

Basische Alkaliselenate.

Von

F. Windmaisser und F. Stöckl.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

Die Untersuchung des Systems Natriumsulfat-Natronlauge-Wasser¹ hat die interessante Feststellung ergeben, daß die Isothermen, besonders unterhalb 25° C einen unerwarteten Verlauf zeigen.

Entgegen dem Massenwirkungsgesetz nimmt nämlich die Löslichkeit von Glaubersalz mit zunehmender Konzentration der Natronlauge nur bis zu einem Minimum ab, um dann wieder beträchtlich zu steigen, ohne einen Knickpunkt in der Kurve, so daß also keine neue Phase aufgetreten sein kann.

Diese Löslichkeitserhöhung wurde von uns der Bildung von Anion-komplexen mit der vorläufigen Formel



zugeschrieben. Es wurde dabei l. c. S. 548 angeführt, daß man zur Stützung dieser Annahme versuchen müßte, ähnliche Systeme zum Vergleich heranzuziehen.

In der vorliegenden Arbeit werden nun solche ähnliche Systeme einer experimentellen Prüfung unterzogen, die in der a. a. O.¹, S. 548 angedeuteten Reihenfolge besprochen werden sollen.

a) Systeme, die zwar Glaubersalz, aber an Stelle von NaOH eine *andere leicht lösliche 1-1-wertige Natriumverbindung* enthalten, die nicht zur Komplex- und Mischkristallbildung neigt.

Die Auswahl unter solchen Natriumsalzen ist sehr klein; wir entschieden uns für *Natriumchlorat* und *Natriumperchlorat*.

¹ F. Windmaisser u. F. Stöckl, Mh. Chem. **81**, 543 (1950).

Tabelle 1. System Natriumsulfat-Natriumchlorat-Wasser.
Isotherme bei 18° C.

Nr.	Gew. % NaClO ₃	Gew. % Na ₂ SO ₄	Bodenkörper
1	—	14,04	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
2	9,49	9,91	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
3	14,77	8,04	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
4	20,96	6,79	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
5	25,31	6,14	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
6	29,97	5,67	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
7	34,80	5,50	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
8	40,00	5,54	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
9	39,90	5,57	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
10	42,71	5,56	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
11	43,14	5,68	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O + Na ₂ SO ₄
12	44,60	5,28	Na ₂ SO ₄ + NaClO ₃
13	44,09	5,71	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O metastabil
14	46,88	2,12	NaClO ₃
15	48,86	—	NaClO ₃

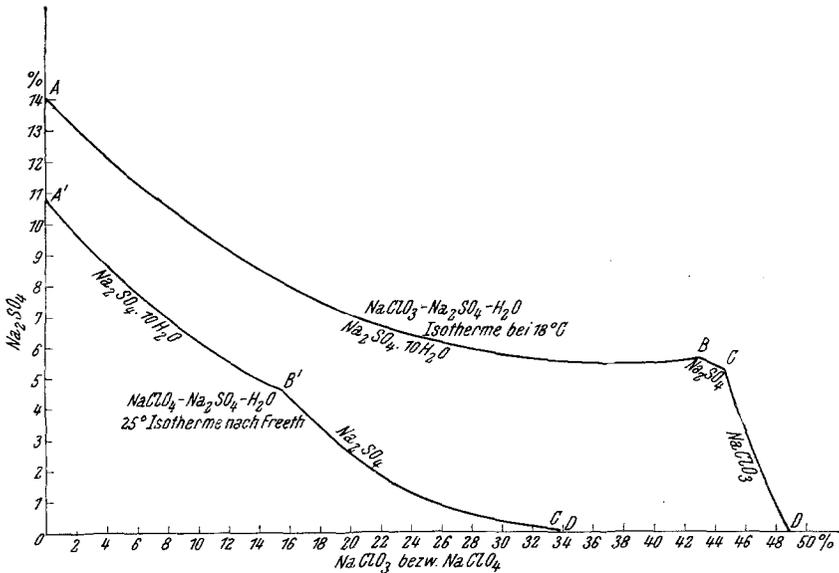


Abb. 1.

Das System Natriumchlorat-Natriumsulfat-Wasser.

Die Untersuchung dieses und der folgenden Systeme wurde in ähnlicher Weise wie beim System Na₂SO₄-NaOH-Wasser¹ durchgeführt.

Verschieden konzentrierte Lösungen der Komponenten wurden in Jenaer Schliffeprouvetten 24 Stdn. lang in einem auf ± 0,1° C geregelten Wasser-

thermostaten geschüttelt. Lösung und Bodenkörper wurden nach der Filtration getrennt analysiert: Sulfat durch Fällen mit Bariumchlorid; das Chlorat nach der Methode von *Ditz*. Diese beruht bekanntlich darauf, daß Chlorat aus einer sauren KBr-Lösung Brom freimacht, welches mit KJ umgesetzt und zuletzt mit Thiosulfat titriert wird. Außer $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 und NaClO_3 konnten keine Bodenkörper festgestellt werden.

Die Isotherme bei 18°C ist in Abb. 1 dargestellt.

Sie besteht aus drei Kurvenstücken. Die Lösungen längs *AB* enthalten steigende Mengen Natriumchlorat mit Glaubersalz als Bodenkörper. In Punkt *B* — dem Umwandlungspunkt des Dekahydrates in das wasserfreie Natriumsulfat — ist das System invariant; hier sind Dekahydrat und wasserfreies Sulfat koexistent. Längs *BC* sind die Lösungen an anhydriischem Sulfat gesättigt. In *C* ist die Lösung mit wasserfreiem Sulfat und Natriumchlorat im Gleichgewicht. Längs *CD* sind die Lösungen an Natriumchlorat gesättigt und enthalten rasch fallende Mengen Na-Sulfat.

Man bemerkt, daß der Abfall von *AB* mit steigenden Mengen NaClO_3 sich zwar bis zu horizontalem Verlauf verflacht, daß aber ein Wiederanstieg der Löslichkeit von Natriumsulfat hier *nicht* stattfindet, im Gegensatz zum System Natriumsulfat-Natronlauge-Wasser.

Noch ausgeprägter ist dieser Unterschied im System Natriumperchlorat-Natriumsulfat-Wasser, dessen von *Freeth*² untersuchte 25° -Isotherme ein kürzeres Stück *A'B'* mit durchwegs steilerem Abfall der Löslichkeit von Natriumsulfat zeigt (Abb. 1).

Der Vollständigkeit halber haben wir noch das System Natriumchlorat-Natronlauge-Wasser bei 18°C untersucht. Erwartungsgemäß zeigt die Isotherme den denkbar einfachsten Verlauf: es existiert nur ein einziger Tripelpunkt, bei welchem das System an Natriumchlorat und an Natriumhydroxyd gesättigt ist. Im Prinzip zeigt dieses System dasselbe Verhalten wie die beiden vorigen (Abb. 2); *AB* verflacht sich, ohne ein Minimum zu erreichen.

b) Systeme, die zwar Natronlauge, aber statt Glaubersalz ein *anderes* ähnlich gebautes Salz der sechsten Gruppe enthalten.

Natriumtellurat scheid von vornherein aus, da es wohldefinierte, auch in fester Form existierende, basische Tellurate bilden kann. Wir wählten *Natriumselenat*, von dem ein basisches Salz unseres Wissens bisher nicht beschrieben ist.

Das System Natriumselenat-Natronlauge-Wasser.

Wir ermittelten die Isothermen bei 18 und 25°C . Erwartungsgemäß sollten diese analog verlaufen wie die Isothermen des Systems Sulfat-

² *F. A. Freeth*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 475 (1924).

Lauge-Wasser; ja die Löslichkeitserhöhung von Natriumselenat sollte womöglich noch ausgeprägter sein, da von verwandten Elementen diejenigen von höherem Atomgewicht meist größere Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen besitzen.

Tabelle 2. System Natriumchlorat-Natriumhydroxyd-Wasser. Isotherme bei 18° C.

Nr.	Gew. % NaOH	Gew. % NaClO ₃	Bodenkörper
1	—	48,86	NaClO ₃
2	6,55	37,86	NaClO ₃
3	15,25	25,10	NaClO ₃
4	19,93	19,45	NaClO ₃
5	33,34	7,90	NaClO ₃
6	41,58	3,98	NaClO ₃
7	44,56	3,65	NaClO ₃
8	46,90	3,56	NaClO ₃
9	48,73	3,46	NaClO ₃ + NaOH · H ₂ O
10	51,43	—	NaOH · H ₂ O

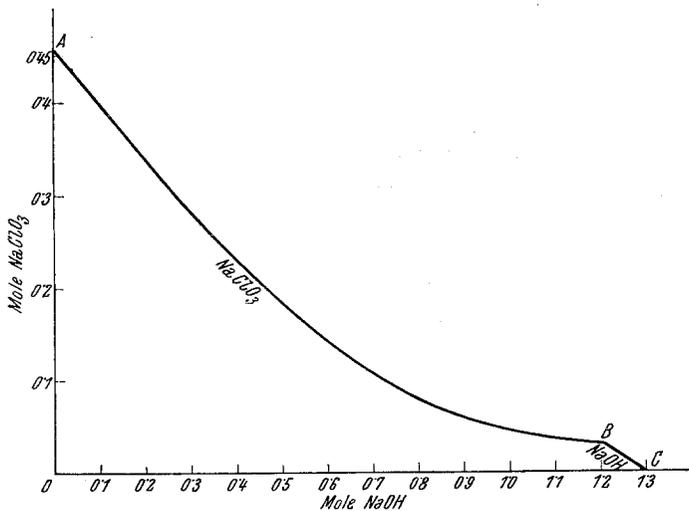


Abb. 2.

Die Komponenten Natriumselenat und Natronlauge wurden von uns in reiner Form selbst hergestellt. Die reinste, karbonatfreie Lauge bereiteten wir, wie schon früher beschrieben¹; das Selenat nach der Methode von Müller³.

Käufliches, technisches Natriumselenit Na₂SeO₃ wird umkristallisiert und dann elektrolytisch zum Selenat oxydiert. Hierzu taucht man in

³ E. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4262 (1903).

die neutrale 10%ige Lösung des Selenits ein Platinblech als Anode und zu beiden Seiten der Anode je einen Platindraht als Kathode. Elektrolysiert wird bei Zimmertemperatur mit einer anodischen Stromdichte von 0,016 Amp/qcm solange, bis kein Selenit mehr nachweisbar ist. Geprüft wurde mit einer angesäuerten Jodkalilösung, aus welcher Selenite Jod und Selen ausscheiden. Zu Beginn der Elektrolyse scheidet sich fein verteiltes Selen ab. Diese Reaktion ist aber bald beendet und das abgeschiedene Selen ballt sich zu einem leicht filtrierbaren Schlamm zusammen. Nach beendeter Elektrolyse wird filtriert, eingedampft und das erhaltene Natriumselenat umkristallisiert.

Natriumselenat tritt ebenso wie das Sulfat stabil in zwei Formen, wasserfrei und mit 10 Molekülen Wasser auf. Der Umwandlungspunkt liegt bei 31,8° C⁴. Um das Dekahydrat zu erhalten, engt man daher die Lösungen im Vak. unterhalb 31,8° C ein. Lösungen von Natriumselenat zeigen starke Neigung zur Übersättigung. Es war daher meist Impfen mit einem Selenatkriställchen nötig. Das schließlich erhaltene Salz ergab bei der Analyse einen Gehalt von mindestens 99% Natriumselenat-Dekahydrat.

Die analytische Bestimmung des Selenats erfolgte nach der Vorschrift

Tabelle 3. System Natriumselenat-Natriumhydroxyd-Wasser.
Isotherme bei 18° C.

Nr.	Gew. % Na ₂ SeO ₄	Gew. % NaOH	Bodenkörper
1	28,04	—	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
2	27,71	0,41	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
3	25,93	2,20	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
4	24,12	4,50	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
5	23,32	6,41	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
6	23,12	7,19	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
7	23,08	7,83	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
8	23,20	8,81	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
9	23,91	9,66	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
10	25,10	10,43	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
11	25,92	10,70	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
12	27,47	11,04	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
13	27,80	11,06	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O + Na ₂ SeO ₄
14	27,76	11,10	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O + Na ₂ SeO ₄
15	27,80	11,21	Na ₂ SeO ₄
16	27,30	11,29	Na ₂ SeO ₄
17	26,41	11,80	Na ₂ SeO ₄
18	24,72	12,91	Na ₂ SeO ₄
19	18,58	16,80	Na ₂ SeO ₄
20	12,02	21,46	Na ₂ SeO ₄
21	6,60	26,13	Na ₂ SeO ₄
22	2,50	30,98	Na ₂ SeO ₄
23	0,88	36,13	Na ₂ SeO ₄
24	0,31	41,70	Na ₂ SeO ₄
25	0,20	51,20	Na ₂ SeO ₄ + NaOH · H ₂ O
26	—	51,43	NaOH · H ₂ O

⁴ J. Meyer und W. Aulich, Z. anorg. allg. Chem. 172, 327 (1928).

von *Jannasch* und *Müller*⁵ durch Reduktion in salzsaurer Lösung mit Hydrazinsulfat und Auswägen des abgeschiedenen Selen. Statt der zum Ansäuern angegebenen Salzsäure wurde jedoch verd. Schwefelsäure benützt, da nach den Angaben von *Gutbier* und *Engeroff*⁶ aus den Selenosalzen mit Salzsäure in der Hitze geringe Mengen flüchtigen Selenchlorids entstehen können.

Der Kristallwassergehalt von Natriumselenat im Bodenkörper wurde durch Entwässern bei Zimmertemperatur im Vak. ermittelt, da sich beim Erwärmen das Selenat bereits bei 100° langsam unter Abscheidung von rotem Selen zersetzt.

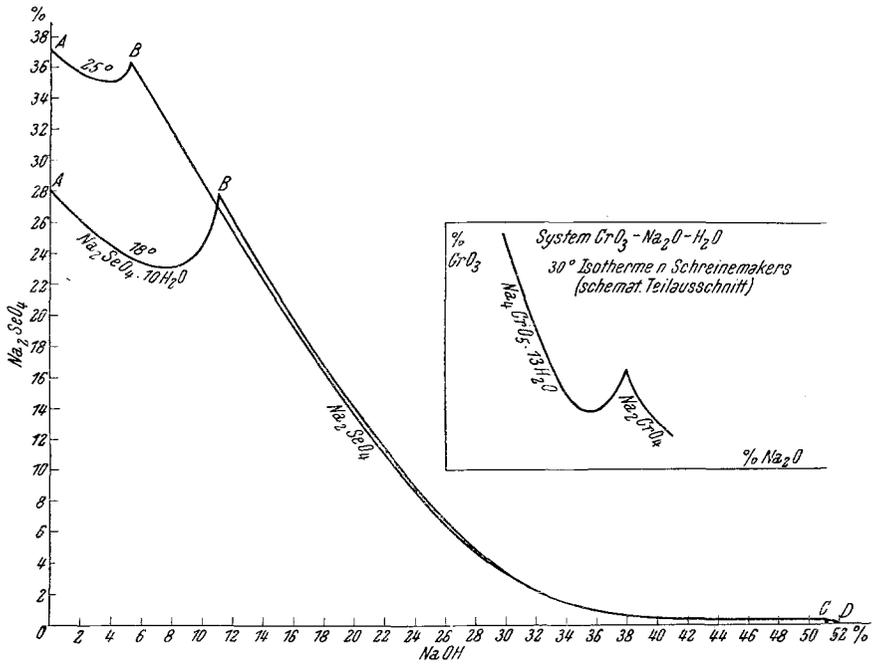


Abb. 3.

Die beiden Isothermen sind in Abb. 3 graphisch dargestellt. Sie bestehen wieder aus drei Teilstücken. Längs *AB* sind die Lösungen am Dekahydrat, längs *BC* am Anhydrid und längs *CD* an Natronlauge gesättigt. *B* und *C* sind die entsprechenden Tripelpunkte.

Die erwartete stärkere Löslichkeitserhöhung von Natriumselenat geht aus dem Verlauf des Kurvenstückes *AB* klar hervor, in völliger Analogie zum System Natriumsulfat-Natronlauge-Wasser.

Die Ergebnisse unserer experimentellen Untersuchungen lassen sich also wie folgt zusammenfassen:

⁵ *P. Jannasch* und *M. Müller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2388 (1898).

⁶ *A. Gutbier* und *F. Engeroff*, Z. analyt. Chem. **54**, 193 (1915).

1. Die beiden chemisch nahe verwandten Systeme Natriumsulfat-Natronlauge-Wasser und Natriumselenat-Natronlauge-Wasser weisen im Existenzgebiet des Dekahydrates eine beträchtliche Löslichkeitserhöhung des Sulfats bzw. Selenats auf.

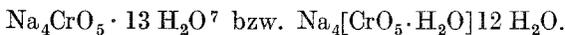
Tabelle 4. System Natriumselenat-Natriumsulfat-Wasser. Isotherme bei 25° C.

Nr.	Gew. % Na ₂ SeO ₄	Gew. % NaOH	Bodenkörper
1	37,11	—	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
2	36,70	0,45	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
3	36,48	0,71	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
4	35,80	1,78	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
5	35,39	2,65	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
6	35,15	3,44	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
7	35,11	3,87	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
8	35,10	4,01	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
9	35,10	4,30	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
10	35,25	4,60	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
11	35,85	5,30	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
12	36,58	5,40	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O
13	36,76	5,20	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O + Na ₂ SeO ₄
14	35,84	5,70	Na ₂ SeO ₄
15	35,53	5,89	Na ₂ SeO ₄
16	33,69	7,02	Na ₂ SeO ₄
17	31,70	8,21	Na ₂ SeO ₄
18	29,22	9,60	Na ₂ SeO ₄
19	25,58	12,00	Na ₂ SeO ₄
20	21,23	14,62	Na ₂ SeO ₄
21	11,20	21,62	Na ₂ SeO ₄
22	6,19	26,02	Na ₂ SeO ₄
23	2,09	31,90	Na ₂ SeO ₄
24	0,62	37,86	Na ₂ SeO ₄
25	0,27	51,10	Na ₂ SeO ₄ + NaOH · H ₂ O
26	—	52,49	NaOH · H ₂ O

2. Sonst ähnliche Systeme, aber nicht mit Lauge, sondern mit den Komponenten Chlorat bzw. Perchlorat zeigen *keine* Löslichkeitserhöhung. Zur weiteren Stützung der von uns angenommenen Bildung basischer Sulfate bzw. Selenate lassen sich noch folgende Tatsachen anführen:

1. Beim Tellur existiert die Orthotellursäure H₆TeO₆, von der sich gut kristallisierende, beständige Salze ableiten.

2. Das dem Glaubersalz und dem Natriumselenat chemisch verwandte und isomorphe Natriumchromat gibt nach *Funk* mit Natronlauge ein basisches Tetrachromat der Formel



⁷ *F. Mylius* und *R. Funk*, *Wiss. Abh. physik.-techn. Reichsanst.* **3**, 449 (1900).

Die zugehörige, bereits in Anm. 1, S. 549 erwähnte, von *Schreinemakers*⁸ bei 30° C ermittelte Isotherme zeigt in dem auf dieses basische Chromat bezüglichen Teil (Abb. 3) eine ähnliche Löslichkeitserhöhung, wie die von uns bestimmten Isothermen der Systeme Sulfat-(Selenat-)-Lauge-Wasser. Hiernach könnte die Komplexbildung in Lösung noch weitergehen, also eventuell bis zu Hexanatriumchromat $\text{Na}_6[\text{CrO}_6] \times \text{H}_2\text{O}$.

Die Existenz von „Hydraten“ der Schwefel- und der Selensäure wird man dagegen erst nach genauer Aufklärung der Struktur der kristallisierten Phasen, bzw. der Lösungen als Material zu unserer Frage diskutieren können; denn es kann sich hier mindestens teilweise auch um Hydroxoniumsalze handeln, sowie — besonders bei höheren Hydratstufen — um besondere Gittertypen, die nicht mit einer Erhöhung der Koordination des Zentralatoms verbunden sein müssen.

Schließlich kann noch darauf hingewiesen werden, daß die Reihenfolge zunehmender Stabilität der höheren Komplexe die gleiche ist wie diejenige, in der die Radien der sechsfach positiv geladenen Ionen der vier Elemente zunehmen. Wir entnehmen die Werte der bekannten Zusammenstellung von *Laves*⁹:

Ion.	S^{6+}	Se^{6+}	Cr^{6+}	Te^{6+}
Radius . . .	0,29	0,42	0,52	0,56

⁸ *F. A. H. Schreinemakers*, Z. physik. Chem. 55, 71 (1906).

⁹ *F. Laves* in *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1. Aufl., S. 183. Berlin. 1943.