimmung	I. : 21,1106 pC. Chlor,
" "	II. : 21,087 " "
" "	III. : 21,1083 " "
" "	IV. : 21,114 " "

oder im Mittel dieser vier Versuche : Chlor = 21,104975 pC., daraus berechnet sich das

Atomgewicht des Cäsiums = 131,557 oder in runder Zahl 132,6.

Bunsen *) fand im Mittel aus drei völlig übereinstimmenden Versuchen den Chlorgehalt des Chlorcäsiums = 21,0513 pC., woraus das Atomgewicht des Cäsiums = 132,99 oder in runder Zahl = 133 folgt.

S. W. Johnson und O. D. Allen **) fanden den Chlorgehalt des Chlorcäsiums im Mittel von vier fast völlig übereinstimmenden Versuchen = 21,045 pC., woraus das Atomgewicht des Cäsiums = 133,036 oder in runder Zahl = 133 folgt. Auch Mercer ***) hat, wie Frankland ohne nähere Angabe mittheilt, für das Atomgewicht des Cäsiums die Zahl 133 gefunden.

Atomgewichtsbestimmung des Rubidiums.

Zur Darstellung von vollkommen reinem Chlorrubidium für die Atomgewichtsbestimmung des Rubidiums wurde nur

*) Pogg. Annalen **119**, 1; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1863, 187.

) Journal für praktische Chemie **99, 154; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1863, 186.

***) Chem. News **8**, 18; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1863, 189.

der vollkommen reine Rubidiumalaun genommen, d. h. jener, welcher im Spectralapparate nur die Rubidiumlinien zeigte.

Die Umwandlung dieses Alauns in Chlorrubidium geschah auf dieselbe Weise und mit Beobachtung aller jener Vorichtsmafsregeln, welche ich für die Umwandlung des Cäsiumalauns in Chlorcäsium angegeben habe. Auch hier wurde jedesmal die zur Auflösung bestimmte Menge Chlorrubidium vor jeder Atomgewichtsbestimmung so lange einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt, bis sich das Gewicht des Salzes constant zeigte.

- I. 1,4055 Grm. des bei 150° C. sich constant zeigenden Chlorrubidiums gaben 1,6665 Chlorsilber, demnach 0,41227 Chlor oder 29,332 pC.,

daraus folgt : Atomgewicht des Rubidiums = 85,5403.

Die Bestimmung wurde in einer Glasschale ausgeführt.

- II. 1,8096 Grm. Chlorrubidium gaben 2,1461 Chlorsilber, demnach 0,530916 Chlor oder 29,338 pC.,

daraus folgt : Atomgewicht des Rubidiums = 85,504.

Die Bestimmung wurde durch Filtration ausgeführt.

- III. 2,2473 Grm. Chlorrubidium gaben 2,665 Chlorsilber, demnach 0,659285 Chlor oder 29,336 pC.,

daraus folgt : Atomgewicht des Rubidiums = 85,511.

Die Bestimmung wurde in einer Glasschale ausgeführt.

- IV. 2,273 Grm. Chlorrubidium gaben 2,6946 Chlorsilber, demnach 0,666608 Chlor oder 29,328 pC.,

daraus folgt : Atomgewicht des Rubidiums = 85,544.

Die Bestimmung wurde durch Filtration ausgeführt.

Im Mittel dieser vier Bestimmungen, bei welchem Chlor = 35,5 und Silber = 108 angenommen wurde, erhielt ich demnach 29,3335 pC. Chlor, daraus folgt :

Atomgewicht des Rubidiums = 85,52475 oder in runder Zahl = 85,5.

Nimmt man Chlor = 35,46 und Silber = 107,94, so stellen sich folgende Zahlen heraus :

Bei Atomgewichtsbestimmung I. : 29,3199 pC. Chlor,

" " II. : 29,3262 " "

" " III. : 29,3147 " "

" " IV. : 29,3241 " "

oder im Mittel dieser vier Versuche : Chlor = 29,321225 pC., daraus berechnet sich das

Atomgewicht des Rubidiums mit 85,476 oder in runder Zahl mit 85,5.

Bunsen *) hat das Atomgewicht des Rubidiums abgeleitet aus dem Chlorgehalt des reinen Chlorrubidiums mit 85,36 und J. Piccard **) im Mittel aus vier Versuchen mit 85,41 gefunden.

Bei Gelegenheit der Aufsuchung geeigneter Reagentien zur Unterscheidung des Cäsiums, Rubidiums und Kaliums von einander fand ich, daß Pikrinsäure ebenso wie mit Kalium auch mit Rubidium und Cäsium gelbe krystallinische Niederschläge erzeugt, welche namentlich in alkoholischen Flüssigkeiten schwer löslich sind. Außerdem fand ich noch, daß die Lösungen der Sulfate von schweren Metallen in verdünnter Schwefelsäure mit einer concentrirten Lösung von Cäsiumsulfat in mäßig verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag erzeugen, wie dieß auch bei den Lösungen der Chloride dieser Metalle in Salzsäure mit einer Lösung von Chlorcäsium in Salzsäure der Fall ist. Kalium- und Rubidiumsalze auf gleiche Weise behandelt zeigen diese Reaction nicht.

Giefßen, Laboratorium des Professors Will.

*) Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1861, 175.

**) Daselbst, f. 1862, 124.