

Basische Alkalisulfate.

Von

F. Windmaisser und F. Stöckl.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Basische Alkalisulfate bzw. -selenate, also Salze, die mehr als 1 Äquivalent Alkali auf 1 Äquiv. H_2SO_4 oder H_2SeO_4 enthalten, scheinen bisher noch nicht dargestellt worden zu sein. Jedenfalls bezweifeln *Zintl* und *Morawitz*¹, die ihre eigenen Versuche zur Darstellung von Natrium-ortho-sulfaten und -selenaten anders deuten, die diesbezüglichen Angaben von *H. Feuchter*².

Aus der großen Stabilität der normalen Sulfate läßt sich folgern, daß der Versuch, die Koordinationszahl des Schwefels im Sulfatkomplex über die Zahl 4 hinaus zu erhöhen, voraussichtlich nur wenig beständige Verbindungen ergeben wird.

In den folgenden Arbeiten wird nun unter bestimmten Bedingungen die Bildung basischer Alkalisulfate von sehr geringer Beständigkeit aus den Komponenten Natriumsulfat und Natronlauge äußerst wahrscheinlich gemacht.

Um diese Bedingungen zu ermitteln, wurden verschieden konzentrierte Lösungen von Glaubersalz und Ätznatron bei verschiedenen Temperaturen zusammengebracht. Eine exakte Übersicht über das Verhalten dieser beiden Verbindungen in wäßriger Lösung erhält man durch Darstellung der *Löslichkeitsisothermen* des Systems Natriumsulfat—Natronlauge—Wasser.

Das System Na_2SO_4 — NaOH — H_2O .

Die 25°-Isotherme dieses Systems ist bereits von *D'Ans* und *Schreiner*³ untersucht worden. Hiernach treten bei dieser Temperatur Anzeichen

¹ *E. Zintl* und *N. Morawitz*, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 372, insbes. 377/78 (1938).

² *H. Feuchter*, Chemiker-Ztg. **38**, 273 (1914).

³ Z. anorg. allg. Chem. **67**, 437 (1910).

einer Komplexbildung nicht auf. Aber gerade von dem Kurventeil, innerhalb dessen eine Komplexbildung zu erwarten ist, sind nur drei Punkte angegeben, so daß eine neuerliche Bestimmung dieser Kurve notwendig erschien, die tatsächlich zu wesentlich anderen Werten führte.

Um zu ermitteln, ob ein Temperaturintervall gefunden werden kann, in welchem im System Na_2SO_4 — NaOH —Wasser ein basisches Salz als feste Phase auftritt, wurde dieses System bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Das wasserfreie Natriumsulfat zeigt keine Neigung zur Bildung eines basischen Salzes. Es genügt daher, die Isothermen bis zur Existenzgrenze des Glaubersalzes (32°) zu verfolgen. Die Isothermen wurden bei 0° , 10° , 18° , 25° und 30°C ausgeführt.

Zur Bestimmung der einzelnen Isothermenpunkte geht man bei der jeweiligen Versuchstemperatur von einer gesättigten Glaubersalzlösung aus und fügt steigende Mengen NaOH zu, bis man schließlich zu einer gesättigten NaOH -Lösung gelangt. — Die Versuchslösungen wurden in Jenaer Schliffeprouvetten bis zur Erreichung des Lösungsgleichgewichtes in einem auf $0,1^\circ \text{C}$ genau eingestellten Wasserthermostaten zirka 10 Stdn. lang geschüttelt. Nachher wurden die Lösung wie auch der Bodenkörper analysiert und der Gehalt an NaOH , Na_2SO_4 bzw. Kristallwasser festgestellt. Zur Probeentnahme diente eine Pipette, an deren Spitze als Filtervorrichtung ein kleiner, halbkugelliger Glasansatz mit angeschmolzenem Sinterplättchen angebracht war. — Zur Herstellung einer karbonatfreien Natronlauge wurde reinstes NaOH *e Natrio* in ausgekochtem dest. H_2O gelöst (100 g NaOH auf 90 g H_2O). Das ausgeschiedene Natriumkarbonat wird durch ein Porzellansinter abfiltriert. Die Natronlauge wurde immer frisch bereitet. — Die Analyse des Bodenkörpers ist notwendig, um sicherzustellen, ob sich eine neue Verbindung oder ein anderes Hydrat gebildet hat. Der Bodenkörper wurde

Tabelle 1. System Natriumsulfat—Natriumhydroxyd—Wasser.
Isotherme bei 0°C .

Nr.	Gewichts- prozent Na_2SO_4	Gewichts- prozent NaOH	Bodenkörper
1	4,40	—	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
2	3,30	1,20	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
3	1,80	5,13	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
4	1,50	8,52	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
5	1,60	13,93	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
6	1,72	15,72	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
7	3,40	20,90	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
8	4,22	21,71	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
9	4,68	22,04	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
10	4,89	22,12	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
11	4,11	22,51	Na_2SO_4
12	2,76	24,50	Na_2SO_4
13	0,67	30,56	Na_2SO_4
14	0,20	41,14	Na_2SO_4
15	0,20	48,30	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
16	—	49,07	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 2. System Natriumsulfat—Natriumhydroxyd—Wasser.
Isotherme bei 10° C.

Nr.	Gewichts- prozent Na ₂ SO ₄	Gewichts- prozent NaOH	Bodenkörper
1	8,38	—	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
2	7,28	1,00	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
3	6,00	2,44	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
4	5,37	3,50	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
5	4,49	6,09	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
6	4,01	9,10	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
7	3,96	11,78	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
8	4,34	14,40	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
9	5,32	16,81	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
10	6,93	18,10	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
11	7,59	18,22	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O + Na ₂ SO ₄
12	6,78	18,88	Na ₂ SO ₄
13	6,19	19,70	Na ₂ SO ₄
14	5,87	20,00	Na ₂ SO ₄
15	3,50	23,06	Na ₂ SO ₄
16	2,44	25,37	Na ₂ SO ₄
17	1,14	28,33	Na ₂ SO ₄
18	0,49	31,85	Na ₂ SO ₄
19	0,32	34,40	Na ₂ SO ₄
20	0,24	49,30	Na ₂ SO ₄ + NaOH · H ₂ O
21	—	51,50	NaOH · H ₂ O

Tabelle 3. System Natriumsulfat—Natriumhydroxyd—Wasser.
Isotherme bei 18° C.

Nr.	Gewichts- prozent Na ₂ SO ₄	Gewichts- prozent NaOH	Bodenkörper
1	14,04	—	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
2	11,91	2,23	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
3	10,58	3,56	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
4	10,22	4,48	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
5	9,50	6,43	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
6	9,24	7,66	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
7	9,00	8,57	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
8	9,00	9,17	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
9	9,50	11,67	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
10	11,60	13,97	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O + Na ₂ SO ₄
11	6,79	18,30	Na ₂ SO ₄
12	3,93	21,89	Na ₂ SO ₄
13	1,15	30,52	Na ₂ SO ₄
14	0,22	37,31	Na ₂ SO ₄
15	0,19	42,36	Na ₂ SO ₄
16	0,18	45,45	Na ₂ SO ₄
17	0,19	51,27	Na ₂ SO ₄ + NaOH · H ₂ O
18	—	51,43	NaOH · H ₂ O

Tabelle 4. System Natriumsulfat—Natriumhydroxyd—Wasser.
Isotherme bei 25° C.

Nr.	Gewichts- prozent Na ₂ SO ₄	Gewichts- prozent NaOH	Bodenkörper
1	21,48	—	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
2	20,42	1,00	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
3	18,61	3,68	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
4	17,86	5,83	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
5	17,86	7,79	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
6	18,49	8,60	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
7	18,61	8,92	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
8	18,69	8,90	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O + Na ₂ SO ₄
9	18,40	9,03	Na ₂ SO ₄
10	17,88	9,46	Na ₂ SO ₄
11	15,22	11,42	Na ₂ SO ₄
12	11,05	14,36	Na ₂ SO ₄
13	7,90	17,23	Na ₂ SO ₄
14	2,96	23,80	Na ₂ SO ₄
15	0,70	31,17	Na ₂ SO ₄
16	0,22	43,50	Na ₂ SO ₄
17	0,24	51,16	Na ₂ SO ₄ + NaOH · H ₂ O
18	—	51,95	NaOH · H ₂ O

Tabelle 5. System Natriumsulfat—Natriumhydroxyd—Wasser.
Isotherme bei 30° C.

Nr.	Gewichts- prozent Na ₂ SO ₄	Gewichts- prozent NaOH	Bodenkörper
1	29,41	—	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
2	28,52	1,40	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
3	28,37	1,57	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
4	28,17	2,27	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
5	28,21	2,50	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
6	28,25	2,92	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O + Na ₂ SO ₄
7	28,21	2,93	Na ₂ SO ₄
8	27,83	3,09	Na ₂ SO ₄
9	26,69	3,70	Na ₂ SO ₄
10	24,42	5,10	Na ₂ SO ₄
11	18,75	8,61	Na ₂ SO ₄
12	7,96	17,00	Na ₂ SO ₄
13	4,62	21,20	Na ₂ SO ₄
14	0,30	38,82	Na ₂ SO ₄
15	0,26	45,00	Na ₂ SO ₄ + NaOH · H ₂ O
16	—	53,52	NaOH · H ₂ O

Tabelle 6. Herabsetzung der Umwandlungstemperatur (U. T.) von
Glaubersalz durch NaOH.

Gewichtsprozent NaOH . . .	0	2,92	8,90	13,97	18,22	22,12
U. T. (° C)	32,4	30	25	18	10	0

zwischen Filterpapier sorgfältig abgepreßt und eine gewogene Menge bei 105° C getrocknet. In einer zweiten Probe wurde $\text{SO}_4^{=}$ mit BaCl_2 gefällt und etwa vorhandenes NaOH mit Salzsäure titriert. Es konnten nur sehr geringe Mengen NaOH festgestellt werden, die von anhaftender Lösung herrührten. —

Außer wasserfreiem Sulfat, Dekahydrat und $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnte keine andere feste Phase nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der sehr dicht gehäuften Analysen sind im Auszug in den Tabellen 1 bis 5 zusammengefaßt; die Isothermen sind in Abb. 1 graphisch dargestellt, wobei der rechte Ast von B ab nur schematisch wiedergegeben ist. Insgesamt besteht jede Isotherme aus drei Kurvenstücken. Die Punkte A sind die gesättigten Lösungen von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Das Teilstück A—B entspricht an Glaubersalz gesättigten Lösungen, die steigende Mengen NaOH enthalten. B ist der Umwandlungspunkt: Dekahydrat in wasserfreies Salz; hier enthält der Bodenkörper sowohl Dekahydrat als auch wasserfreies Salz, das System ist invariant. Beim Zufügen weiterer NaOH -Mengen verschwindet das Dekahydrat und es resultiert das Kurvenstück BC, der Existenzbereich von wasserfreiem Natriumsulfat. In C ist die Lösung an Na_2SO_4 und NaOH gesättigt. CD entspricht Lösungen mit $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper.

Aus den vorliegenden Kurven geht hervor, daß der Umwandlungspunkt: Glaubersalz wasserfreies Sulfat durch die Zugabe von NaOH ziemlich beträchtlich herabgesetzt wird, wie es Abb. 2 und Tabelle 6 veranschaulichen. —

Merkwürdig und auffallend jedoch ist die beträchtliche Löslichkeitserhöhung des $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ längs des Kurvenstückes AB. Seine Ausdehnung und die Löslichkeitserhöhung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ist

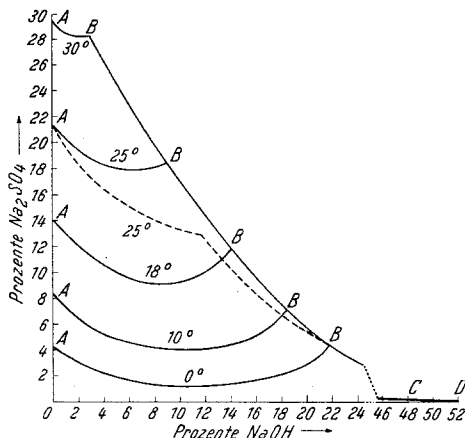


Abb. 1. Löslichkeitsisothermen von Na_2SO_4 in NaOH -Lösungen (--- Messungen von D'Ans-Schreiner bei 25°). Statt der nur wenig verschiedenen Äste rechts von B ist schematisch nur eine Linie gezogen. Der eingetragene Punkt C gilt für 0°; Zahlenwerte für alle Temperaturen enthalten die Tabellen 1—5.

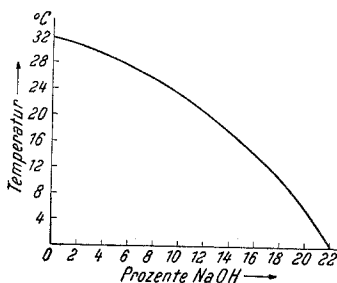


Abb. 2. Senkung der Umwandlungstemperatur: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4$ in NaOH -Lösungen.

um so größer, je niedriger die Temperatur ist. Während wir bei 25° — im Gegensatz zu *D'Ans* und *Schreiner*³ — noch eine Löslichkeitserhöhung finden, ist bei 30° eine solche nicht mehr festzustellen. —

Gibt man zu einer gesättigten Lösung von Glaubersalz steigende Mengen NaOH, so wäre nach dem Massenwirkungsgesetz eine dauernde Löslichkeitsabnahme des Dekahydrats zu erwarten, die von uns nur für den von *A* ausgehenden Anfangsteil der Kurve gefunden wurde. Die Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ fällt nur bis zu einem Minimum und steigt dann mit zunehmendem NaOH wieder an, ohne daß sich in diesem Kurventeil ein Knick feststellen läßt. Die Analyse des Bodenkörpers zeigt demgemäß, daß er nach wie vor reines $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ist.

Zur Erklärung der Löslichkeitserhöhung kann entweder angenommen werden, daß die mittlere Aktivität der Bestandteile des Bodenkörpers erniedrigt wird, etwa durch die elektrischen Felder der Ionen entsprechend der Theorie von *Debye* und *Hückel*; oder daß sich in Lösung Komplexverbindungen zwischen den Bestandteilen von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und NaOH bilden.

Zur Entscheidung zwischen den beiden Annahmen könnte man versuchen, ähnliche Systeme zum Vergleich heranzuziehen, und zwar:

a) Systeme, die zwar $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, aber eine andere leicht lösliche 1—1wertige Na-Verbindung enthalten, die nicht zur Komplexbildung neigt, z. B. NaClO_3 , NaClO_4 .

b) Systeme, die zwar NaOH, aber statt Glaubersalz ein anderes ähnlich gebautes Salz der 6. Gruppe enthalten, z. B. Na_2SeO_4 .

Wären — wie es bei erweiterter Gültigkeit der für *verdünnte* Ionenlösungen gültigen Theorie von *Debye* und *Hückel* sein könnte — auch noch in diesen konzentrierten Lösungen die Ionenaktivitätskoeffizienten praktisch nur von den Wertigkeiten der Ionen bestimmt, so sollten alle unter a und b genannten analogen Systeme ähnliche Löslichkeitsisothermen zeigen, wie die von uns für $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ —NaOH gefundenen. In diesem Falle wäre man berechtigt, den Verlauf unserer Löslichkeitsisothermen einfach als den für alle diese ähnlichen Salzpaare gemeinsamen Typus anzusehen. Hierzu ist aber zu sagen, daß in derart konzentrierten Ionenlösungen die mittleren Aktivitätskoeffizienten der Bodenkörper bestimmt schon sehr bedeutende individuelle Unterschiede aufweisen, die von den verschiedenen individuellen Eigenschaften *aller* anwesenden Ionen erheblich mitbestimmt sein werden. Außerdem ist bei Anwendung der Aktivitätstheorie auf die Löslichkeitserhöhung von Hydraten nicht zu vergessen, daß für den mittleren Aktivitätskoeffizienten eines solchen Bodenkörpers die Einzelkoeffizienten *aller* seiner Bestandteile, das heißt längs des Astes *AB* also die drei im Produkt:

$$f_{\text{Na}^+}^2 \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot (f_{\text{H}_2\text{O}})^{10}$$

enthaltenen Koeffizienten maßgebend sind. Nur für die ersten beiden Koeffizienten könnte aber eine elektrostatische Theorie überhaupt etwas aussagen. Der letzte Koeffizient ist an sich zwar aus dem Sättigungsdruck p über der Lösung zugänglich, da $a_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p/p_0$, worin p_0 der Dampfdruck des reinen Wassers, x sein Molenbruch in der Lösung ist. Der Vergleich mit anderen Salzen bzw. Bodenkörpern wird aber durch das letzte Glied noch wesentlich erschwert.

Angesichts dieser Verhältnisse soll in erster Linie die zweite Alternative einer Erklärung der Löslichkeitserhöhung diskutiert werden, zumal diese Annahme durch weitere Untersuchungen verhältnismäßig leicht geprüft bzw. gestützt werden kann.

Bei einer Bildung von Komplexverbindungen zwischen Glaubersalz und NaOH bzw. zwischen den Ionen $\text{SO}_4^{=}$ und OH^- ist die Löslichkeitserhöhung ohne weiteres erklärlich. Sie ist auch noch zu erwarten, wenn man den Schwefel durch ein möglichst ähnliches anderes Element der 6. Gruppe ersetzt, dagegen nicht mehr, wenn man statt OH^- ein anderes, nicht zur Komplexbildung neigendes Anion (ClO_3^- , ClO_4^-) nimmt. Es wird sich später zeigen daß diese Erwartungen sich auch bestätigen und die Annahme der Bildung einer komplexen Anlagerungsverbindung rechtfertigen.

Eine Stütze findet diese Annahme auch in den Arbeiten von *R. Funk*⁴, der aus den Hydraten des Na_2CrO_4 durch Einwirkung von NaOH ein basisches Salz der Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{CrO}_5 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ erhalten hat, das nur unter 50°C beständig ist. Die gleiche Verbindung wird erhalten durch Eintragen von festem CrO_3 in konzentrierte Natronlauge. *Mylius* und *Funk*⁵ haben dieses basische Chromat als Additionsverbindung von NaOH an $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ aufgefaßt. *Schreinemakers*⁶ hat die Reaktion zwischen CrO_3 , Na_2O und H_2O genauer studiert und die Isotherme bei 30°C beschrieben, wobei ebenfalls ein basisches Chromat, und zwar der Formel $\text{Na}_4\text{CrO}_5 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ gefunden wurde. Da die Koordinationszahl 5 sehr unwahrscheinlich ist, wird man diesem Salz vorläufig wohl zweckmäßiger die Formel $\text{Na}_4[\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ mit der Koordinationszahl 6 zuschreiben.

Nun sind Na_2SO_4 und Na_2CrO_4 nicht nur einander chemisch vielfach ähnlich, sondern sie sind auch *isomorph*. Einem komplexen basischen Natriumsulfat wird man daher vorläufig am ehesten die analoge Formel $\text{Na}_4[\text{SO}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ oder auch $\text{Na}_4[\text{SO}_4(\text{OH})_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ zuschreiben. Dafür, daß Schwefel(VI) in seinen Sauerstoffverbindungen neben der Koordinationszahl 4 auch noch die Zahl 6 haben kann, gibt auch die Existenz

⁴ *R. Funk*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3686 (1900).

⁵ *F. Mylius* und *R. Funk*, Wissensch. Abhandl. d. Phys. Techn. Reichsanst. III. 449 (1900).

⁶ *F. A. H. Schreinemakers*, Z. physik. Chem. **55**, 71 (1906).

eines Schwefelsäure-dihydrats $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ einen Hinweis; allerdings ist diese Verbindung sehr wenig beständig. Auch die von uns angenommene Verbindung $\text{Na}_4[\text{SO}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ist offenbar nur wenig beständig, denn bisher ist ihre Darstellung als Reinstoff in fester Form nicht gelungen. Sie wird auch nur unterhalb 30°C beständig sein können, da die 30° -Isotherme keine Löslichkeitserhöhung des Natriumsulfats mehr anzeigt. —

Um die Annahme der Existenz eines höher basischen Sulfatkomplexes weiter zu erhärten, wird in weiteren Arbeiten über den Vergleich mit den oben erwähnten ähnlichen Systemen sowie über den Versuch, die vermutete Verbindung in fester Form zu isolieren, berichtet werden.