

Über die Hydrate der Selensäure

von

R. Kremann und F. Hofmeier.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Von Hydraten der Selensäure ist bisher nur ein Hydrat der Selensäure der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vom Schmelzpunkt 25° von Cameron und Macallan¹ beschrieben worden. In Analogie mit Hydraten der Schwefelsäure H_2SO_4 , von denen solche mit 1, 2 und 4 Wasser bekannt sind,² war zu erwarten, daß auch die Selensäure wasserreichere Hydrate liefern würde. Um diese Vermutung zu prüfen, haben wir ein vollständiges Schmelzdiagramm aller möglichen Wasser-Selensäuremischungen aufgenommen.

Zu den Versuchen wurden Selensäuren von verschiedenem Prozentgehalt verwendet, zu denen entweder Wasser in kleinen Portionen oder von welchen zu Wasser kleine Partien zugesetzt wurden. Nach jedesmaligem Zusatz wurde der Erstarrungs-, beziehungsweise Schmelzpunkt bestimmt. Die Temperaturablesung erfolgte mit Thermoelement und Spiegelgalvanometer. Die Eichung des letzteren erfolgte durch erstarrendes Quecksilber (Erstarrungspunkt $39 \cdot 5$). Dem Erstarrungspunkt des Quecksilbers entsprach ein Ausschlag bis zum Teilstrich $59 \cdot 0$, wenn die Nulleinstellung beim Teilstrich $50 \cdot 0$ erfolgte. Als Kältebad diente siedende Kohlensäure, in vereinzelt Fällen auch flüssige Luft.

¹ Chem. News, 59, 232.

² Pfaundler und Schwarz, Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. 71, Sitzung vom 18. Februar 1875; Knietsch, Chem. Ber. 34, 4069 (1901).

Die folgenden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 1.

Zugabe von Wasser zu einer Selensäure von 94·9%.

Menge der Selensäure: $12·866\text{ g} = 12·209\text{ g H}_2\text{SO}_4 + 0·657\text{ g H}_2\text{O}$.

Zugabe von Wasser in Gramm	Gewichtsprozent Selensäure	Galvanometerauschlag	Schmelzpunkt in Celsiusgraden
0·000	94·9	40·8	40·2
0·300	92·7	46·0	26·3
0·600	90·7	45·0	21·9
0·900	88·7	44·1	25·8
1·200	86·8	44·3	24·9
1·500	84·9	45·2	21·0
1·800	83·2	47·0	13·1
2·100	81·5	49·2	3·5
2·400	79·9	51·6	-7·0
2·700	78·4	55·6	-24·5

Der Erstarrungspunkt einer durch Titration bei 99·9% liegenden Selensäure lag bei einem Galvanometerausschlag von 36·4 Teilstrichen = +59·9°.

Tabelle 2.

Zugabe von Selensäure vom Prozentgehalt 67·48 zu Wasser.

Menge Wasser: 10·000 g.

Zugabe von 67·48prozentiger Selensäure	Gewichtsprozent Selensäure	Galvanometerauschlag	Schmelzpunkt in Celsiusgraden
0·000	0·0	50·0	0·0
0·818	5·1	50·3	-1·3
1·413	8·3	50·7	-3·1
1·867	10·6	50·9	-3·9
3·270	16·6	51·6	-7·0
3·936	19·0	51·9	-8·3
4·601	21·0	52·4	-10·5
5·369	23·9	52·8	-12·2
6·202	25·8	53·5	-15·3
8·056	30·1	54·1	-21·4
9·617	33·0	55·3	-23·2
10·291	34·0	55·7	-24·9
11·277	35·7	56·5	-28·3

Tabelle 3.

Zugabe von Wasser zu einer Selensäure vom Prozentgehalt 67·48.

Menge der Selensäure: 12·779 g = 8·622 g H₂SO₄ + 4·157 g H₂O.

Zugabe von Wasser in Gramm	Gewichtsprozent Selensäure	Galvanometerausschlag	Schmelztemperatur in Celsiusgraden
0·000	67·5	—	Es konnte in diesen Konzentrationsintervallen auch beim Abkühlen in flüssiger Luft keine Krystallisation erzielt werden.
0·863	63·2	—	
2·245	57·4	—	
3·006	54·6	—	
4·222	50·7	—	
5·569	46·9	—	
7·740	42·0	61·0	—48·2
9·791	38·9	58·5	—37·2
11·179	35·9	57·1	—31·1
12·686	33·8	56·0	—26·2
14·208	31·9	55·3	—23·3

Tabelle 4.

Zugabe von Selensäure vom Prozentgehalt 67·48 zu Wasser.

Menge Wasser: 1·833 g.

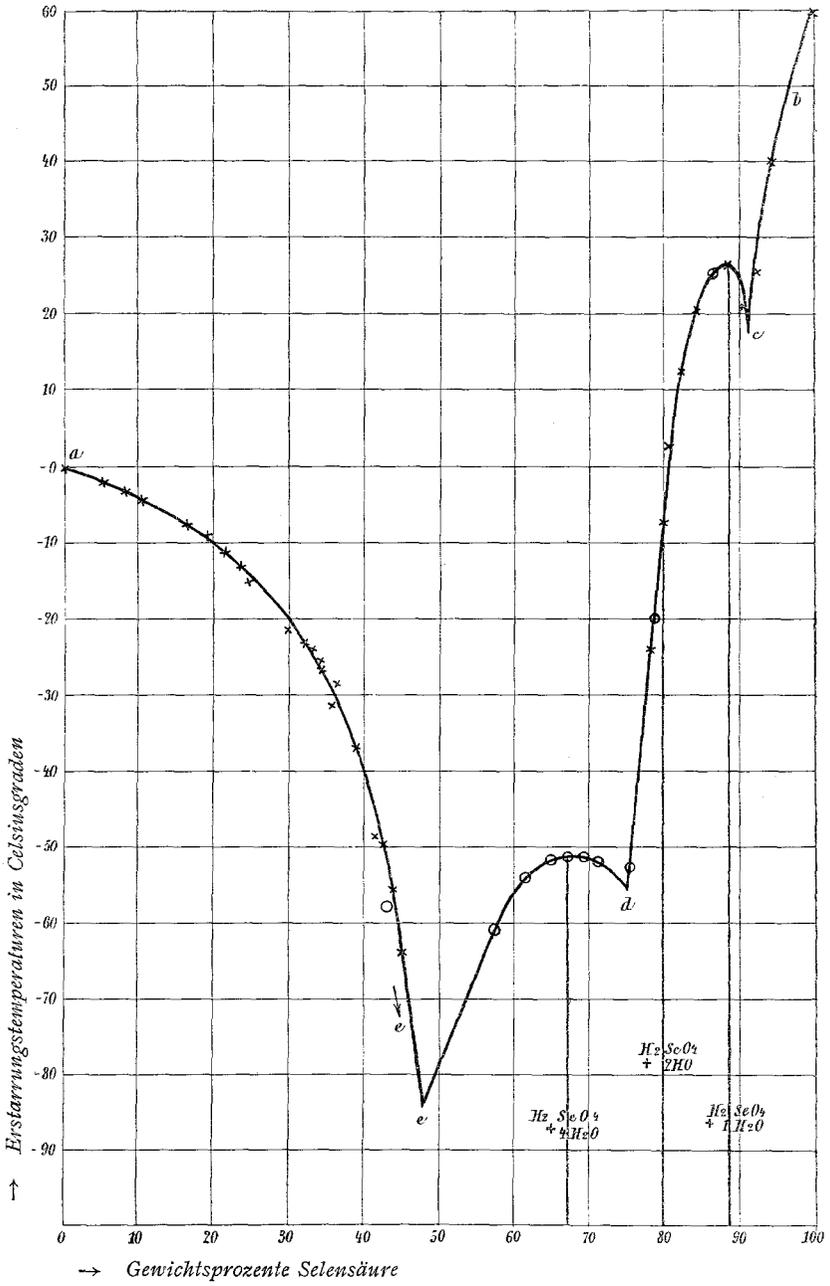
Zugabe von 67·48prozentiger Selensäure	Gewichtsprozent Selensäure	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt
3·084	42·3	61·2	—49·0
3·450	43·7	62·7	—55·6
3·983	45·2	64·5	—63·5

Die Bestimmung der Erstarrungspunkte gestaltete sich dadurch etwas schwieriger, weil die Neigung der Schmelzen zur Überkaltung eine außerordentlich große ist. Es wurde der Erstarrungspunkt jeder einzelnen Mischung daher öfter

bestimmt und schließlich immer in der Weise, daß die Auflösung der Schmelze so weit getrieben wurde, daß gerade noch einzelne Keime der festen Phase vorhanden waren.

Betrachten wir die in den Tabellen 1 bis 4 niedergelegten Versuchsergebnisse, die im nebenstehenden Diagramm mit x eingezeichnet sind, so bemerken wir folgendes: Setzen wir zu reinem Wasser allmählich Selensäure zu (Tabelle 2 und 4), so wird der Erstarrungspunkt allmählich erniedrigt. Längs der Kurve ae scheidet sich reines Wasser aus. Nachdem Selensäure bis zu einem Gehalt von $45 \cdot 2\%$ zugesetzt worden war, konnte nach weiterem Selensäurezusatz selbst beim Abkühlen in flüssiger Luft, auch beim Impfen mit Eiskristallen keine Krystallisation erhalten werden. Gehen wir andererseits von einer hochprozentigen Selensäure vom Gehalt $94 \cdot 9$ aus und geben Wasser zu, so wird der Erstarrungspunkt zunächst herabgesetzt, bis die dem Punkte c entsprechende Konzentration erreicht ist; längs bc scheidet sich reine Selensäure ab. Bei weiterem Wasserzusatz tritt wieder Steigen der Erstarrungspunkte ein, bis bei einer Zusammensetzung von 89% Selensäure ein Maximum erreicht wird. In diesem Punkte entspricht die Zusammensetzung der Lösung dem Hydrat von Cameron und Macallan $H_2SeO_4 \cdot H_2O$. Das Maximum liegt bei 26° und entspricht dem Schmelzpunkt des Hydrates $H_2SeO_4 \cdot H_2O$. Genannte Autoren geben 25° für den Schmelzpunkt dieses Hydrates an. Bei weiterem Zusatz von Wasser tritt wieder Erstarrungspunktsdepression ein. Als eine Lösung von $78 \cdot 4\%$ Selensäure vorlag, konnte bei weiterem Wasserzusatz keine Krystallisation mehr erreicht werden, auch nicht beim Impfen mit Krystallen des Hydrates $H_2SeO_4 \cdot H_2O$, welches ja längs des von c durch das Maximum verlaufenden Kurvenastes als feste Phase vorliegt. Es konnte, wie im besonderen aus den ersten Versuchen der Tabelle 3 hervorgeht, im Konzentrationsintervall von $78 \cdot 5$ bis $45 \cdot 2\%$ Selensäure keine Erstarrung erzielt werden, selbst beim Abkühlen in flüssiger Luft, weder durch Impfen von Krystallen des Hydrates $H_2SeO_4 \cdot H_2O$, noch durch Impfen von Eiskristallen.

Dieser Umstand deutete zweifelsohne auf die Existenz von anderen Hydraten hin.



Da dem bisher nicht zum Erstarren zu bringenden Konzentrationsintervall unter anderem ein Hydrat mit 4 Molekülen Wasser entspricht, lag es nahe, daß es ein Hydrat der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sein dürfte, welches in diesem Konzentrationsintervall als feste Phase vorliegt.

Da nun die Salze der Selensäure und der Schwefelsäure bekanntlich isomorph sind, vermuteten wir, daß auch das Hydrat der Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit dem vermutlich existierenden Selensäurehydrat H_2SeO_4 isomorph sein würde. Dann müßten Keime des ersteren in unterkühlten Schmelzen des Selensäurehydrates mit vier Wassern Krystallisation bewirken. Wir haben deshalb, ausgehend von einer 87·0prozentigen Selensäure, unter allmählichem Wasserzusatz von neuem die Versuche aufgenommen. Die folgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder.

Tabelle 5.

Zusatz von Wasser zu einer Selensäure vom Prozentgehalt 87·0.

Menge Selensäure: 7·87 g.

Zugabe von Wasser in Gramm	Gewichtsprozent Selensäure	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt	Art und Zusammensetzung der auslösend wirkenden Keime
0·00	87·0	44·3	+25	$\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
0·80	79·0	55·2	-20	»
1·30	74·7	62·4	-53·3	»
1·80	70·8	62·4	-53·3	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2·00	69·4	62·0	-52·6	»
2·30	67·3	61·8	-51·7	»
2·70	64·8	62·0	-52·6	»
3·20	61·8	62·6	-54·2	»
4·00	57·7	64·0	-61·0	»
8·00	43·1	63·0	-56·9	H_2O

Anfangs konnten wir durch Impfung mit Selensäurehydratkrystallen der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Krystallisation erhalten. Als eine Temperatur von -53.3° und eine Selensäure vom Prozentgehalt von 74.7% erreicht war, konnte nach weiterem Wasserzusatz durch Impfung mit obigem Hydrat mit einem Wasser keine Krystallisation mehr erhalten werden. Da die Zusammensetzung eines Hydrates mit zwei Wassern in diesem Punkte längst überholt war und in Konzentrationsintervallen, die diesem Hydrat entsprachen, sowohl stetiger Verlauf der Schmelzkurve zu beobachten war als auch überkühlte Schmelzen durch Keime des Hydrates mit einem Wasser zur Krystallisation gebracht werden konnten, ist die Existenz eines Hydrates mit zwei Wassern in Analogie mit dem Schwefelsäurehydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nicht anzunehmen.

Daß aber ein Hydrat der Selensäure mit $4\text{H}_2\text{O}$ existiert, beweisen die folgenden Versuche. Als nach erneutem Wasserzusatz eine Schmelze, die nur 70.8% Selensäure enthielt, nicht erstarren wollte, brachten wir Keime des analogen Schwefelsäurehydrates $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in die Schmelze. Sofort trat lebhafte Krystallisation ein und konnte unter der Vorsichtsmaßregel, daß wir stets etwas feste Keime im Versuchsgefäß zurückließen, stets auch nach weiterem Wasserzusatz wieder Krystallisation erhalten werden.

Hiebei stieg der Erstarrungspunkt bei weiterem Wasserzusatz anfänglich wieder, erreichte bei einer Zusammensetzung der Lösung, die der Zusammensetzung des Hydrates der Selensäure mit $4\text{H}_2\text{O}$, d. i. bei 66.8% Selensäure, ein Maximum, um dann wieder zu fallen bis zum eutektischen Punkt dieses Hydrates mit Wasser. Dann tritt wieder Steigen des Erstarrungspunktes ein, indem sich reines Eis ausscheidet. Der letzte Punkt der Tabelle 5 gehört diesem Aste *ae* des Schmelzdiagrammes an.

So ist nun das vollständige Schmelzdiagramm zwischen Wasser und Selensäure gegeben. Es führt zum Resultat, daß Selensäure mit Wasser zwei Hydrate liefert, eines mit einem, das andere mit 4 Molekülen Wasser, ersteres mit einem Schmelzpunkt von 26° , letzteres mit einem solchen von 51.7° .

Demgemäß haben wir es mit drei eutektischen Punkten zu tun:

1. zwischen H_2SeO_4 und $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ liegend, bei $91 \cdot 5\%$ Selensäure und $+19^\circ$,
2. zwischen $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ liegend, bei $74 \cdot 0\%$ Selensäure und -56° ,
3. zwischen $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_2O liegend, bei $43 \cdot 0\%$ Selensäure und -83° .

Die Lage und Zusammensetzung der eutektischen Punkte wurde extrapolatorisch ermittelt.

Als Nebenresultat ist der Nachweis zu erwähnen, daß das Hydrat der Selensäure $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dem der Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ isomorph ist; denn Keime des letzteren waren imstande, die überkühlte Schmelze des ersteren zur Krystallisation zu bringen.
