

HOBIGER Gerhard⁵³

Die Entdeckung von Cäsium und Rubidium von G. KIRCHHOFF und R. BUNSEN.

Der Physiker Gustav KIRCHHOFF und der Chemiker und Hobbygeologe Robert BUNSEN untersuchten 1859/60 systematisch Spektren von Lichtquellen. Dabei entdeckten sie, dass bestimmte Substanzen, die in eine Flamme gebracht werden ganz charakteristische helle Linien im Spektrum erzeugen. Auf Grund dieser Eigenschaften entwickelten sie eine Methode, die unter dem Namen SPEKTRALANALYSE bekannt geworden ist. Sie beschrieben in Ihrer ersten Arbeit [1] die Spektren der Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium sowie die der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium. Im Rahmen ihrer Forschungen stellten sie fest, dass diese Methode eine bis dahin unerreichte Empfindlichkeit erreichte. Sie konnten z. B. Natrium in der Raumluft in einer Menge von weniger als 1/3 000 000 mg eines Natriumsalzes, das sie vorher im Labor verpufft hatten, nachweisen. Ähnliche Werte fanden sie auch bei den anderen untersuchten Metallen. Durch diese hohe Empfindlichkeit wiesen sie Lithium, in vielen Mineralwässern, Aschen von Hölzern, Feldfrüchten und sogar in der Milch von Tieren nach und mussten zu Ihrer Verwunderung feststellen, dass Lithium ein sehr verbreiteter Stoff in der Natur ist. Dies galt nicht nur für das Lithium, sondern auch für das Kalium, welches Bunsen sogar im Aschenstumpf einer Zigarre entdeckte. Auf Grund dieser Ergebnisse stellten sich KIRCHHOFF und BUNSEN die Frage, ob es vielleicht noch andere Elemente geben könnte, die mit den bisherigen Analysemethoden nicht nachweisbar sind, aber im Spektrum durch neue noch unbekannte Linien sichtbar werden. Diese Frage konnten sie bald bejahen, indem sie bei ihren weiteren Untersuchungen zwei bisher unbekannte blaue Spektrallinien entdeckten, die sie keinem bisher bekannten Element zuordnen konnten und gaben bekannt, dass sie ein viertes Alkalimetall mit Hilfe der Spektralanalyse entdeckt haben. Die erste offizielle Veröffentlichung dieser Entdeckung erfolgte am 30. Mai 1860 in der Gesamtsitzung der Preußischen Akademie der Wissenschaften [2]. Dort wurde eine Tafel mit den Spektren der Sonne sowie von den Elementen Kalium, Natrium, Lithium, Strontium, Calcium, Barium und zu unterst noch von dem neu entdeckten Element gezeigt. Diese Veröffentlichung samt der Tafel mit den Spektren findet sich auch in [3]. Kurz danach erfolgte durch die beiden Forscher eine weitere Entdeckung eines noch unbekanntes fünften Alkalimetalls, die sie am 28. Februar 1861 in der Gesamtsitzung der Preußischen Akademie zu Berlin mitteilten [4]. Sie entdeckten es wieder über die Spektralanalysen und zwar diesmal durch zwei rote Linien im äußersten Bereich des sichtbaren Spektrums. Im Jahr 1861 erfolgte auch die erste größere Publikation über die Entdeckung sowie eine Beschreibung der neuen Alkalimetalle und deren Verbindungen samt deren Spektren [5]. In dieser Arbeit wird zunächst der Name für das erste entdeckte Element Cäsium und für das zweite entdeckte Rubidium vorgeschlagen. Die Namen beziehen sich auf die Farbe der Spektrallinien und stammen von *caesius* bzw. *rubi-*

⁵³ Dr. Gerhard Hobiger, Geologische Bundesanstalt, Neulinggasse 38, 1030 Wien, Österreich

dius. Beide Wörter wurden aus dem II. Buch, Absatz 26 der „Attischen Nächte“ von AULUS GELLIUS [6] entnommen. Dort wird *caesius* für das Blau des heiteren Himmels und *rubidius* für dunkelrot verwendet. Das Cäsium entdeckten sie im *Dürkheimer Mineralwasser* auf folgende Weise:

Die spektralanalytische Untersuchung des reinen Dürkheimer Mineralwassers zeigte die Linien von Natrium, Kalium, Lithium, Calcium und Strontium. Werden nun nasschemisch die Erdalkalimetalle und möglichst auch das Lithium entfernt, so erhält man eine Mutterlauge, deren spektralanalytische Untersuchung neben den bekannten Linien von Natrium, Kalium und noch etwas Lithium auch die erwähnten beiden blauen Linien des Cäsiums zeigte. Auf Grund dieser Beobachtung wurden dann 44 200 kg Dürkheimer Mineralwasser eingedampft, woraus 240 kg Mutterlauge entstand, die im Labor weiterverarbeitet wurde (zur Verdeutlichung dieser Menge sei erwähnt, dass dies ungefähr einem Swimmingpool von ca. 5x6x1,47 m entspricht.). Die erhaltene Mutterlauge wurde mittels Extraktionen und vielen fraktionierten Kristallisationen der Platinchloridniederschläge solange behandelt bis schlussendlich 7,271 g Cäsiumchlorid und 9,237 g Rubidiumchlorid erhalten wurden. Mit dieser geringen Menge wurden dann andere Verbindungen hergestellt und charakterisiert sowie die relative Atommasse von Cäsium zu 123,35 g/mol bestimmt. Allerdings war diese erste „Atomgewichtsbestimmung“ falsch und musste später auf den richtigen Wert von 132,99 g/mol korrigiert werden [7]. Hingegen wurde das Rubidium nicht in einem Mineralwasser, sondern im sächsischen Lepidolith entdeckt. Dieser wurde chemisch aufgeschlossen und mit Platinchlorid die schwerlöslichen Alkaliplatinchloride gefällt. Die spektralanalytische Untersuchung des ausgefallenen Niederschlags zeigte zunächst nur die Kaliumlinien. Nach oftmaligem Auskochen mit Wasser kamen die roten Linien des Rubidiums immer deutlicher zum Vorschein, wodurch das Element entdeckt wurde. Die Isolierung von Rubidiumchlorid erfolgte dann nach einem chemischen Aufschluss von 150 kg sächsischen Lepidolith. Aus der entstandenen Aufschlusslösung wurden die Erden und möglichst auch das Lithium entfernt und oftmals mit Platinchlorid fraktioniert gefällt und anschließend mehrmals mit kochendem Wasser extrahiert. Aus dem daraus erhaltenen Rubidiumplatinchlorid wurde das Rubidiumchlorid reduktiv im Wasserstoffstrom erhalten. Mit dem so isolierten Rubidiumchlorid wurden neben der Bestimmung der relativen Atommasse von Rubidium zu 85,36 g/mol auch andere Verbindungen des Rubidiums hergestellt und charakterisiert. Interessant ist, dass Kirchhoff und Bunsen nur das metallische Rubidium elektrolytisch herzustellen gelang, nicht aber das Cäsium. Cäsium wurde erst 20 Jahre später von C. SETTERBERG im Jahre 1881 im Labor von Bunsen ebenfalls elektrolytisch dargestellt [8].

Literatur

- [1] G. KIRCHHOFF und R. BUNSEN (1860): Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. Ann. Phys. und Chemie Band 110, S. 161 – 189.
- [2] Monatsberichte der Preuß. Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus dem Jahre 1860, Gesamtsitzung vom 10. Mai 1860, S. 221 - 223, 1861
- [3] Über ein neues Alkalimetall. J. prakt. Chemie, 80. Band, S. 477 – 480, 1860
- [4] Monatsberichte der Preuß. Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus dem Jahre 1861, Gesamtsitzung vom 28. Februar 1861, S. 273 - 275, 1862
- [5] G. KIRCHHOFF und R. BUNSEN (1861):. Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen – zweite Abhandlung. Ann. Phys. und Chemie Band 113, S. 337 – 381.
- [6] AULUS GELLIUS. Noctes Atticae II, 26, 19 bzw. 14
- [7] R: BUNSEN (1863): Zur Kenntnis des Cäsiums, Ann. Phys. und Chemie, Band CXIX, S. 1 – 11.
- [8] SETTERBERG C. (1882): Ueber die Darstellung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen und über die Gewinnung der Metalle selbst. Ann. Chem. Pharm., Neue Reihe Band CXII, S. 100 – 116.