

Dreistoffsysteme Wasser–Salz mit Lithiumselenat, Natriumselenat, Cobaltselenat und Magnesiumselenat bei 25 °C

T. Ojkova*, D. Michov, und R. Jankova

Institut für Anorganische Chemie, Technologische Universität „Assen Zlatarov“, BU-8010 Burgas, Bulgarien

The Triple System Water–Salt with Lithium Selenate, Sodium Selenate, Cobalt Selenate or Magnesium Selenate at 25 °C

Abstract. The phase interaction in the systems $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{--CoSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{--MgSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$, and $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{--CoSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ at 25 °C was studied. The systems $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{--CoSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{--MgSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ were found to be of the simple eutectic type. The pure salts $\text{Li}_2\text{SeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, and $\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were found to crystallize from these systems. The formation of a new phase, a double salt of composition $\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot\text{CoSeO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in the system $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{--CoSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ was established. The composition of the double salt obtained was identified by physico-chemical and derivatograph analysis. X-ray-phase analysis of the double salt was carried out.

Keywords. Selenate; Phase equilibrium; Solubility isotherm; Double salt; X-ray-phase analysis.

Bei der Untersuchung der Phasenwechselwirkung zwischen Alkaliselenaten und Selenaten zweiwertiger Metalle wurde die Bildung von Doppelsalzen festgestellt [1–4], wobei einige der Systeme dem einfachen eutektischen Typ angehören [5].

Aufgabe vorliegender Arbeit ist die Untersuchung der Phasengleichgewichte in den Systemen $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{--CoSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{--CoSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ und $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{--MgSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 25 °C, zu denen Angaben in der Literatur fehlen.

Die Gleichgewichtbestimmung in den Systemen erfolgte nach der in [6] beschriebenen Methode von Chlopin zur isothermen Übersättigungsverminderung. Als Reagenten wurden verwendet: Selsäure, von uns nach [7] gewonnen, und die aus den jeweiligen Metallcarbonaten sowie Selsäure erhaltenen Salze $\text{Li}_2\text{SeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die Analyse der im Gleichgewicht befindlichen flüssigen und festen Phasen erfolgte durch Messung der Konzentration der Cobalt bzw. Magnesium- und Selenationen. Die Bestimmung der Cobaltionen erfolgte durch komplexometrische Rücktitration bei $\text{pH} = 5$, als Indikator diente xylenorange [8]. Die Magnesiumionen wurden durch komplexometrische Direkttitration bei $\text{pH} = 9$ mit dem Indikator Eriochromschwarz T bestimmt [8]. Die Konzentration der SeO_4^{2-} -Ionen wurde nach folgender von uns entwickelter Methode bestimmt: Zu 10 ml Probe mit einem Gehalt von 0.10 bis 0.15 g SeO_4^{2-}

Tabelle 1. Löslichkeitsisotherme des Systems $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{--CoSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 25 °C

No.	Flüssige Phase		Nasse feste Phase		Zusammensetzung der festen Phase
	Massen-%		Massen-%		
	Na ₂ SeO ₄	CoSeO ₄	Na ₂ SeO ₄	CoSeO ₄	
1	—	36.71	—	—	CoSeO ₄ ·6H ₂ O
2	3.31	34.39	0.28	62.24	CoSeO ₄ ·6H ₂ O
3	5.50	33.02	0.78	58.74	CoSeO ₄ ·6H ₂ O
4	7.77	31.88	28.76	43.49	CoSeO ₄ ·6H ₂ O + Na ₂ SeO ₄ ·CoSeO ₄ ·4H ₂ O
5	9.09	28.75	35.06	42.12	Na ₂ SeO ₄ ·CoSeO ₄ ·4H ₂ O
6	8.84	27.78	34.48	40.56	Na ₂ SeO ₄ ·CoSeO ₄ ·4H ₂ O
7	13.38	17.85	35.32	40.78	Na ₂ SeO ₄ ·CoSeO ₄ ·4H ₂ O
8	15.64	14.45	32.32	36.17	Na ₂ SeO ₄ ·CoSeO ₄ ·4H ₂ O
9	17.73	11.96	32.21	35.68	Na ₂ SeO ₄ ·CoSeO ₄ ·4H ₂ O
10	19.96	10.10	34.92	36.68	Na ₂ SeO ₄ ·CoSeO ₄ ·4H ₂ O
11	23.33	7.90	35.39	37.36	Na ₂ SeO ₄ ·CoSeO ₄ ·4H ₂ O
12	24.23	6.26	35.30	31.61	Na ₂ SeO ₄ ·CoSeO ₄ ·4H ₂ O
13	32.53	1.70	38.91	84.12	Na ₂ SeO ₄ ·CoSeO ₄ ·4H ₂ O
14	35.45	1.58	45.51	27.02	Na ₂ SeO ₄ ·CoSeO ₄ ·4H ₂ O + Na ₂ SeO ₄ ·10H ₂ O
15	36.40	—	—	—	Na ₂ SeO ₄ ·10H ₂ O

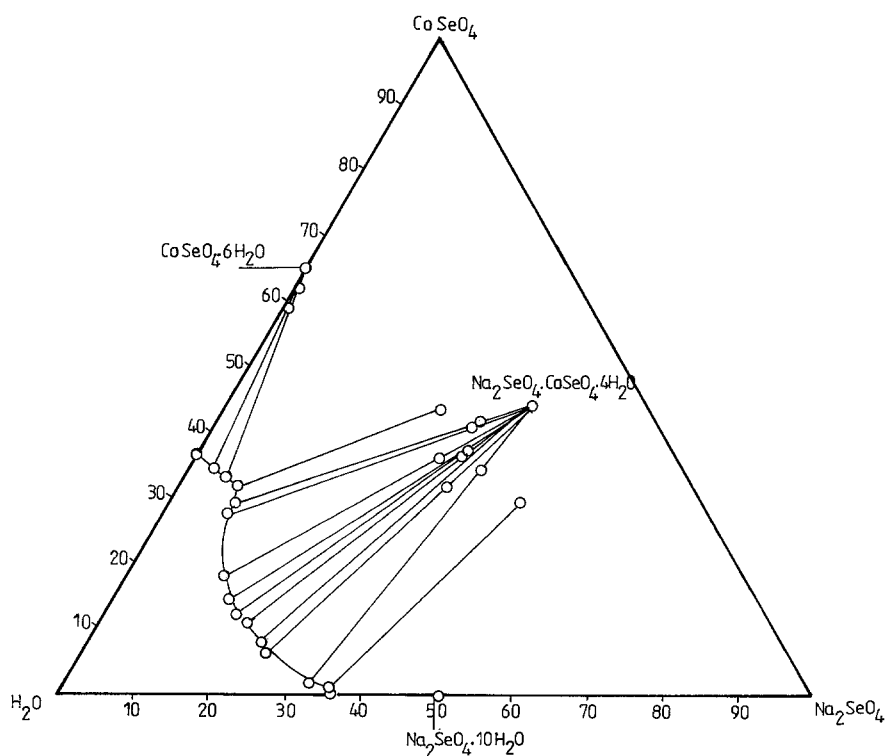


Abb. 1. Löslichkeitsisotherme des Systems $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{--CoSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 25 °C

werden 4 bis 5 ml C_2H_5OH gegeben. Die Selenationen werden mit 0.05 M $Pb(NO_3)_2$ -Lösung als $PbSeO_4$ ausgefällt ($L_{PbSeO_4} = 10^{-6}$ mol/l; in C_2H_5OH ist $PbSeO_4$ unlöslich). Zur Vergrößerung der Fällung wird die Probe leicht erhitzt und durch ein Blaubandfilter gefiltert. Zur Abtrennung der adsorbierten Pb^{2+} -Ionen wird die Fällung anschließend mehrmals mit einer Ethanol-Wasser-Mischung gewaschen. Dem Filtrat wird eine 0.05 M Komplexon III-Lösung zugefügt, die den Überschuß an Pb^{2+} und Co^{2+} bindet (die Magnesiumionen werden nicht bei $pH = 5$ titriert). Der Komplexon III Überschuß wird nach dem Puffern mit Urotropin bis $pH = 5$ mit 0.05 M $Pb(NO_3)_2$ -Lösung (Indikator Xylenolorange) bis zum Farbumschlag von gelb zu violett titriert. Auf diese Weise wird die Konzentration der mit Lithium- bzw. Natriumionen gebundenen Selenationen bestimmt.

Die Ergebnisse zur Verteilung der Komponenten auf die flüssige und die feste Phase des Systems Na_2SeO_4 – $CoSeO_4$ – H_2O sind in Tabelle 1 und in Abb. 1 dargestellt.

In dem System bildet sich ein breites Kristallisationsfeld eines Doppelsalzes der Zusammensetzung $Na_2SeO_4 \cdot CoSeO_4 \cdot 4H_2O$. Die Zahl der Kristallwassermoleküle wurde nach der Methode von Schreinemakers sowie derivatographisch bestimmt. Das Doppelsalz löst sich kongruent in Wasser. Die Dehydratation erfolgt in zwei

Tabelle 2. Daten der Röntgenphasenanalyse von $Na_2SeO_4 \cdot CoSeO_4 \cdot 4H_2O$

θ degree	J	d
6.65	62.00	6.654
8.45	19.60	5.243
9.10	21.20	4.372
11.20	11.20	3.966
12.28	19.20	3.622
12.55	10.40	3.545
12.82	31.20	3.472
13.45	100.00	3.313
13.82	19.60	3.225
14.05	23.20	3.174
15.35	20.00	2.910
15.75	8.00	2.839
15.95	14.40	2.804
16.15	22.40	2.770
16.35	14.80	2.736
19.30	8.00	2.331
20.45	15.20	2.204
21.10	11.20	2.140
21.95	9.20	2.061
22.55	7.60	2.009
23.50	10.00	1.932
23.75	10.40	1.913
24.25	9.20	1.876
25.60	10.40	1.784
27.80	21.60	1.651

Tabelle 3. Löslichkeitsisotherme des Systems $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{--CoSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 25 °C

No.	Flüssige Phase		Nasse feste Phase		Zusammensetzung der festen Phase
	Massen-%		Massen-%		
	Li ₂ SeO ₄	CoSeO ₄	Li ₂ SeO ₄	CoSeO ₄	
1	—	36.71	—	—	CoSeO ₄ ·6H ₂ O
2	4.65	32.06	0.50	61.05	CoSeO ₄ ·6H ₂ O
3	12.64	25.36	0.99	60.98	CoSeO ₄ ·6H ₂ O
4	16.31	23.62	1.92	60.32	CoSeO ₄ ·6H ₂ O
5	20.96	19.92	1.97	59.77	CoSeO ₄ ·6H ₂ O
6	24.29	16.85	1.73	61.07	CoSeO ₄ ·6H ₂ O
7	24.52	15.93	2.16	60.89	CoSeO ₄ ·6H ₂ O
8	27.52	13.75	3.20	60.16	CoSeO ₄ ·6H ₂ O
9	29.35	12.30	2.72	58.87	CoSeO ₄ ·6H ₂ O
10	31.84	10.71	3.99	57.42	CoSeO ₄ ·6H ₂ O
11	35.23	9.03	58.73	17.15	Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O + CoSeO ₄ ·6H ₂ O
12	35.23	8.28	79.71	1.14	Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O
13	37.00	7.02	74.90	1.42	Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O
14	38.75	3.94	81.32	0.52	Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O
15	41.18	—	—	—	Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O

Tabelle 4. Löslichkeitsisotherme des Systems $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{--MgSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 25 °C

No.	Flüssige Phase		Nasse feste Phase		Zusammensetzung der festen Phase
	Massen-%		Massen-%		
	Li ₂ SeO ₄	MgSeO ₄	Li ₂ SeO ₄	MgSeO ₄	
1	—	35.47	—	—	MgSeO ₄ ·6H ₂ O
2	4.50	31.53	0.64	57.50	MgSeO ₄ ·6H ₂ O
3	10.18	26.60	0.48	59.15	MgSeO ₄ ·6H ₂ O
4	10.38	25.94	0.43	58.00	MgSeO ₄ ·6H ₂ O
5	11.63	25.66	0.39	59.01	MgSeO ₄ ·6H ₂ O
6	21.05	18.87	3.75	52.11	MgSeO ₄ ·6H ₂ O
7	25.30	16.61	0.93	56.98	MgSeO ₄ ·6H ₂ O
8	26.62	15.47	75.47	5.01	Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O + MgSeO ₄ ·6H ₂ O
9	26.75	15.32	73.78	3.60	Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O + MgSeO ₄ ·6H ₂ O
10	27.78	15.17	19.98	40.03	Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O + MgSeO ₄ ·6H ₂ O
11	32.90	9.42	70.08	4.20	Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O
12	36.84	6.10	72.51	2.31	Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O
13	38.32	4.29	80.51	1.01	Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O
14	41.18	—	—	—	Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O

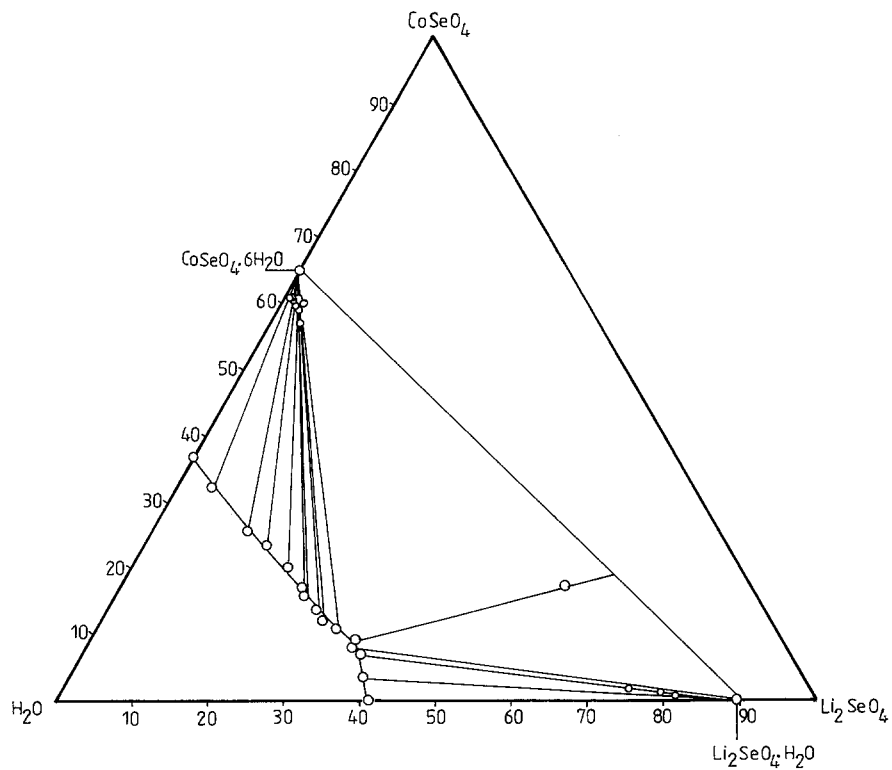


Abb. 2. Löslichkeitsisotherme des Systems $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{--CoSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 25°C

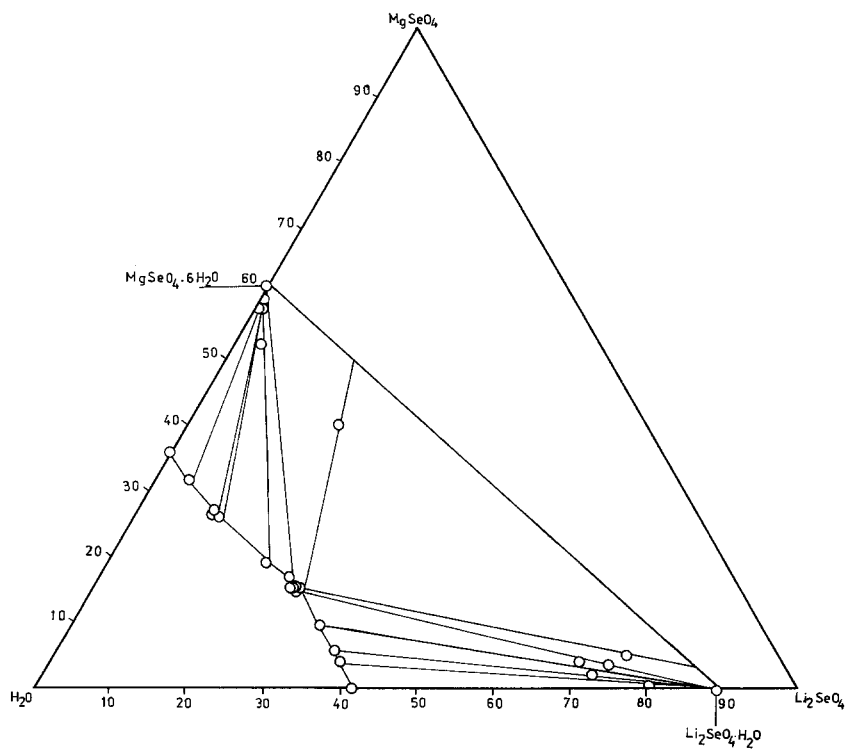


Abb. 3. Löslichkeitsisotherme des Systems $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{--MgSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 25°C

Stufen. Im Temperaturbereich von 40 bis 90 °C verliert es zwei Moleküle Kristallwasser und zwischen 150 und 230 °C die restlichen zwei Moleküle.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Röntgenphasenanalyse des Doppelsalzes und die Bestimmungen der Netzebenenabstände (d) zusammengefaßt.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Systeme $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{--CoSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ und $\text{Li}_2\text{SeO}_4\text{--MgSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 25 °C sind in Tabelle 3 und 4 sowie in den Abb. 2 und 3 dargestellt.

Beide Systeme sind vom einfachen eutektischen Typ. Die weniger löslichen Salze $\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nehmen ein breiteres Kristallisationsfeld ein als das besser lösliche $\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Es ist anzunehmen, daß das Nichtentstehen einer neuen Phase (Doppelsalz) in diesem System durch den geometrischen Faktor bedingt ist. Für Mg^{2+} und Co^{2+} ist die Oktaederkonfiguration charakteristisch, d.h. die die Kristallstruktur der reinen Salze $\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausbildenden Koordinationspolyeder sind oktaedrisch. Aus Oktaederpolyedern müßten auch die Doppelsalzstrukturen aufgebaut sein. Das kleine Lithiumion ($r_{\text{Li}} = 0.61 \text{ \AA}$) kann jedoch die Oktaederzwischenräume nicht ausfüllen, so daß keine neue Struktur ausgebildet werden kann.

Literatur

- [1] Hill A. E., Soth G. C. (1940) J. Am. Chem. Soc. **62**: 2717
- [2] Vojtišek P., Ebert M. (1985) Z. Chem. **25**: 414
- [3] Vojtišek P., Ebert M. (1987) Z. Chem. **27**: 229
- [4] Vojtišek P., Ebert M. (1987) Z. Chem. **27**: 266
- [5] Meyer J., Aulich N. (1928) Z. Anorg. Chem. **172**: 321
- [6] Balarew Chr., Karaivanova V., Ojkova T. (1970) Comm. Depart. Chem. Bulg. Acad. Sci. **3**: 3637
- [7] Karjakij Ju. V., Angelov I. I. (1974) Cistye chimiceskie vescestva, Chimija Moskau **4**: 185
- [8] Pribil R. (1977) Komplexometrie, Prag. SNTL

Eingegangen 30. Januar 1992. Angenommen 17. Juli 1992