

Über einige Alkalidoppelfluoride vierwertiger Elemente

Von

Anton Skrabal und Josef Gruber

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1916)

Im folgenden ist die Darstellung und Analyse von Doppelfluoriden der vierwertigen Elemente Zinn, Blei und Germanium einerseits und der Alkalimetalle Caesium und Rubidium andererseits beschrieben. Sie entsprechen alle der Formel $R_2M^{IV}F_6$ und gehören in die große Klasse der Halogenosalze (A. Werner), über welche eine sehr umfangreiche Literatur vorliegt.¹

Caesiumstannfluorid (Caesiumhexafluorostannat).²

0·5 g Zinnmetall wurden in kalter, konzentrierter Salzsäure gelöst, das gebildete Stannosalz mit Bromwasser zu Stannisalz oxydiert und das Zinn mit Ammoniak als α -Zinnsäure gefällt. Die Fällung wurde zuerst durch Dekantation, dann auf dem in einem Hartgummitrichter befindlichen Filter mit kaltem

¹ Übersichtliche Darstellungen speziell über Fluorosalze siehe bei H. v. Helmut, *Zeitschr. für anorgan. Chemie*, 3 (1893), 115; P. Pfeiffer, ebenda, 31 (1902), 191; H. L. Wells, *Amer. Chem. Journ.*, 26 (1901), 389; P. Barteczko, Dissertation, Bern 1909; F. Ephraim und P. Barteczko, *Zeitschr. f. anorgan. Chem.*, 61 (1909), 258.

² Die eingeklammerte Benennung entspricht der von Werner vorgeschlagenen Bezeichnungsweise. Vgl. A. Werner, *Neuere Anschauungen in der anorgan. Chemie*, 3. Aufl., Braunschweig 1913.

Wasser gewaschen und sodann durch wiederholtes Aufgießen von warmer, reinster, 40prozentiger Flußsäure in einer Platinschale gelöst. Nach Zugabe von ungefähr 3 g in etwas Wasser gelöstem Caesiumcarbonat wurde zur Krystallisation, die nach einigen Tagen erfolgte, hingestellt. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser abgespült, mit Alkohol und mit Äther nachgewaschen und an der Luft getrocknet.

Zur Analyse wurde eine Probe im Platintiegel in verdünnter Salzsäure gelöst und in die Lösung durch ein Platinrohr Schwefelwasserstoff geleitet. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde eingedampft, mit Schwefelsäure abgeraucht und unter Zusatz von festem Ammoncarbonat geglüht. Nach dem Aufnehmen mit Wasser zeigte sich das Vorhandensein von Metazinnsäure, welche abfiltriert, zusammen mit dem Schwefelzinn geglüht und als SnO_2 gewogen wurde. Im Filtrat der Metazinnsäure wurde das Caesium nach der üblichen Methode als Cs_2SO_4 bestimmt und gewogen.

0·2458 g Substanz ergaben 0·0742 g SnO_2 und 0·1776 g Cs_2SO_4 .

Hieraus folgt:

	Gefunden	Berechnet für Cs_2SnF_6
Sn.....	23·79% ₀	23·87% ₀
Cs.....	53·02	53·27

Rubidiumstannifluorid (Rubidiumhexafluorostannat).

Die Darstellung wurde genau wie die des Caesiumsalzes durchgeführt. Beim Zusammengießen der Komponenten trat sofort ein gallertartiger Niederschlag auf, welcher nach einigen Tagen in Berührung mit seiner Mutterlauge in Krystallform überging.

Weil die Wahrnehmungen beim Caesiumsalz dafür sprachen, daß die Salze in bezug auf Zinn weitgehend komplex sind, wurde diesmal bei der Analyse anders vorgegangen. Die Probe wurde mit verdünnter Schwefelsäure am Wasserbade eingedampft, der Rückstand abgeraucht und bis zur Gewichtskonstanz mit festem Ammoncarbonat geglüht. Der aus SnO_2 und Rb_2SO_4 bestehende Rückstand wurde gewogen und hernach durch Lösung und Filtration getrennt.

0·2050 g Substanz ergaben auf diese Weise 0·2120 g $\text{SnO}_2 + \text{Rb}_2\text{SO}_4$ und nach der Trennung 0·0750 g SnO_2 und 0·1346 g Rb_2SO_4 .

Hieraus folgt:

	Gefunden	Berechnet für Rb_2SnF_6
Sn	28·83 0/10	29·46 0/10
Rb	42·03	42·31
$(\text{SnO}_2 + \text{Rb}_2\text{SO}_4)$	103·4	103·5

Caesiumplumbifluorid (Caesiumhexafluoroplumbat).

Als Ausgangsmaterial diente das Plumbiacetat. Zu seiner Darstellung wurde Mennige in überschüssigem Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst, wobei sich etwas Bleisuperoxyd bildete, und die Lösung unter der Wasserleitung bis zur Bildung der Krystallnadeln von Plumbiacetat gekühlt. Letztere ließen sich durch Schlemmen mit kaltem Eisessig vom Bleisuperoxyd trennen, worauf sie durch Absaugen, Pressen zwischen Filterpapier von anhaftendem Eisessig befreit und im Exsikkator getrocknet wurden.

Sodann wurde 1 g Plumbiacetat in kalter Flußsäure gelöst und mit einer Lösung von 1·5 g Caesiumcarbonat in Flußsäure versetzt. Nach einigen Tagen trat Krystallisation ein.

Die Krystalle wurden nach dem Absaugen und Waschen mit Eisessig und Trocknen zwischen Filtrierpapier im Exsikkator aufbewahrt. An der feuchten Luft erleiden sie nach wenigen Minuten eine oberflächliche Zersetzung, wobei sie sich bräunen. Beim Aufbewahren in Glasgefäßen wurden letztere angeätzt.

Zur Analyse wurde eine Probe mit Schwefelsäure abgeraucht, mit Ammoncarbonat bis zur Gewichtskonstanz geglüht und die Summe aus Bleisulfat und Caesiumsulfat durch Wägung bestimmt. Hierauf wurde die Trennung vorgenommen und beide Sulfate für sich gewogen.

0·2964 g Substanz ergaben derart 0·3360 g $\text{PbSO}_4 + \text{Cs}_2\text{SO}_4$, 0·1534 g PbSO_4 und 0·1828 g Cs_2SO_4 . Hieraus folgt:

	Gefunden	Berechnet für Cs_2PbF_6
$(\text{PbSO}_4 + \text{Cs}_2\text{SO}_4)$	113·3 0/10	113·3 0/10
Pb	35·35	35·30
Cs	45·26	45·27

Rubidiumplumbifluorid (Rubidiumhexafluoroplumbat).

Darstellung und Analyse geschah in analoger Weise wie beim Caesiumsalz.

0·4340 g Substanz ergaben bei der Analyse 0·5032 g des Sulfatgemisches,
0·2718 g PbSO_4 und 0·2334 g Rb_2SO_4 .

Hieraus folgt:

	Gefunden	berechnet für Rb_2PbF_6
$(\text{PbSO}_4 + \text{Rb}_2\text{SO}_4)$	115·9 0/10	115·8 0/10
Pb.....	42·78	42·10
Rb.....	34·42	34·73

Caesiumgermaniumfluorid (Caesiumhexafluorogermaneat).

Als Ausgangsmaterial diente regulinisches Germanium, das vorerst in GeO_2 überzuführen war. Versuche, die Überführung durch Erhitzung des gepulverten Metalls im Sauerstoffstrom oder durch Behandlung mit Salpetersäure zu bewerkstelligen, schlugen fehl. Das Metall wurde auf diese Weise nur an der Oberfläche verändert. Diese große Widerstandsfähigkeit des Metalles steht im Einklang mit den bezüglichen Beobachtungen von Cl. Winkler.

Erst die Versuche, das Germanium auf dem Umweg über das Sulfid in das Oxyd überzuführen, führten zum Ziele. Das zerkleinerte Metall wurde mit Schwefel vermischt in ein Verbrennungsrohr gebracht und im Kohlendioxydstrom erwärmt. An einer Stelle eingeleitet, schreitet die Reaktion durch die ganze Masse unter Erglühen weiter. Das Reaktionsprodukt wurde sodann auf einen Porzellantiegeldeckel gebracht und der noch vorhandene Schwefel durch Glühen entfernt, worauf der Rückstand mit Salpetersäure benetzt, getrocknet und verglüht wurde. Das erhaltene grauweiße Pulver ließ beim Drücken oder Reiben mit einem Glasstab ein deutliches Knirschen vernehmen. In 20prozentiger Flußsäure löste es sich bis auf einen geringen Rückstand, welcher durch Filtration entfernt wurde, leicht und unter leisem Zischen auf. Diese Lösung wurde sodann mit der Lösung des Caesiumfluorids versetzt, wobei sie zunächst klar blieb, beim Kratzen der Tiegelwände

mit einem Platinstab aber einen schweren, krystallinen Niederschlag ausfallen ließ.

Nach mehrtägigem Stehen wurde der Niederschlag über einem Filter mit Platinkonus filtriert, zunächst mit einigen Tropfen eiskaltem Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Im Hinblick auf die geringen Materialmengen haben wir die Analyse auf die Bestimmung der Summe $\text{GeO}_2 + \text{Cs}_2\text{SO}_4$ beschränkt. Die Analysenprobe wurde im Platintiegel mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft, verraucht und mit Ammoncarbonat bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

0·1057 g Substanz ergaben derart 0·1084 g $\text{GeO}_2 + \text{Cs}_2\text{SO}_4$ oder 102·6%, gegen 103·1% berechnet für Cs_2GeF_6 .

Rubidiumgermaniumfluorid (Rubidiumhexafluorogermaneat).

Die Darstellung erfolgte analog der des Caesiumsalzes. Beim Zusammengießen der beiden Komponenten des Doppelsalzes entstand sofort die Fällung.

0·0576 g Substanz ergaben 0·0596 g $\text{GeO}_2 + \text{Rb}_2\text{SO}_4$ oder 103·5%, gegen 103·9% berechnet für Rb_2GeF_6 .

Beide Salze der Germaniumfluorwasserstoffsäure sind in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren schwer, leichter in der Wärme löslich.

Herr Prof. Dr. R. Scharizer hatte die große Freundlichkeit, die Salze kristallographisch zu untersuchen. Von ihm rühren folgende Angaben:

Caesiumstannifluorid. Hexagonale Krystalle, die nur Kombinationen des Prismas $\{10\bar{1}0\}$ und der Basis $\{0001\}$ sind. Optisch einachsigt negativ. Tafelförmig nach $\{0001\}$. Genaue Winkelmessungen waren wegen der schlechten Ausbildung der Krystalle unmöglich.

Rubidiumstannifluorid. Hexagonale Tafeln, Kombination $\{10\bar{1}0\}\{0001\}$ ohne anderweitige Flächenandeutungen. Optisch einachsigt negativ. Auch hier erlaubte die schlechte Ausbildung der Krystalle keine genauen Winkelmessungen.

Caesiumplumbifluorid. Rhomboedrisch. $a:c = 0.7855$, berechnet aus $\{20\bar{2}1\}:\{01\bar{1}0\} = 64^\circ 2'$. Hexagonale, optisch negative Tafeln.

Rubidiumplumbifluorid. Rhomboedrisch, optisch einachsiger negativ. $a:c = 0.7884$, berechnet aus $\{10\bar{1}0\}:\{10\bar{1}1\} = 48^\circ 3'$.

Caesiumgermaniumfluorid. Kleine, isotrope Krystalle. Kombination von $\{100\}$ und $\{111\}$.

Die Krystalle haben mit Ausnahme von Cs_2GeF_6 alle die Tracht einer tafelförmig entwickelten sechsseitigen Säule.