

Über die Löslichkeit von Na_2SeO_4 und das Verhalten von $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in organischen Lösungsmitteln

Von

M. Manewa und M. Stoitschewa

Aus der Abteilung für anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia-Darwenitza, Bulgarien

(Eingegangen am 24. April 1972)

The Solubility of Na_2SeO_4 and the Behaviour of $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in Organic Solvents

The solubility of Na_2SeO_4 in the organic solvents CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ and acetone at 20°, 30°, 40° and 50 °C has been determined, and the specific gravity of the solutions measured. The behaviour of $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in the same solvents was also studied. Dehydration to Na_2SeO_4 occurs in CH_3OH and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, whereas in $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ and acetone, dehydration is incomplete. The solubility of $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in these solvents and the specific gravity of the solutions have also been determined.

Untersucht wurde die Löslichkeit von Na_2SeO_4 in den organischen Lösungsmitteln CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ und Aceton bei 20°, 30°, 40°, 50 °C und die Dichte der so erhaltenen gesätt. Lösungen bestimmt. Das Verhalten von $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ zu diesen organischen Lösungsmitteln zeigte Entwässerung zu Na_2SeO_4 in CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, während bei $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ und Aceton der Entwässerungsprozeß nicht zu Ende geht. Es wurde auch die Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in obigen Lösungsmitteln sowie die Dichte der Lösungen bestimmt.

In älteren Untersuchungen¹⁻³ wurde das System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{—H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich zwischen 0 und 370 °C studiert und dabei nachgewiesen, daß die Löslichkeitskurve denselben Verlauf hat, wie die in ⁴ angegebene von Na_2SeO_4 . Es wurde auch die Übergangstemperatur (35 °C) von $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in Na_2SeO_4 bestimmt.

Es schien von Interesse, die Löslichkeitskurve von Na_2SeO_4 in organischen Lösungsmitteln sowie das Verhalten seines Dekahydrats zu den letzteren aufzuklären.

Experimenteller Teil

Bei der Durchführung der Experimente ging man von Na_2SeO_4 (p. a. *Merck*) aus, welches zweimal umkristallisiert und bei 150°C zum konstanten Gewicht getrocknet wurde. Seine Löslichkeit wurde bei 20, 30, 40 und 50°C in folgenden organischen Lösungsmitteln bestimmt: absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, absol. CH_3OH , Aceton und *n*-Propylalkohol (Reinheitsgrad p. a.).

Jede der untersuchten Proben wurde bei den genannten Temperaturen bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustands des Systems thermostatiert (durchschnittlich 10–12 Stdn.) und durch kolorimetrische Bestimmung⁵ die SeO_4^{2-} -Ionen in zwei aus der flüssigen Phase nach Ablauf einer bestimmten Zeit entnommenen Proben bestimmt. Der erhaltene Wert wurde auf Na_2SeO_4 umgerechnet; auch die Dichte der flüssigen Phase⁶ wurde bestimmt, während die Zusammensetzung der festen Phase analysiert wurde, um nachzuprüfen, ob sich zwischen dem Salz und den organischen Lösungsmitteln Solvate bei den entsprechenden Temperaturen bilden; das Ergebnis wurde auch durch Röntgenaufnahmen des festen Rückstands bestätigt. Das $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ wurde erhalten durch Kristallisation aus Na_2SeO_4 -Lösungen, die bei 33°C gesättigt waren, durch Abkühlung auf 10°C . Nach vorsichtigem Trocknen des erhaltenen Produktes zwischen Filterpapier (wegen dessen Neigung, leicht zu verwittern⁷) wurde sein Kristallwasser durch Glühen einer Probe bis zur Einstellung konstanten Gewichtes bei 140°C sowie nach dem Verfahren von *Karl Fischer*⁸ bestimmt. Von ihm wurde auch ein Röntgenogramm gemacht. Damit das Kristallhydrat keine Änderungen erfahre, wurde es in einem Exsikkator über seiner gesättigten Lösung⁹ bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Das Verhalten des $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in den verwendeten Lösungsmitteln wurde untersucht, indem eine 3 g des Kristallhydrats und 25 ml des Lösungsmittels enthaltende Probe unter ständigem Rühren innerhalb von 3 Stdn. bei vier unterschiedlichen Temperaturen temperiert wurde, wonach die Konzentration der SeO_4^{2-} -Ionen bzw. des Na_2SeO_4 in der flüssigen Phase und deren Dichte (pyknometrisch) bestimmt wurden. Die Zusammensetzung der festen Phase untersuchte man sowohl quantitativ als auch an deren Röntgenogramm.

Ergebnisse und Diskussion

Unsere Versuchsergebnisse über die Löslichkeit von Na_2SeO_4 in den organischen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Löslichkeit wurde in g Na_2SeO_4 pro

Tabelle 1

Temp., $^\circ\text{C}$	Löslichkeit des Na_2SeO_4 in organischen Lösungsmitteln (g/100 ml der Lösung)			
----------------------------	--	--	--	--

	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	<i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Aceton
20	0,0393	0,0241	0,0476	0,0018
30	0,0482	0,0260	0,0952	0,0019
40	0,0561	0,0392	0,1283	0,0031
50	0,0974	0,0438	0,1428	0,0074

100 ml der Lösung berechnet und stellt den mittleren Wert von drei quantitativen Bestimmungen dar.

Tab. 2 zeigt die Dichten ρ' ($\rho = \frac{\rho'}{1000}$) der gesätt. Lösungen von Na_2SeO_4 /organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen [ρ' (g/l), ρ (g/ml)].

Tabelle 2

Temp., °C	ρ' bei verschiedenen organischen Lösungsmitteln in g/l			
	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Aceton
20	816,55	808,99	816,96	794,93
30	816,75	809,41	817,58	794,94
40	816,94	809,57	817,93	794,99
50	817,52	810,40	818,56	795,85

Die Dichten der vier Ausgangslösungen wurden für $20 \pm 0,5$ ermittelt (Tab. 3).

Tabelle 3

Organisches Lösungsmittel	ρ' in g/l
CH_3OH	790,44
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	784,45
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	801,418
Aceton	794,43

Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß das Na_2SeO_4 eine verhältnismäßig geringe Löslichkeit in den organischen Lösungsmitteln aufweist und in Aceton praktisch unlöslich ist. Die Untersuchungen der festen Phase, die sich im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung befindet, lassen erkennen, daß Na_2SeO_4 unter den genannten Bedingungen mit den organischen Lösungsmitteln nicht reagiert, d. h. es ist keine Bildung von Solvaten zu beobachten.

Die Röntgenogramme der festen Phasen ließen die Existenz von Na_2SeO_4 bzw. dessen Gemisch mit $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ erkennen, die prozentuelle Zusammensetzung ist in Tab. 4 wiedergegeben.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß sich $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ unter den gewählten Bedingungen in CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vollständig zu Na_2SeO_4 entwässern läßt, während der Entwässerungsprozeß bei den beiden anderen organischen Lösungsmitteln nicht zu Ende verläuft. Dabei wird beim Aceton ein weit größerer Teil des Ausgangs- $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 4

Organisches Lösungsmittel	Na_2SeO_4 in der festen Phase, in %	Zusammensetzung der festen Phase
CH_3OH	99,89	Na_2SeO_4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,92	Na_2SeO_4
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	58,41	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Aceton	72,46	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

entwässert, während dies beim $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ in kleinerem Maße geschieht. In den Röntgenogrammen der mit Aceton und $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ als Entwässerungsmittel erhaltenen festen Phasen sind Linien sowohl von wasserfreiem Salz als auch von Dekahydrat zu beobachten.

Die erhaltenen Angaben über die Löslichkeit des $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in den genannten organischen Lösungsmitteln bei $20 \pm 0,5^\circ \text{C}$ sowie die Zusammensetzung der in Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung befindlichen festen Phasen sind in der Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Organisches Lösungsmittel	g Na_2SeO_4 in 100 ml Lösung	ρ' der Lösung	Zusammensetzung der festen Phase
CH_3OH	0,0492	816,86	Na_2SeO_4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,0382	809,91	Na_2SeO_4
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,0504	817,14	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Aceton	0,0069	815,32	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Literatur

- ¹ R. Frank, Ber. dt. chem. Ges. **33**, 3697 (1900).
- ² J. Meyer, Z. anorg. Chem. **172**, 327 (1928).
- ³ A. Smith und W. Mazl, Z. anorg. allgem. Chem. **135**, 63 (1928).
- ⁴ M. Brönsted, Z. physik. Chem. **82**, 632 (1914); A. Wuite, Z. physik. Chem. **86**, 364 (1914).
- ⁵ J. Lambert, P. Arthur und T. Moore, Anal. Chem. **23**, 1101 (1951).
- ⁶ M. Andrew und W. Lüzkanow, Laboratorna Phisika, S. 76, Sofia 1970 (bulgarisch).
- ⁷ A. Kosický, Z. Krist. **45**, 485 (1908).
- ⁸ K. Jahr und J. Fuchs, Z. anal. Chem. **176**, 269 (1960).
- ⁹ M. Diensis, Bull. Soc. Chim. France [5] **2**, 1906 (1935).