Über die Fluoride des Rubidiums.

Von

HANS EGGELING und JULIUS MEYER.

Bei einer noch im Gange befindlichen Untersuchung über die Thiosulfate des Rubidiums bemerkten wir zu unserer Verwunderung, daß die Verbindungen zwischen Rubidium und Fluor, und auch Fluorwasserstoff noch gar nicht bekannt sind. Weder das Handbuch von DAMMER noch von LADENBURG führen diese Fluoride an, was um so merkwürdiger ist, als mehrere Rubidiumsalze von Metalloidfluorwasserstoffsäuren bekannt sind, wie z. B. Rubidiumborfluorid, Rubidiumsiliciumfluorid usw.

Wir haben daher zuerst das normale Rubidiumfluorid dargestellt durch Neutralisation einer wässrigen Suspension von Rubidiumkarbonat in einer Platinschale mit reiner Flußsäure. Die Lösung wurde stark konzentriert und gab im Exsikkator bald einen kristallinischen Rückstand von RbFl . Die Analyse dieses Salzes wurde bewerkstelligt, indem das Salz mit überschüssiger reiner Schwefelsäure mehrmals eingedampft und geglüht wurde. Dabei ist zu beachten, daß sich intermediär das saure Rubidiumsulfat bildet, welches beim Erhitzen Pyrosulfat liefert. Dieses Pyrosulfat geht nur durch längeres energisches Glühen in das normale Sulfat über, so daß man meistens zu wenig Rubidium findet, wie dies in der ersten Analyse geschehen ist.

Berechnet für RbFl :

81.8 % Rb

Gefunden:

(73.8), 80.9, 81.54 %.

Das normale Rubidiumfluorid ist in Wasser sehr leicht löslich und in seinem Verhalten dem entsprechenden Kaliumsalze ganz analog. Mit vielen Metalloidfluoriden bildet es Doppelsalze, so mit dem Borfluorid, mit dem Antimonfluorid usw. Dem Rubidium-

siliciumfluorid, einem schweren weissen, in Wasser unlöslichen Pulver, kommt die Formel Rb_2SiF_6 zu.

Berechnet:	Gefunden:
54.6 % Rb	54.3 %.

Während die Fluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung bimolekular ist, tritt das normale Rubidiumfluorid monomolekular auf, wie folgende Gefrierpunktsbestimmungen zeigen.

Wassermenge	Substanzmenge	Depression	M
16	0.2005	0.414°	55.7
21	0.401	0.645	56.8
26	0.6015	0.764	55.9
31	0.802	0.853	56
36	1.0024	0.906	56.8

Da das theoretische Molekulargewicht des RbF 104 ist, so ist das normale Salz ziemlich vollständig dissoziiert. Es entspricht also auch nach dieser Richtung völlig dem Kaliumfluorid, das in wässriger Lösung ebenfalls nach der Gleichung $\text{KF} = \text{K} + \text{F}'$ dissoziiert ist, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit W. BILTZ¹ früher gefunden hat.

Während das normale Fluorid sich, wie schon erwähnt wurde, in reinem Wasser sehr leicht löst, ist es in verdünnter Flusssäure schwer löslich. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich saure Rubidiumfluoride bilden.

Das einfach saure Rubidiumfluorid HRbF_2 wurde dargestellt, indem eine bestimmte Menge Rubidiumkarbonat durch reine Flusssäure neutralisiert wurde. Dann wurde ein gleiches Quantum Säure hinzugegeben und eingedampft. Nachdem der kristallinische Rückstand getrocknet war, wurde er wie das normale Rubidiumfluorid analysiert, indem er in Rubidiumsulfat verwandelt wurde.

Berechnet für HRbF_2 :	Gefunden:
68.6 % Rb	66.7 %

Der Fehler ist darauf zurückzuführen, daß das saure Rubidiumfluorid sehr energisch Wasser anzieht. In reinem Wasser ist dieses Salz relativ leicht löslich, wenn auch etwas schwieriger, wie das normale Salz. Im übrigen verhält es sich wie das entsprechende saure Kalium- und Ammoniumsalz, und greift z. B. Glas bei längerer Berührung an.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 40, 202.

Von Interesse schien es uns zu sein, das Molekulargewicht dieser Verbindung festzustellen. Hierbei waren Thermometer, Gefriergefäß usw. zum Schutze gegen die Wirkung des sauren Salzes mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen.

Wassermenge	Substanzmenge	Depression	M
15	0.2538	0.495 ⁰	63
20	0.5076	0.796	63
25	0.7614	0.881	64
30	1.0145	0.956	65.5

Dafs das Molekulargewicht von HRbFl_2 gleich 124 ist, so geht daraus hervor, dafs das Molekül in wässriger Lösung ziemlich vollständig in zwei Ionen zerfallen ist, wahrscheinlich nach der Gleichung $\text{HRbFl}_2 = \text{Rb}^+ + \text{HFl}_2^-$. Das saure Rubidiumfluorid steht also der ebenfalls bimolekularen Fluorwasserstoffsäure¹ näher als dem normalen Salze.

Um zu sehen, ob sich Rubidiumfluorid auch mit mehreren Molekülen Fluorwasserstoff zu sauren Salzen vereinigen kann, wurde etwas Rubidiumkarbonat mit viel Flußsäure behandelt. Nach dem Auskochen der Kohlensäure zeigte sich auf dem Boden der Platinschale ein Salz, das fast denselben Brechungskoeffizienten wie die Lösung besitzt. Eine Analyse des getrockneten Salzes ergab 57.15 % Rb. Da das zweifach saure Rubidiumfluorid $\text{RbFl}_2 \cdot 2\text{HFl}$ 59.02 % Rb enthalten muß, das dreifach saure $\text{RbFl}_3 \cdot 3\text{HFl}$ aber 51.9 % Rb, so besteht dieses Salz zum größten Teil aus H_2RbFl_3 und enthält einen geringen Prozentsatz H_3RbFl_4 . Das Salz hat mit der entsprechenden Kaliumverbindung große Ähnlichkeit, und ist z. B. wie dieses in Wasser sehr schwer löslich. Aus diesem Grunde war es auch nicht möglich, Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen. Die Beständigkeit dieser sauren Salze ist wider Erwarten eine ziemlich große. Das zweifach saure Rubidiumfluorid z. B. muß längere Zeit geglüht werden, ehe es merkliche Mengen von Flußsäure abgegeben hat. Indessen konnte es selbst durch energische Rotglut nicht erreicht werden, dafs die Verbindung H_2RbFl_3 quantitativ in HRbFl_2 überging. Demnach sind die mehrfach sauren Rubidiumfluoride noch stabiler als die entsprechenden Kaliumsalze.

¹ PATERNO und PERATONER, *Re. A. L.* 6, 306.

Breslau, *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1905.