

## Beiträge zur Kenntnis basischer Alkalisulfate und Selenate.

Von  
F. Windmaisser und F. Stöckl.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
in Wien.

(Eingelangt am 9. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

In den von uns bisher durchgeführten Untersuchungen über basische Alkalisulfate und Selenate<sup>1</sup> haben wir die Existenz basischer Salze vom Typus  $\text{Na}_4[\text{SO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]x \text{H}_2\text{O}$  in Lösung wahrscheinlich gemacht. Eine Reindarstellung der genannten Verbindungen in fester Form ist uns jedoch bisher nicht geglückt.

Wir versuchten, aus gesättigten Lösungen von Glaubersalz bzw. Na-Selenat in verschiedenen konz. Natronlauge bei verschiedenen Temperaturen das basische Salz zu isolieren. Die Lösungen wurden im evakuierten Exsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  isotherm eingedunstet oder im Exsikkator durch Überleiten von trockener Luft konzentriert und zur Kristallisation gebracht.

Zur Ausschaltung fremder Keimwirkung wurden sowohl die Lösungen als auch die durchgeleitete Luft sorgfältig filtriert.

Auch übersättigte, metastabile Lösungen gaben mit oder ohne Impfen mit  $\text{Na}_4\text{CrO}_5 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  stets negative Resultate.

Es muß also angenommen werden, daß die basischen Sulfate bzw. Selenate, falls sie existieren, unter den gegebenen Bedingungen nicht genügend beständig sind und nur in Lösung existieren.

Doch besteht die Möglichkeit, diese unbeständigen Salze in *isomorpher Mischung* mit einem analog gebauten Salz zu erhalten. So hat z. B. F. W. Richards<sup>2</sup> das an sich unbeständige Hydrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in isomorpher Mischung mit  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  erhalten. Nun ist bekanntlich Glaubersalz isomorph mit  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Das basische Chromat  $\text{Na}_4[\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] 12 \text{H}_2\text{O}$  ist in fester Form be-

<sup>1</sup> F. Windmaisser und F. Stöckl, Mh. Chem. 81, 543 (1950); 82, 287 (1951).

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 43, 1543 (1921).

kannt. Es ist daher wahrscheinlich, daß die dem basischen Na-Chromat analogen Verbindungen von S und Se mit diesem isomorph sind und vielleicht auch Mischkristalle bilden können; der Isomorphismus tritt ja bei komplizierter zusammengesetzten Verbindungen gelegentlich leichter in Erscheinung.

Es ist uns nun tatsächlich gelungen, innerhalb eines engen Intervalls Mischkristalle des basischen Na-Chromats mit den entsprechenden S- und Se-Verbindungen zu erhalten.

Das Tetranatriumchromat  $\text{Na}_4\text{CrO}_5 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  entsteht unter Bedingungen, wie sie aus dem Diagramm von *F. A. H. Schreinemakers*<sup>3</sup> ersichtlich sind. Das von uns hergestellte  $\text{Na}_4\text{CrO}_5 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  bildet große, schwefelgelbe Kristalle, die unterhalb  $40^\circ \text{C}$  aus Wasser umkristallisiert werden können. Der Schmp. beträgt zirka  $45^\circ$ ,  $d_{18} = 1,1782$ . Beim Entwässern gehen 12 Mole Wasser relativ leicht weg; das 13. ist merklich fester gebunden. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch; 2 Mole NaOH können direkt titriert werden. Die Analyse ergab 21,85%  $\text{CrO}_3$  und 27% NaOH — nach d. Th. 21,8% und 27,1% —, womit die Formel  $\text{Na}_4[\text{CrO}_5] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  bestätigt erscheint.

Wir fügten nun zu gesättigten Lösungen des Na-Tetrachromates Lösungen von Na-Sulfat bzw. Selenat und NaOH in Konzentrationen, wie sie aus dem Kurvenstück *AB* der von uns früher beschriebenen Isothermen ersichtlich sind. Die filtrierte Lösungen wurden in einem Exsikkator durch Überleiten eines filtrierten Luftstromes konzentriert, in anderen Fällen wurden die Lösungen gekühlt, um Kristallisation zu erzielen. Wegen der großen Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen wurden in allen Fällen Impfkriställchen von Na-Tetrachromat zugefügt.

Die abgeschiedenen Kristalle waren ziemlich groß, so daß zur *Analyse* ein einzelner Kristall genügte.

Vor der Analyse wurden die Kristalle mit kaltem Wasser sorgfältig abgespült und zwischen Filterpapier getrocknet.

Das Chrom wurde mit  $\text{HgNO}_3$  gefällt und als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gewogen; der Selengehalt wurde durch Reduktion mit Hydrazinsulfat,  $\text{SO}_4^{2-}$  durch Fällen mit  $\text{BaCl}_2$  und der mit Säure titrierbare Anteil an NaOH mit  $n/10 \text{H}_2\text{SO}_4$  und Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

Die Kristallwasserbestimmung erfolgte auf direktem Wege nach *Jannasch*, durch Erhitzen im Verbrennungsrohr unter Durchleiten von reiner, trockener Luft und Auffangen des Wassers in einem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr. Um entweichende Dämpfe von  $\text{SeO}_2$  zurückzuhalten, wurde ins Verbrennungsrohr am Ende eine kurze Schicht von ganz reinem, trockenem  $\text{PbO} + \text{PbO}_2$  gegeben.

Die *Gesamtmenge* an Na — der aus der  $\text{OH}^-$ -Bestimmung ermittelbare Teil ist oben erwähnt — wurde aus dem Cr- und S-, (Se)-Gehalt errechnet.

<sup>3</sup> Z. physik. Chem. 55, 71 (1906).

Bei einer Anzahl von Versuchen konnte durch die Analyse *Mischkristallbildung* mit Selenat festgestellt werden, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SeO <sub>3</sub>		% Na <sub>2</sub> O	% H <sub>2</sub> O
Versuch 1 . . . . .	20,8	1,44	26,9	49,5
Molverhältnis . . .	1		1,98	12,5
Versuch 2 . . . . .	20,0	2,2	26,47	49,8
Molverhältnis . . .	1		1,99	12,7
Versuch 3 . . . . .	18,99	4,2	27,03	50,0
Molverhältnis . . .	1		1,96	12,64
Versuch 4 . . . . .	20,0	6,3	25,5	46,0
Molverhältnis . . .	1		1,64	10,5

In den Versuchen 1 bis 3 erscheint ziemlich eindeutig ein Molverhältnis 1 : 2 : 13, also die Formel Na<sub>4</sub>[Cr(Se)O<sub>5</sub>] · 13 H<sub>2</sub>O.

Bei einer Steigerung des Se-Gehaltes über 5% (Versuch 4) scheint die Grenze der Mischkristallbildung überschritten. Die Komponenten Na-Selenat und Na-Chromat kristallisieren einzeln aus; der Bodenkörper besteht aus einem Gemenge der beiden Salze.

Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn statt Na-Selenat *Glaubersalz* verwendet wird:

	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>		% Na <sub>2</sub> O	% H <sub>2</sub> O
Versuch 5 . . . . .	21,2	0,36	26,73	50,0
Molverhältnis . . .	1		1,99	13,2
Versuch 6 . . . . .	21,3	0,44	26,85	nicht be-
Molverhältnis . . .	1		1,98	stimmt

Bei höherem SO<sub>3</sub>-Gehalt als 0,5% war Mischkristallbildung nicht mehr nachweisbar.

Abschließend läßt sich also feststellen, daß sowohl das vermutete basische Na-Selenat als auch das basische Sulfat mit Natriumtetrachromat, wenn auch nur in einem kleinen Intervall, Mischkristallbildung eingehen.

Unsere Annahme von der Existenz basischer Alkalisulfate bzw. Selenate vom Typ des Natriumtetrachromats erscheint dadurch weiter gestützt.