

## Über die Reinigung des Rubidiums. — Umkrystallisation des Rubidiumtetraoxalates —

Von Airi SUTUNA

(Eingegangen am 25 Dezember, 1951)

### Einleitung

Die Reinigung des Rubidiums wurde durch Umkrystallisation des Rubidiumtetraoxalates<sup>(1)</sup>,<sup>(2)</sup> an Stelle des Rubidiumbitartrates versucht,

welches als das entsprechende Cäsiumsalz weit schwerer löslich in Wasser ist und darum bisher für die Entfernung des Cäsiums von Rubidiumsalz oft benutzt wurde. Die Löslichkeit der Tetraoxalate wurde nun von neuem bestimmt, und somit wurde die Tatsache gefunden, daß trotz der Literaturenangabe der Löslichkeitsunterschied zwischen Tetraoxalaten des Cäsiums

(1) Neulich erschien eine Abhandlung von J. D'ans (*Angew. Chem.*, **62**, 118 (1950)), der für die Abscheidung des Rubidiums aus dem reinen Rubidiumcarneallit die Oxalsäure an Stelle von Weinsäure benutzte. Man saugt das abgeschiedene Rubidiumtetraoxalat ab und krystallisiert es aus Wasser um. Nach einer kurzen Fraktionierung geht das Cäsium als die leichter lösliche Komponente in die Mutterlauge.

(2) J. Formánek (*Österr. Chem. Ztg.*, **2**, 309 (1899)) benutzte die Normaloxalate zur Trennung von Kalium, Rubidium und Cäsium. Dabei ist wohl das Kaliumoxalat das wenigst lösliche

und des Rubidiums leider nicht so groß sei. Um diesen Nachteil zu überwinden, wurde die Umkrystallisation des Rubidiumtetraoxalates so oftmals wiederholt, daß ganz unerwartet nicht nur das Cäsium sondern auch das Kalium dabei zugleich entfernt und das reine Rubidiumpräparat erhalten wurde. Dies stellt wirklich einen neuen Typus der Reinigung des Rubidiums dar.

### (A) Löslichkeit der Tetraoxalate in Wasser

Ältere Angaben stehen in Tabelle 1.

Tabelle 1

Löslichkeit der Tetraoxalate.  
g. Salz/100 g. H<sub>2</sub>O (Ältere Angaben)

Salz	21°	25°	30°
$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.96 <sup>(3)</sup> (20.6°)	3.16 <sup>(4)</sup> 5.2 <sup>(5)</sup>	5.05 <sup>(6)</sup>
$\text{RbH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.1 <sup>(7)</sup>		
$\text{CsH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		25 <sup>(5)</sup>	

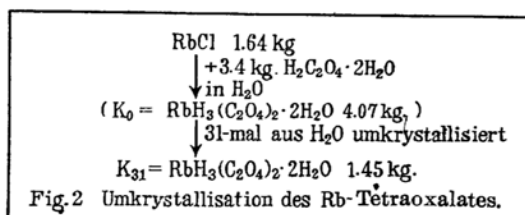
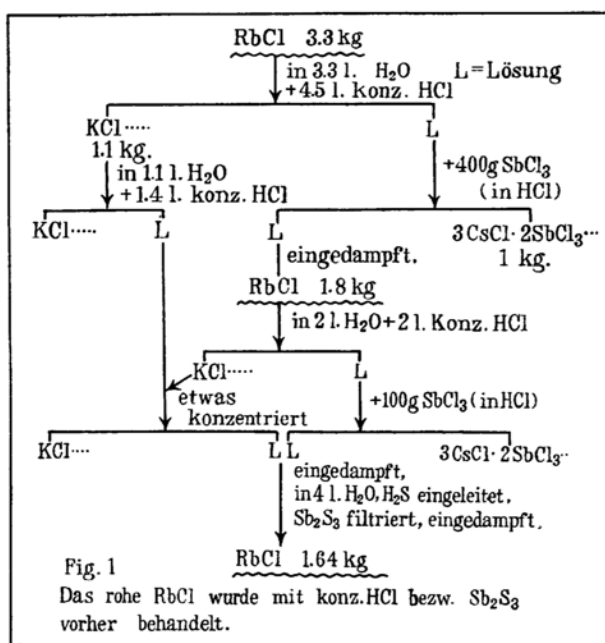
Unter den Hydrooxalaten des Kaliums, des Rubidiums und des Cäsiums lassen sich nur die Tetraoxalate  $\text{MH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  unverändert aus Wasser umkrystallisieren. Die Löslichkeit der Tetraoxalate wurde hier folgenderweise bestimmt: das reine Präparat der Tetraoxalate wurde in mäßiger Menge Wasser heiß aufgelöst, die Lösung in einem Thermostaten unter Schütteln abgekühlt, und einige Zeit stehen gelassen, dann ein Teil Mutterlauge gewogen und das darin vorhandene Oxalat-ion mit Kaliumpermanganatlösung titriert. In Tabelle 2 stehen die so erhaltenen Resultate. Die Werte sind die Mittel von je 2 bis 4 Messungen. Der Fehler beträgt bei jedem Falle höchstens 1%.

Tabelle 2

Löslichkeit der Tetraoxalate. g. Salz/100 g. H<sub>2</sub>O  
(von neuem bestimmt)

Salz	21°	25°
$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.46	
$\text{RbH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.03	
$\text{CsH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.34	5.93

- (3) J. J. Pohl. *Ber. Wien. Akad.*, **6**, 597 (1851).  
 (4) H. Hartley, J. Drugman, usw. *J. Chem. Soc.*, **103**, 1747 (1913).  
 (5) berechnet aus dem Diagramm des Systems  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25° von H. W. Foote, I. A. *Andrew. Am. Chem. J.*, **34**, 162 (1905).  
 (6) I. Koppel, M. Cahn. *Z. anorg. Chem.*, **60**, 106 (1908).  
 (7) F. Stolba. *Sitzungsber. Böhm. Ges. Wissensch.*, 278 (1877).  
 (8) berechnet aus dem Diagramm des Systems  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25° von H. W. Foote, I. A. *Andrew. Am. Chem. J.*, **34**, 162 (1905).



### (B) Umkrystallisation des Rubidium-tetraoxalates

Das rohe Rubidiumchlorid, anscheinend K 15~20%, Rb 60~70%, Cs 15~20%, wurde wie üblich zur Beseitigung der Hauptteile des Kaliums und des Cäsiums mit konzentrierter Salzsäure bzw. Antimontrichlorid vorher behandelt. Fig. 1 veranschaulicht dieses Verfahren.

Das solcherweise vorbereitete Rubidiumchlorid wurde mit der berechneten Menge Oxalsäure in Wasser aufgelöst. Beim Abkühlen scheidet sich das Tetraoxalat fast ohne Verlust aus. Dies wurde durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt und weiter 31-mal wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. Fig. 2 zeigt dieses Verfahren.

Das Rubidiumtetraoxalat ist äußerst günstig zur Umkrystallisation: das in kaltem Wasser wenig lösliche Salz löst sich in heißem leicht und glatt, nach 31-maliger Umkrystallisation wurde 35.6% der anfänglichen Salzmenge gewonnen, und daher darf man annehmen, daß die Ausbeute 1- und 10-maliger Umkrystallisation 96.7% bzw. 71.7% betragen solle.

Weil das Salz beim Glühen leicht zerfällt und ins Carbonat übergeht, dient es sehr zweckmäßig als das Ausgangsmaterial beim Herstellen anderer Rubidiums Salze.

### (C) Chemische Spektralanalyse der Produkte

Ungefähr um jede fünfte Umkrystallisation wurde ein Teil Salz zur Probe genommen, die auf einer Platinschale mäßig erhitzt, bis das Aufblasen der Schmelze sich aufhörte, und somit zur Analyse vorbereitet wurde. Die chemische, semi-quantitative Spektralanalyse wurde mit Littrowschem Spektrogramm nach Glimmschicht-spaltabbildungsmethode ausgearbeitet. Die so erhaltenen Resultate stehen in Tabelle 3.

Tabelle 3  
Die Resultate der semi-quantitativen  
Analyse der Produkte

Produkt	Li(%)	Na(%)	K(%)	Cs(%)
K <sub>5</sub>	0.001>	0.01	0.5~1	0.5~1
K <sub>10</sub>	"	"	~0.5	0.1~0.5
K <sub>15</sub>	"	"	0.1~0.5	0.05~0.1
K <sub>21</sub>	"	"	~0.1	~0.001
K <sub>25</sub>	"	"	0.05~0.1	~0.001
K <sub>31</sub>	"	"	0.05~0.1	~0.001

K<sub>n</sub>: Krystall nach n-maliger Umkrystallisation.

Wie aus dem Löslichkeitsunterschied hervorgeht, wurde das Cäsium rascher als das Kalium entfernt und gegen Ende der Umkrystallisierereihe wurde reines Rubidiumpräparat erhalten. Die letzten Mengen des Kaliums (0.05~0.1%) haften hartnäckig dem Rubidiumpräparat an und werden auch durch andere, geeignete Methoden schwer

beseitigt. Wohl mag dies nicht nur auf Verbrauch der Glasgeräte zurückzuführen sein.

### Zusammenfassung

(1) Die Löslichkeit der Tetraoxalate des Kaliums, des Rubidiums und des Cäsiums wurde von neuem bestimmt. Die des Cäsium-tetraoxalates wurde viel geringer als die ältere Angabe gefunden.

(2) Das rohe Rubidiumtetraoxalate wurde 31-mal aus Wasser umkrystallisiert.

(3) Die chemische Spektralanalyse zeigt, daß bei der Umkrystallisation des Salzes das Cäsium sowie das Kalium in die Mutterlauge geht und allein das Rubidium im Krystall sich anreichert.

(4) Die Endprodukte stellten reines Rubidiumpräparat dar.

(5) Die Nach- und Vorteile dieser Methode werden hier nicht wiederholt erwähnt.

Herrn Prof. K. Kimura möchte ich für seine wertvollen Ratschläge bei dieser Untersuchung meinen besonderen Dank aussprechen.

Die chemische Spektralanalyse wurde von Herren H. Kakihana und M. Fujimoto durchgeführt. Dafür bin ich ihnen auch herzlich dankbar.

*Chemisches Institut der Wissenschaftlichen  
Fakultät, Universität zu Tokyo.*