

Untersuchung der Phasengleichgewichte in den Systemen $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-CoSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-NiSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25.0°C

Todora Ojkova*, Dimitar Barkov und Anton Popov

Institut für Anorganische Chemie, Assen-Zlatarov-Universität, BG-8010 Burgas, Bulgarien

Zusammenfassung. Die Phasengleichgewichte in den Systemen $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-CoSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-NiSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25.0°C wurden untersucht. Dabei wurde die Entstehung zweier kongruent löslicher Doppelsalze ($\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) festgestellt, die mittels chemischer, thermogravimetrischer und röntgenographischer Methoden identifiziert wurden.

Investigation of the Phase Equilibria in the Systems $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-CoSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-NiSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 25.0°C

Summary. Phase equilibria in the systems $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-CoSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-NiSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 25.0°C were studied. Two congruently soluble double salts ($\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were found to be formed which were identified by chemical, thermogravimetric, and X-ray phase analysis.

Keywords. Selenates; Phase diagrams; Solubility isotherm; *Double salts*; Thermochemistry; X-Ray diffraction.

Einleitung

In den letzten Jahren ist ein steigendes Interesse an Dreistoffsystemen vom Typ $M_2\text{SeO}_4\text{-MSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ zu verzeichnen. Die Erforschung solcher Systeme wird unter anderem durch das Auftreten von Doppelsalzen motiviert.

Vojtišek und Mitarbeiter [1–6] haben die Kokristallisation von K_2SeO_4 bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ und den Selenaten zweiwertiger Metalle untersucht und die Bildung von Doppelsalzen des Typs $\text{K}_2M(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2M(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$) festgestellt. In eigenen früheren Arbeiten untersuchten wir Systeme vom Typ $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-MSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25.0°C [7–9]. Für $M = \text{Mn, Co, Cu, Zn}$ und Cd entstehen Doppelsalze der Art $\text{Na}_2M(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 4$), während mit Magnesium- oder Nickelselenat reine Salze kristallisieren. Von den Systemen, an denen Cäsiumselenat beteiligt ist, wurde bisher nur das

* Corresponding author

System $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ untersucht, in dem ein Doppelsalz der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auftritt [10].

In der vorliegenden Arbeit werden Phasengleichgewichte in den Systemen $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-CoSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-NiSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ untersucht, zu denen Angaben in der Literatur fehlen.

Ergebnisse und Diskussion

Die für die Gleichgewichtsverteilung der Bestandteile auf die flüssigen und festen Phasen bei 25.0°C erhaltenen Ergebnisse sind für das System $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-CoSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ in Tabelle 1 und Abb. 1, für das System $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-NiSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ in Tabelle 2 und Abb. 2 zusammengefaßt.

Aus den Abbildungen ist ersichtlich, daß in beiden Systemen breite Kristallisationsfelder kongruent löslicher Doppelsalze vom Typ $\text{Cs}_2\text{M}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auftreten. Das Kristallisationsfeld des Doppelsalzes $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ liegt im Konzentrationsbereich von 31.64 bis 1.79% CoSeO_4 und 14.56 bis 60.12% Cs_2SeO_4 in der flüssigen Phase, jenes des Doppelsalzes $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Konzentrationsbereich von 27.20 bis 1.09% NiSeO_4 und 15.14 bis 51.67% Cs_2SeO_4 in der flüssigen Phase (alle Angaben in % (w/w)).

Die derivatographische Analyse ergibt, daß das Doppelsalz $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sein Kristallwasser in zwei Stufen verliert. Von 90 bis 120°C werden zwei und von 120 bis 210°C die restlichen vier Moleküle Kristallwasser abgeschieden. Das Doppelsalz $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verliert sein Kristallwasser im Temperaturbereich von 90 bis 200°C .

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchung der erhaltenen Doppelsalze. Die Elementarzellen sind monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, und enthalten zwei Formeleinheiten. Die Gitterparameter für $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lauten $a = 969.03$, $b = 1292.61$, $c = 926.92$ pm; $\beta = 110.777^\circ$; $V = 1.0855 \times 10^9$ pm³, jene für $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $a = 966.70$, $b = 1292.10$, $c = 928.80$ pm; $\beta = 110.731^\circ$; $V = 1.0850 \times 10^9$ pm³.

Tabelle 1. Löslichkeitsisotherme des Systems $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-CoSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25.0°C

Flüssige Phase % (w/w)		Feste Phase % (w/w)		Zusammensetzung der festen Phase
Cs_2SeO_4	CoSeO_4	Cs_2SeO_4	CoSeO_4	
0.00	36.34	0.00	65.15	$\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
7.71	35.39	0.57	63.68	$\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
12.19	34.23	1.13	62.80	$\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
14.56	31.44	44.30	39.20	Eutektikum
18.27	26.73	44.83	27.94	$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
24.03	19.40	50.95	27.09	$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
31.46	12.09	56.11	26.83	$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
41.01	5.86	55.08	26.01	$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
42.69	4.92	58.95	23.40	$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
53.64	2.16	55.83	25.81	$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
60.12	1.79	57.06	24.17	$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

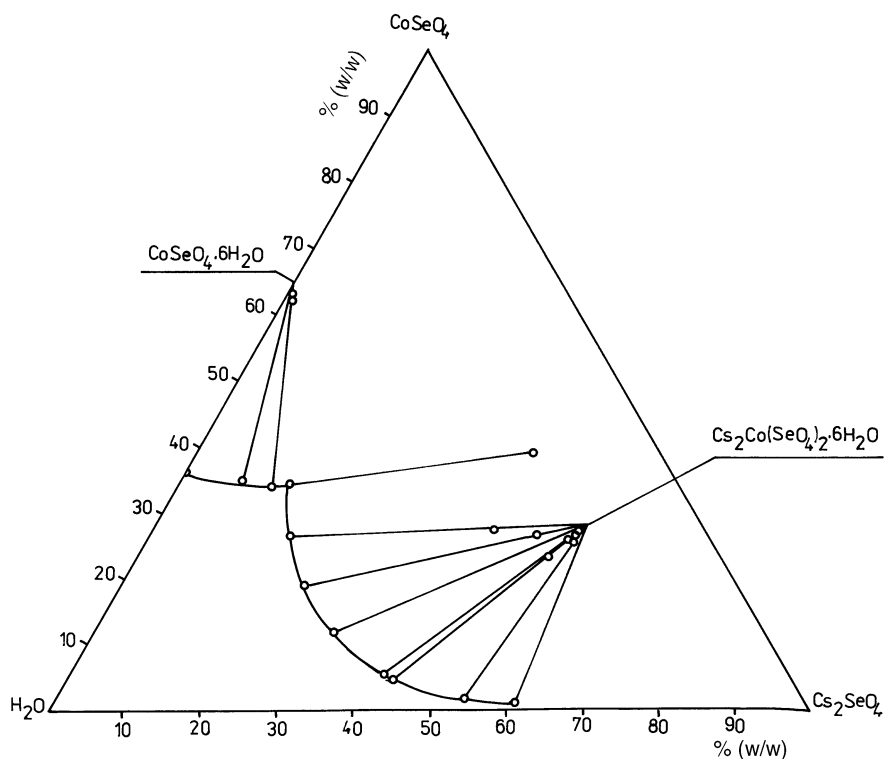


Abb. 1. Löslichkeitsisotherme des Systems $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-CoSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25.0°C

Tabelle 2. Löslichkeitsisotherme des Systems $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-NiSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25.0°C

Flüssige Phase % (w/w)		Feste Phase % (w/w)		Zusammensetzung der festen Phase
Cs_2SeO_4	NiSeO_4	Cs_2SeO_4	NiSeO_4	
0.00	28.02	0.00	65.74	$\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8.38	26.64	0.32	64.87	$\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
11.12	26.28	0.45	63.72	$\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15.14	27.20	38.71	47.59	Eutektikum
18.25	21.15	52.03	27.75	$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
24.79	11.39	55.31	27.86	$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
28.72	8.44	54.50	27.05	$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
31.52	5.89	52.12	25.02	$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
41.50	2.39	54.25	25.98	$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
51.67	1.09	56.16	25.35	$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die röntgenographisch berechnete Dichte beträgt für $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.1980 g/cm^3 und für $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.1982 g/cm^3 . Diese Werte stimmen gut mit den experimentell ermittelten pyknometrischen Dichten überein.

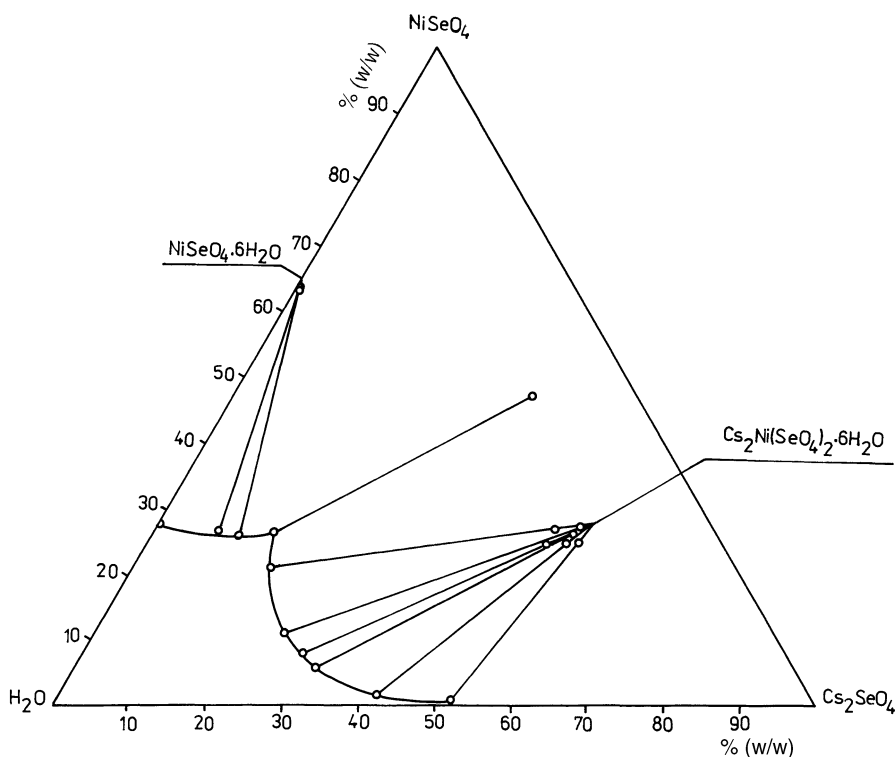


Abb. 2. Löslichkeitsisotherme des Systems $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-NiSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25.0°C

Experimentelles

Die Systeme wurden von gesättigten Kobaltselenat- bzw. Nickel-selenatlösungen bis zu fast gesättigten Cäsiumselenatlösungen nach der Methode der isothermen Übersättigungsverminderung von *Chlopin* [11] untersucht. Kobalt- und Nickelselenat wurden durch Neutralisation des jeweiligen basischen Carbonats mit Selensäure-lösung erhalten. Das Cäsiumselenat wurde auf ähnliche Weise durch Umsetzung von Cäsiumcarbonatlösung mit Selensäurelösung gewonnen. Nach dem Filtrieren kristallisierten aus den verdünnten Lösungen bei Zimmertemperatur die jeweiligen Selenate. Diese wurden aus destilliertem H_2O umkristallisiert und an der Luft getrocknet. Die bei der Synthese verwendeten Reagenzien waren analysenrein (Merck). Die im Gleichgewicht befindlichen flüssigen und festen Phasen wurden zur Bestimmung der Kobalt-, Nickel- und Selenationen chemisch analysiert. Die Konzentration der Co- bzw. Ni-Ionen wurde durch komplexometrische Rücktitration bei $\text{pH} = 5$ gegen Xylenorange ermittelt [12], jene der Selenationen komplexometrisch nach einer von uns entwickelten Methode [7]. Die Anzahl der Kristallwassermoleküle in den Doppelsalzen wurde physikalisch-chemisch nach der Methode von *Schreinemakers* [11] sowie thermogravimetrisch bestimmt.

Die in den untersuchten Systemen entstehenden neuen festen Phasen (Doppelsalze) wurden außerdem mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Dabei wurde ein Universärröntgendiffraktometer URD-6 (BRD) mit $\text{Cu } K_{\alpha, \text{av}}$ -Strahlung und Ni-Filter verwendet. Das Scanning erfolgte mit einer Geschwindigkeit von $1^\circ/\text{min}$ im Bereich von $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Die Beugungsintensitäten wurden mit dem LPG-Faktor korrigiert. Die Pulverdiffraktogramme wurden nach der *Ritveld*-Methode bis zu einem Analogiegrad (FOM) nicht unter 30 indiziert, parametrisiert und verfeinert.

Tabelle 3. Röntgendiffraktometrische Werte für $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$						$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					
d_{ber} pm	$d_{\text{exp.}}$ pm	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>III</i> ₀	d_{ber} pm	$d_{\text{exp.}}$ pm	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>III</i> ₀
741.91	740.00	1	1	0	21	740.77	741.79	1	1	0	6
447.40	448.02	2	1	-1	4	446.55	447.35	2	1	-1	5
427.51	428.00	2	1	0	30	426.69	426.78	2	1	0	42
389.71	390.04	2	0	-2	17	389.58	389.51	2	0	-2	29
370.96	370.86	2	2	0	3			1	3	0	
323.15	323.50	0	4	0	4	346.54	347.20	1	0	2	7
313.37	313.19	3	1	-1	26	323.03	323.42	0	4	0	100
310.00	309.78	2	2	1	12	312.65	313.10	3	1	-1	32
300.30	300.04	1	1	-3	7	309.83	309.90	2	2	1	15
288.28	288.48	2	1	-3	4	301.37	301.49	3	0	0	8
269.80	269.82	1	3	2	2	298.40	298.20	1	4	-1	10
258.45	258.28	3	3	-1	4	293.49	293.00	3	1	0	8
248.03	248.15	3	3	-2	13	288.54	288.58	2	1	-3	8
229.98	229.90	1	0	-4	14			2	3	-2	
		2	0	-4		288.35	288.05	3	2	-1	6
216.66	216.60	0	0	4	2	282.55	283.00	0	1	3	6
		2	2	-4		258.01	258.06	3	3	-1	10
213.68	213.60	0	1	4	3	251.28	251.00	1	3	-3	10
206.77	206.92	2	4	2	100	230.11	230.00	2	0	-4	6
196.39	196.50	3	5	0	13	220.36	220.10	3	4	0	4
186.42	186.40	2	5	2	14	215.61	215.62	0	4	3	11
185.48	185.56	4	4	0	13	207.16	207.04	1	5	2	19
179.97	180.00	1	5	3	13	202.96	202.82	2	3	-4	7
		0	4	4		192.80	192.77	0	5	3	5
173.84	173.92	3	2	-5	2			4	2	1	
163.45	163.45	4	3	2	1	171.73	171.66	2	1	4	6
161.58	161.57	0	8	0	6						
		6	0	-2							
158.48	158.44	1	7	-3	35						
157.93	157.88	4	3	-5	25						

Dank

Die vorliegenden Untersuchungen konnten dank der Finanzierung durch das Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Technologie der Republik Bulgarien, Projekt X634, realisiert werden.

Literatur

- [1] Vojtišek P, Ebert M (1985) Z Chem **25**: 414
- [2] Vojtišek P, Ebert M (1987) Z Chem **27**: 229
- [3] Vojtišek P, Ebert M (1987) Z Chem **27**: 345
- [4] Vojtišek P, Ebert M (1987) Z Chem **27**: 375

- [5] Vojtišek P, Ebert M (1989) Z Chem **29**: 220
- [6] Vojtišek P, Ebert M (1989) Z Chem **29**: 265
- [7] Ojkova T, Mihov D, Pavlova P (1991) Cryst Res Technol **26**: 1071
- [8] Ojkova T, Mihov D (1992) Cryst Res Technol **27**: 697
- [9] Ojkova T, Mihov D, Jankova R (1993) Monatsh Chem **124**: 349
- [10] Vojtišek P, Ebert M (1987) Z Chem **27**: 266
- [11] Balarew C, Karaivanova V, Ojkova T (1970) Comm Depart Chem Bulg Acad Sci **3**: 3637
- [12] Prshibil R (1980) Complexonometry. Sofia, Technica

Received October 14, 1999. Accepted (revised) February 1, 2000