

### 263. Erich Peltner: Über Rubidium-peroxydhydrat und Rubidium-percarbonat.

(Eingegangen am 3. Mai 1909.)

Die Untersuchungen über Barium- und Natriumpercarbonate von Wolfenstein und Peltner<sup>1)</sup> gaben zu der vorliegenden Arbeit zur Kenntnis der Rubidium-peroxydhydrate und -percarbonate Veranlassung. Ich sage auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Wolfenstein für die Überlassung dieses Gebiets meinen besten Dank.

Die hier beschriebenen Versuche erstrecken sich zunächst darauf, das Verhalten des Wasserstoffsperoxyds gegen das Rubidiumoxydhydrat festzustellen, weil das sich bildende Rubidiumsperoxydhydrat eventuell als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der entsprechenden Percarbonate dienen sollte.

Zur Darstellung der Rubidiumsperoxydhydrate wurde eine Lösung von Rubidiumhydroxyd in absolutem Alkohol hergestellt und zu dieser Lösung mit absolutem Alkohol verdünntes, chemisch reines, 30-prozentiges Wasserstoffsperoxyd (»Perhydrok«) hinzugesetzt. Die entstehende Fällung war bei gewöhnlicher Temperatur zunächst ölig, erst in einer Kältemischung erstarrte das Öl zu einem Krystallbrei. Dieser wurde dann in einem doppelwandigen, mit Eis gekühlten Trichter abfiltriert und mit absolutem Alkohol und trockenem Äther mehrmals gründlich gewaschen. Es entstand so eine schnee-weiße Verbindung, die unter 0° relativ haltbar ist. Sie ist stark hygroskopisch und unmittelbar nach der Darstellung in Wasser ohne Zersetzung löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur spaltet sie Sauerstoff ab und erleidet sehr bald eine stürmische Zersetzung.

Die Analyse der Substanz bereitet aus diesem Grunde bedeutende Schwierigkeiten. Es mußte jedesmal sorgfältig frisch dargestellte Substanz angewandt und diese unmittelbar nach der Darstellung eingewogen werden, da sonst der Sauerstoffgehalt zu gering gefunden wurde.

Zunächst kam es darauf an, das relative Verhältnis von Rubidium und aktivem Sauerstoff einwandfrei festzustellen. Dies wurde dadurch erreicht, daß ein Teil der mit Alkohol und Äther gewaschenen Substanz sofort, ohne Trocknung, ungewogen, in kaltem Wasser gelöst und dann mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure titriert wurde. In derselben Probe wurde noch nach stärkerem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganat der aktive Sauerstoff bestimmt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Wolfenstein und Peltner, diese Berichte **41**, 275, 280 [1908].

<sup>2)</sup> Die Benutzung von Lackmus oder Methylorange als Indicator stört die Erkennung des Endpunktes bei der nachherigen Titration mit Kaliumpermanganat nicht.

Für fünf verschiedene, frisch dargestellte Substanzen wurden so neben-  
einander die nachfolgenden Werte gefunden:

7.6 ccm	$\frac{1}{10}$ -HCl	und	27.9 ccm	$\frac{1}{10}$ -KMnO <sub>4</sub> ,
8.4 »	»	»	32.6 »	»
6.3 »	»	»	26.6 »	»
16.5 »	»	»	48.3 »	»
22.2 »	»	»	90.6 »	»

Daraus berechnet sich das Verhältnis von Rubidium zum ak-  
tiven Sauerstoff: Rb zu O wie 1 : 1.84; 1 : 1.94; 1 : 2.11; 1 : 1.98;  
1 : 2.04; im Mittel 1 : 1.98; also entsprechend 2 Molekülen Wasserstoff-  
superoxyd auf 1 Atom Rubidium.

Die Durchführung der vollständigen Analyse war erst nach  
verschiedenen vergeblichen Versuchen möglich. Wie oben schon an-  
gedeutet, setzt bei gewöhnlicher Temperatur bald eine mehr oder we-  
niger plötzliche Zersetzung der Substanz ein. Es ist deshalb natür-  
lich, daß der Sauerstoffgehalt der vorliegenden Verbindung bei der voll-  
ständigen Analyse immer etwas hinter dem theoretischen Wert und  
hinter dem vorher aus derselben Substanz ermittelten relativen Ver-  
hältnis von Rubidium zu Sauerstoff zurückbleibt.

Die zur Analyse bestimmte Substanzmenge wurde nach dem bei der  
Darstellung erfolgenden Waschen mit Äther sofort im Vakuumexsiccator  
über Phosphorsäureanhydrid durch einmaliges Auspumpen auf Luftleere  
getrocknet und dann ohne Zeitverlust in vorher tarierte Gefäße einge-  
wogen. Trotzdem trat in einigen Fällen beim Trocknen bezw. beim  
Abwägen stürmische Zersetzung ein. Nur durch sehr schnelles Ar-  
beiten und möglichsten Ausschluß von feuchter Luft gelang es, befriedi-  
gende Resultate zu erzielen.

Das Rubidium wurde als Chlorid, der Sauerstoff direkt volumetrisch be-  
stimmt. Zur Ermittlung des Sauerstoffs wurde die Substanz in Seidenpapier  
gewickelt, in ein mit Quecksilber gefülltes Eudiometerrohr eingeführt. Die  
dem Quecksilber anhaftenden Spuren von Feuchtigkeit genügen bisweilen  
schon, beträchtliche Sauerstoffmengen aus der Substanz zu entwickeln. Zur  
schnellen und vollkommenen Abspaltung des aktiven Sauerstoffs muß indes immer  
etwas Wasser und eine Spur  $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung eingegeführt werden.  
Die durch das zugefügte Wasser bezw. durch die dem Quecksilber anhaftende  
Feuchtigkeit eingeleitete Reaktion ist so lebhaft, daß sie direkt bis zur Ent-  
zündung des zum Einwickeln benutzten Seidenpapiers führen kann. Es muß  
daher besonders darauf geachtet werden, daß das Papier sofort vollkommen  
benetzt wird. Die mit der Substanz eingeführte Luftmenge wurde abgelesen  
und von dem Sauerstoffvolumen in Abzug gebracht. Nachdem die Menge  
des Sauerstoffs festgestellt war, wurde auch noch durch Einführen von etwas  
verdünnter Schwefelsäure auf das Vorhandensein von Kohlensäure geprüft,  
aber in keinem Falle solche gefunden.

0.5628 g Sbst.: 0.4453 g RbCl. — 0.2772 g Sbst.: 49.2 ccm aktiver Sauerstoff (21.5°, 764.7 mm, 33 mm Wassersäule, 69 mm Quecksilbersäule im Eudiometerrohr), 1.5 ccm eingeführte Luft (21°, 764.7 mm, 552 mm Quecksilber im Eudiometerrohr).

RbOOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. Rb<sub>2</sub>O 61.29, aktiver Sauerstoff 21.00.  
Gef. » 61.12, » » 20.67.

Aus den Analysenzahlen ergibt sich also die Zusammensetzung der Verbindung gleich RbOOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Durch wiederholte Versuche wurde festgestellt, daß Körper dieser Zusammensetzung entstehen, wenn Rubidiumhydroxyd und Wasserstoffsperoxyd in dem Verhältnis RbOH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wie 1:2—1:1 angewandt werden. Wird mehr Wasserstoffsperoxyd verwandt, so lagert sich dies locker an, kann aber durch Waschen mit Alkohol und Äther wieder zum großen Teil fortgenommen werden. Wird dagegen weniger Wasserstoffsperoxyd als 1 Molekül auf 1 Mol. Rubidiumhydroxyd angewandt, so bilden sich Superoxydhydrate von geringerem Gehalt an aktivem Sauerstoff. Bei Anwendung von ½ Mol. Wasserstoffsperoxyd auf 1 Mol. Rubidiumhydroxyd wurden z. B. Verbindungen erhalten, deren Analysen zwischen den Werten für RbOOH und RbOOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> schwankten, also wahrscheinlich Gemische verschiedener Superoxydhydrate waren.

Die Beständigkeit dieser Verbindungen ist, wie schon oben angedeutet, über 0° nur gering. Sehr bald geht die anfangs weiße Substanz in einen intensiv gelb gefärbten Körper über, der sich außer durch die Farbe auch durch sein Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säure von der ursprünglichen Verbindung unterscheidet. Während diese sich zuerst, wie bereits erwähnt, in Wasser ohne Sauerstoffabspaltung löste, ist sie jetzt unter Sauerstoffentwicklung löslich. Auch ein vorheriges Benetzen mit Alkohol und langsames Hinzutropfen von Wasser unter Kühlung ändert an diesem Verhalten nichts.

Der Übergang der weißen in die gelbe Verbindung erfolgt im Vakuumexsiccator bei geringen, sehr gut ausgebreiteten Substanzmengen allmählich ohne zu viel Sauerstoffverlust. Bei größeren Massen geht auch selbst im Exsiccator der Übergang in stürmischer Reaktion vor sich. Die Temperatur stieg während solcher plötzlichen Umwandlung, bei einem Reagensglasversuch, schnell von 26° auf ca. 150°. Äußerlich läßt der Beginn der Reaktion sich durch das Auftreten einiger intensiv gelber Punkte erkennen, die rasch an Dimension zunehmen. Die Substanz bläht sich auf, zischt und stößt Wasserdampf und Sauerstoff aus. Es bleibt eine sehr harte, intensiv gelbe Masse zurück, die trotz der stattgehabten hohen Temperatur noch viel aktiven Sauerstoff enthält, den sie zum großen Teil beim Benetzen mit Wasser gasförmig abgibt.

Einige Analysen dieser durch Umwandlung aus dem ersten Körper bei längerem Liegen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd entstandenen Substanzen sind in nachfolgender Übersicht zusammengestellt. In dieser Tabelle sind in der 3. und 4. Spalte die Werte für den aktiven Sauerstoff gegenübergestellt, die sich bei der oben benutzten volumetrischen und bei der sonst allgemein üblichen titrimetrischen Methode mit  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganat ergeben. In letzterem Fall wird der bei der Benetzung mit Wasser direkt abgespaltene aktive Sauerstoff nicht ermittelt. Die Unterschiede beider Werte für aktiven Sauerstoff zeigen also die hohe Empfindlichkeit des neuen gelben Körpers gegen Wasser.

Dauer <sup>1)</sup> der Aufbewahrung im Exsiccator	Rb <sub>2</sub> O	aktiver Sauerstoff	
		nach volumetrischer Methode	nach titrimetrischer Methode
1 Tag	63.29 %	15.62 %	14.90 %
2 Tage	69.55 %	12.93 %	10.01 %
3 Tage	72.97 %	12.37 %	10.78 %
10 Tage	73.24 %	19.10 %	4.20 %

Diese Umwandlung hochwertiger, weißer Superoxydhydrate in gelb gefärbte, leicht Sauerstoff abspaltende Verbindungen wurde schon von Schöne<sup>2)</sup> beim Barium, Kalium und Natrium beobachtet. Allerdings trat diese Umwandlung in all diesen Fällen nicht in so stürmischer Reaktion ein. Zur Erklärung dieses Vorgangs möchte ich mich der Ansicht Schönes anschließen, daß in diesen Fällen eine Oxydation anfänglich geringwertiger Superoxydhydrate zu höherwertigen Verbindungen eintritt. In unserem Beispiel kann man als zuerst vorliegend ein Superoxydhydrat RbOOH mit angelagertem Wasserstoffsuperoxyd annehmen. Durch innere Oxydation geht es unter Wasseraustritt in ein höheres Oxyd, z. B. Rb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, über. Dieses zerlegt sich aber durch Wasser, wie bekannt, unter teilweiser Abspaltung von Sauerstoff. Diesem Superoxyd ist auch die intensiv gelbe bis braune Färbung eigen, die bei den vorliegenden Substanzen beobachtet wurde. Das letzte der im Exsiccator getrockneten Präparate in obiger Tabelle entspricht trotz des erfolgten Sauerstoffverlustes in seinem Verhältnis von Rubidium zum aktiven Sauerstoff noch vollkommen einer Verbindung Rb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + x aq. Der Sauerstoffgehalt ist sogar noch etwas höher, der Wassergehalt ist unter die Hälfte des ursprünglichen ge-

<sup>1)</sup> Die ersten drei Substanzen entstammen demselben Versuch.

<sup>2)</sup> Schöne, Ann. d. Chem. **192**, 257 [1878]; *ibid.* **193**, 241 [1878].

sunken. Es erscheint sonach nicht ausgeschlossen, auf diesem Wege durch längeres Trocknen wasserfreies  $\text{Rb}_2\text{O}_4$  zu erhalten.

Die beschriebene geringe Haltbarkeit der dargestellten Superoxydhydrate stellte es von vornherein in Frage, ob es möglich sein würde, auf dieselbe Weise wie beim Natrium durch Zuleiten von Kohlensäure Rubidiumpercarbonate zu erhalten. Es wurde daher zunächst nur der von Tanatar eingeschlagene Weg gewählt, die Percarbonate durch Fällung mit absolutem Alkohol aus Rubidiumcarbonat enthaltenden Wasserstoffsuperoxydlösungen herzustellen. Wegen der großen Hygroskopizität und leichten Löslichkeit der Rubidiumverbindungen mußte zum Lösen des Rubidiumcarbonats 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd (»Perhydrol«) angewandt werden. Auch dann entstehen bei gewöhnlicher Temperatur noch ölige Fällungen, nur bei Eiskühlung kann man direkt Krystallausscheidungen erhalten.

Zur Darstellung wurde das Rubidiumcarbonat in der jeweiligen Menge 30-prozentigen Wasserstoffsuperoxyds gelöst, zur Vervollständigung der Lösung je nach Bedarf wenige Tropfen Wasser hinzugefügt und dann durch mit Eis gekühlten absoluten Alkohol das gebildete Percarbonat gefällt. Bei Zusatz eines sehr großen Überschusses an Wasserstoffsuperoxyd treten im Maximum 3 Moleküle desselben mit einem Molekül Rubidiumcarbonat in Reaktion. In den nachfolgenden Analysenzahlen ist die Zusammensetzung der verschiedenen Percarbonate wiedergegeben, die bei Anwendung von 1, 2 und 3 Molekülen Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Molekül Rubidiumcarbonat entstehen.

Die Bestimmung des Rubidiums erfolgte als Chlorid, der Sauerstoff wurde wieder gasanalytisch bestimmt. Die Kohlensäure wurde durch Säure angetrieben und im Liebigschen Kaliapparat gewogen.

I. 0.6330 g Sbst.: 0.5084 g RbCl. -- 0.3170 g Sbst.: 49.2 ccm entwickelter Sauerstoff (bei 21°, 760 mm Druck, 237 mm Höhe der Quecksilbersäule und 32 mm Höhe der Wassersäule im Eudiometerrohr), 1.5 ccm eingeführte Luft (bei 21°, 765 mm Druck und 545 mm Quecksilbersäule im Eudiometerrohr).

II. 0.6510 g Sbst.: 0.4750 g RbCl. — 1.0737 g Sbst.: 0.1450 g  $\text{CO}_2$ . — 0.3340 g Sbst.: 41.25 ccm entwickelter Sauerstoff (bei 23°, 766 mm Druck, 92 mm Quecksilbersäule und 33 mm Wassersäule im Eudiometerrohr), 1.5 ccm eingeführte Luftmenge (bei 23°, 766 mm Druck, 552 mm Quecksilbersäule)

$\text{Rb}_2\text{CO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{Rb}_2\text{O}$  56.02,  $\text{CO}_2$  13.25, aktiver O 14.46.

Gef. I. » 56.61, » — » » 13.44.

» II. » 56.38, » 13.51, » » 13.73.

0.5870 g Sbst.: 0.4523 g RbCl. — 1.0320 g Sbst.: 0.1443 g  $\text{CO}_2$ . — 0.4525 g Sbst.: 41.15 ccm entwickelter Sauerstoff (bei 21.5°, 768 mm Druck, 118 mm Quecksilbersäule und 35 mm Wassersäule im Eudiometerrohr), 1.8 ccm eingeführte Luft (22°, 763 mm Druck, 504 mm Quecksilber im Eudiometerrohr).

$\text{Rb}_2\text{CO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{Rb}_2\text{O}$  58.99,  $\text{CO}_2$  13.88, aktiver O 10.10.  
 Gef. » 59.47, » 13.97, » » 9.79.

I. 0.5580 g Sbst.: 0.4607 g  $\text{RbCl}$ . — 1.0038 g Sbst.: 0.1555 g  $\text{CO}_2$ . — 0.4858 g Sbst.: 30.15 ccm entwickelter Sauerstoff (bei  $22^\circ$ , 761 mm Druck, 205 mm Quecksilbersäule, 33 mm Wassersäule im Eudiometerrohr), 1.3 ccm eingeführte Luft (bei  $22^\circ$ , 761.4 mm Druck und 550 mm Quecksilbersäule).

II. 0.4426 g Sbst.: 0.3647 g  $\text{RbCl}$ . — 0.9173 g Sbst.: 0.1415 g  $\text{CO}_2$ . — 0.5341 g Sbst.: 33.8 ccm entwickelter Sauerstoff (bei  $21^\circ$ , 763 mm Druck, 210 mm Quecksilbersäule und 27 mm Wassersäule im Eudiometerrohr), 1.0 ccm eingeführte Luft (bei  $21^\circ$ , 761 mm Druck und 540 mm Quecksilber im Eudiometerrohr).

$\text{Rb}_2\text{CO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{Rb}_2\text{O}$  62.13,  $\text{CO}_2$  14.62, aktiver O 5.31.  
 $\text{Rb}_2\text{CO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . » » 63.92, » 15.12, » » 5.50.  
 Gef. I. » 63.80, » 15.49, » » 5.66.  
 » II. » 63.55, » 15.43, » » 5.81.

Die analysierten Percarbonate entsprechen den Formeln  $\text{Rb}_2\text{CO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Rb}_2\text{CO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Die für das dritte Percarbonat erwartete Zusammensetzung  $\text{Rb}_2\text{CO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  ist durch die Analyse nicht bestätigt. Man kann die Percarbonate auch  $\text{Rb}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  usw. schreiben; durch obige Bezeichnung soll aber zum Ausdruck kommen, daß das Wasserstoffsperoxyd in diesen Verbindungen zum Teil fester gebunden anzunehmen ist.

Die erhaltenen Körper sind wieder sämtlich äußerst hygroskopisch und daher auch nur im Exsiccator einigermaßen beständig; hauptsächlich im ersten Stadium der Trocknung verlieren sie viel aktiven Sauerstoff. Längere Zeit über Phosphorperoxyd aufbewahrte Präparate verlieren ihre ursprünglich weiße Farbe nicht, sie geben aber beim Benetzen mit Wasser etwas Sauerstoff direkt ab. Die gesamte Menge des aktiven Sauerstoffs ist sonst durch Kaliumpermanganat titrierbar.

Durch vorstehende Untersuchungen wird gezeigt, daß das Rubidium gegenüber dem Natrium und Kalium imstande ist, viel höhere Verbindungen mit Wasserstoffsperoxyd einzugehen. Es war dies auch zu erwarten, da das Superoxyd des Rubidiums  $\text{Rb}_2\text{O}_4$  schon bedeutend mehr aktiven Sauerstoff enthält als das Natriumsperoxyd  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.