

Über die Reinigung des Rubidiums.—Umkristallisation der Doppelsulfate des Rubidiums mit den zweiwertigen Metallen.

Von Airi SUTUNA

(Eingegangen am 28, September, 1953)

Einleitung

Weil sich das Rubidium in der Mitte der Elementenreihe der Kaliumgruppe befindet und infolgedessen die meisten Rubidiumsulfate solche Löslichkeiten zeigen, welche zwischen denjenigen der entsprechenden Kaliumsulfate und Cäsiumsulfate stehen, so reichert die fraktionierte Umkristallisation der meisten Rubidiumsulfate das Rubidium in den mittleren Teilen der Fraktionierreihe an. Aber wenn es nun ausnahmsweise ein Rubidiumsulfat gibt, welches als sowohl das entsprechende Kaliumsulfat wie das Cäsiumsulfat schwerer löslich ist, so darf man mit Recht erwarten, daß die einfache Wiederholung der Umkristallisation dieses Rubidiumsulfates schließlich das reine Rubidiumpräparat geben werde. Es ist in der Tat gefunden, daß man die Reinigung des Rubidiums durch die wiederholte Umkristallisa-

tion des Tetraoxalates durchführen kann¹⁾.

Merkwürdig ist die Tatsache, daß alle Doppelsulfate des Rubidiums mit den zweiwertigen Metallen, welchen die allgemeine Formel $M_2^I SO_4 \cdot M^{II} SO_4 \cdot 6H_2O$ zuzuschreiben ist, mehr oder weniger schwerer löslich als die entsprechenden Kaliumdoppelsulfate sowie die Cäsiumdoppelsulfate sind. Und hiermit wäre es wohl möglich, durch die wiederholte Umkristallisation solcher Doppelsulfate die Rubidiumsulfate rein zu erhalten. Je größer der Löslichkeitsunterschied unter den Doppelsulfaten, welcher der Verschiedenheit von den darin vorhandenen Alkalimetallen entspricht, ist, desto zweckmäßiger wären die Doppelsulfate für die Reinigung. Also wurden nun vor allem 3 Doppelsulfate, die Doppel-

1) A. Suetuna; Dieses Bulletin, **25**, 243 (1952).

2) J. Locke: *Am. Chem. J.*, **27**, 459 (1902).

sulfate des Rubidiums mit Nickel, Kobalt und Kupfer, als die zweckmäßigsten herausgelesen

und jede für sich oftmaligen Umkrystallisationen unterworfen.

TABELLE I. DIE LÖSLICHKEIT DER DOPPELSULFATE

Die Löslichkeit der Doppelsulfate, $M_2I\text{SO}_4 \cdot M^{II}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wurde von J. Locke gegeben²⁾. Die hier gegebenen Werte sind von den originalen Werten auf g. Salz/100 g. H_2O umgerechnet.

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
9.4	7.6	32.7
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
17.9	11.9	55.5
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
16.1	13.3	61.3

Außerdem wurde bei dieser Gelegenheit die oben genannte Methode mittels Tetraoxalates wieder von neuem untersucht, worüber der Verfasser auch hier hinzufügend mitteilen möchte.

Experimentales

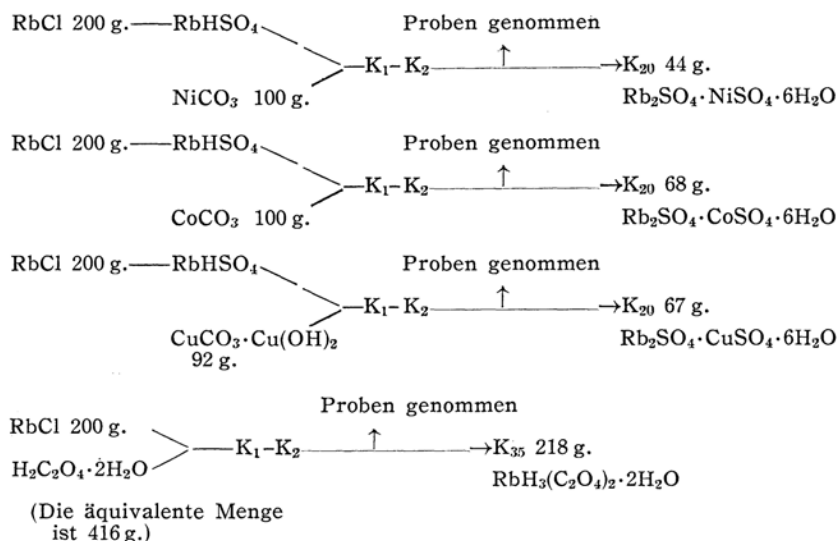
Ausgangsmaterial.—Dies war bei jedem Falle rohes Rubidiumchlorid, anscheinend K 15~20%, Cs 15~20% und Rb 60~70%. Zur Herstellung der Doppelsulfate wurde dieses ins Rubidiumhydrosulfat umgewandelt, und in die wässrige Lösung des Hydrosulfates das Carbonat (im Falle des Kupfers das basische Carbonat) des gewünschten Metalls eingetragen. Die so erhaltenen 3 Doppelsulfate wurden jede für sich 20 mal, andererseits das Tetraoxalat 35mal aus reinem Wasser umkrystallisiert, bei jeder Umkrystallisierungsreihe unterwegs von Zeit zu Zeit Proben genommen, welche samt den

Endprodukten einer Spektralanalyse unterworfen und auf ihre Reinheit geprüft wurden.

Nickelrubidiumsulfat.—Die Umkrystallisation dieses Salzes ist mit keiner Schwierigkeit verbunden. Nur muß man natürlich dabei besorgen, zum Vermeiden der Hydrolyse des Nickels dann und wann einige Tropfen reiner Schwefelsäure in die Lösung hineinzutropfen.

Kobaltrubidiumsulfat.—Beim Umkrystallisieren dieses Salzes wurde manchmal sehr weitgehende Übersättigungserscheinung beobachtet, welche vermutlich auf Überschüsse freier Schwefelsäure beruhen möchte.

Kupferrubidiumsulfat.—Die Umkrystallisation dieses Salzes leidet darunter, daß beim Sieden der wässrigen Lösung sich ein grünes Salz, wahrscheinlich das basische Kupferrubidiumsulfat, abscheidet, welches gefährliches Stoßen verursacht.



K_n : Krystall nach n -maliger Umkrystallisation.

Die nach den Formeln nötigen Mengen Carbonate auf 200 g. RbCl .

$\text{NiCO}_3 \text{ } 98 \text{ g.}$ $\text{CoCO}_3 \text{ } 98 \text{ g.}$ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \text{ } 91 \text{ g.}$

Die angewandten Carbonate wurden jedoch durch Analyse beziehungsweise

$\text{NiCO}_3 \text{ } 52\%$ $\text{CoCO}_3 \text{ } 78\%$ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \text{ } 90\%$

enthaltend gefunden

Fig. Experimentales.

Nachdem alle 4 Umkrystallisierungsreihen vollgebracht worden waren, wurden alle Proben ins Carbonat umgewandelt und somit zur Analyse vorbereitet. Die Doppelsulfate wurden dazu in den wässrigen Lösungen mit den kleinen Überschüssen von Oxalsäure heiß versetzt, die Niederschläge, die Oxalate der respektiven Metalle, abfiltriert, in die Filtrate Überschüsse von Oxalsäure eingetragen, nach Erkalten das abgeschiedene Rubidiumtetraoxalat plus Oxalsäure abgesaugt. Die so erhaltenen Salzmassen wurden dann auf einer Platinschale mäßig erhitzt, bis das Aufblasen der Schmelze aufhörte, und somit ins Carbonat

umgewandelt.

Die semi-quantitative Spektralanalyse wurde mit Littrowschem Spektrograph nach der Glimmschicht-spaltabbildungsmethode ausgearbeitet. Die letzte Probe von der Umkrystallisierungsreihe des Nickelrubidiumsulfates und 3 letzte von derjenigen des Tetraoxalates erwiesen sich als besonders reine Rubidiumpräparate. Wie man anfangs aus den Löslichkeitsverhältnissen vorausgesehen hat, läßt sich das Cäsium durch diese Methoden rasch genug beseitigen, dagegen das Kalium vielmehr schwer vollständig entfernen.

TABELLE II

DIE RESULTATE DER SEMI-QUANTITATIVEN SPEKTRALANALYSE DER PRODUKTE

Probe		Li (%)	Na (%)	K (%)	Cs (%)
Rb-Ni-sulfat	K ₅	Keine Linien	Keine Linien	~0.5	~5
	K ₁₀	"	"	~0.1	0.5~0.1
	K ₁₅	"	"	0.1~0.05	~0.01
	K ₂₀	"	"	0.1~0.05	~0.001
Rb-Co-sulfat	K ₅	"	<0.01	1~0.5	~5
	K ₁₀	"	Keine Linien	0.5~0.1	1~0.5
	K ₁₅	"	"	~0.1	0.5~0.1
	K ₂₀	"	"	~0.1	0.05~0.01
Rb-Cu-sulfat	K ₅	"	"	~1	~5
	K ₁₀	"	"	0.5~0.1	1~0.5
	K ₁₅	"	"	~0.1	0.5~0.1
	K ₂₀	"	"	~0.1	0.05~0.01
Tetraoxalat	K ₂₀	"	"	~0.5	~0.005
	K ₂₅	"	"	~0.05	Keine Linien
	K ₃₀	"	"	~0.05	"
	K ₃₅	"	"	0.05~0.01	"

K_n: Krystall nach *n*-maliger Umkrystallisation.

Na-Keine Linien <0.001 (%)

Cs-Keine Linien <0.001 (%)

Im allgemeinen leidet man beim Reinigen des Rubidiumsulfates auch durch andere Methoden ebenfalls daran, daß nicht das Cäsium, sondern das Kalium hartnäckig dem Rubidiumpräparat anhaftet und schwer vollständig beseitigt werden kann. Dies ist eine Tatsache, welche wohl nicht bloß auf Verbrauch der Glasgeräte zurückzuführen sein möchte.

Zur Berechnung der Ausbeute der Umkrystallisierungsreihe, z.B., des Nickelrubidiumsulfates, wobei das Rubidiumchlorid im Überschuß verwandt wurde, nimmt man an, daß aus der anfänglichen Salzmenge (232 g.), welche der verwandten Menge (100 g.) des Nickelcarbonates (Gehalt an NiCO₃ 52%) entspräche, nach 20-maliger Umkrystallisation 44 g. des Endproduktes gewonnen würden. Der aus diesen Zahlwerten berechnete Wert der Ausbeute wurde weiter in Rücksicht auf die Menge bisweilen genommener Proben berichtigt. Die Ausbeuten der Umkrystallisierungsreihen anderer Doppelsulfate und des Tetraoxalates wurden in gleicher Weise berechnet.

TABELLE III

DIE AUSBEUTEN DER UMKRISTALLISATIONEN

Rb-Ni-sulfat	A ₁	92.9%
	A ₂₀	22.7%
Rb-Co-sulfat	A ₁	92.5%
	A ₂₀	21.3%

Rb-Cu-sulfat	A ₁	91.7%
	A ₂₀	17.8%
Tetraoxalat	A ₁	97.9%
	A ₂₀	64.7%
	A ₃₅	46.7%

A_n: Ausbeute *n*-maliger Umkrystallisation.

Zusammenfassung

1) Man kann reine Rubidiumpräparate erhalten, indem man das Nickelrubidiumsulfat, Kobaltrubidiumsulfat, oder Kupferrubidiumsulfat oftmals aus Wasser umkrystallisiert.

(2) Weiter darf man sicher erwarten, daß alle Doppelsulfate des Rubidiums mit den zweiwertigen Metallen, M₂^ISO₄·M^{II}SO₄·6H₂O, durch oftmaliges Umkrystallisieren gereinigt werden können.

(3) Das Nickelrubidiumsulfat läßt sich unter den 3 Doppelsulfaten am raschesten durch Umkrystallisieren reinigen.

Herren Prof. K. Kimura und M. Fujimoto möchte ich für ihre vielen wertvollen Ratschläge bei der vorliegenden Untersuchung meinen besonderen Dank aussprechen.

Chemisches Institut der
Wissenschaftlichen
Fakultät, Universität zu Tokyo