

Über selenige Säure und Heteropolyselenite.

Von ARTHUR ROSENHEIM und LEONHARD KRAUSE.¹⁾

(Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. XVI. Mitteilung.)

Die selenige Säure bildet Heteropolyselenite mit Molybdäna- und Vanadinaten, die besonders von W. PRANDTL mehrfach untersucht sind.²⁾ Von beiden Verbindungsreihen sind zahlreiche verschiedene Salze dargestellt, die meistens kristallographisch gut charakterisiert sind, aber trotzdem teilweise in ihrer Zusammensetzung bei scheinbar gleichartiger Darstellungsweise merkwürdig schwanken, so daß W. PRANDTL z. B. über die Vanadinsäureselenite sagen mußte³⁾: „Die Analysenergebnisse führten aber meist zu keinen einfachen Formeln; vermutlich existieren Hexavanadinselenite, in denen mit 1 Mol. Hexavanadat, 5, 6, 8 oder 10 Mol. SeO_2 verbunden sind; sie erleiden aber entweder leicht Hydrolyse oder bilden schwer trennbare Gemenge. Jedenfalls sind wir nicht in der Lage, Vorschriften angeben zu können, nach denen man bestimmte derartige Verbindungen in reinem Zustande erhält.“⁴⁾

Die Eigenschaften dieser Stoffe, die weiter unten erörtert werden sollen, erinnern vielfach an die von Halbkolloiden und lassen die Annahme begründet erscheinen, daß ihre Zusammensetzung ähnlich wie es A. ROSENHEIM und G. JANDER für Tellurate und A. ROSENHEIM und E. LOEWENTHAL für einige Perjodate⁵⁾ gezeigt haben, durch Adsorption aus den Lösungen beeinflußt wird, und daß dieses Verhalten durch die selenige Säure bedingt wird.

Zur Prüfung dieser Annahme wurden zunächst einige Eigenschaften der selenigen Säure und der Selenite, und dann die Ab-

¹⁾ L. KRAUSE, Über selenige Säure und ihre Verbindungen. Dissertation (Manuskript). Berlin 1918.

²⁾ E. PÉCHARD, *C. R.* 117 (1893), 104; W. GIBBS, *Am. chem. Journ.* 17 (1895), 177; W. PRANDTL, *Ber. D. Chem. Ges.* 38 (1905), 1315; *Z. anorg. Chem.* 53 (1907), 393; 73 (1911), 223; 93 (1915), 45.

³⁾ *Z. anorg. Chem.* 73 (1911), 229.

⁴⁾ Vgl. ABEGG-AUERBACH, *Handbuch d. anorg. Chem.* Bd. IV, 1, zweite Hälfte, S. 1013.

⁵⁾ *Kolloidzeitschr.* 22 (1918), 23.

⁶⁾ *Kolloidzeitschr.* 25 (1919), 53.

hängigkeit der Zusammensetzung einiger Molybdänsäure- und Vanadinsäureselenite von der Zusammensetzung ihrer Mutterlaugen untersucht.

I. Die Molekulargröße der selenigen Säure.

Reine selenige Säure wurde durch Einwirkung von Salpetersäure auf chemisch reinstes Selen und wiederholtes Umkristallisieren der weißen Kristallmasse aus Wasser dargestellt. Die erhaltene, durch starkes Zentrifugieren getrocknete Säure wurde zur Entfernung der letzten Spuren Salpetersäure fein zerrieben und mehrere Tage lang im Vakuum über Ätzkali getrocknet. Die Analyse erwies ihre Reinheit.

H_2SeO_3 Berechnet: Se 61,30%
Gefunden: Se 61,19 61,20 61,25%

Mit dieser Säure wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung in wäßriger Lösung ausgeführt.

Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen von H_2SeO_3 .

H_2SeO_3 in Gramm in 100 g Wasser	Gefrierpunkts- erniedrigung in °	Molekulargewicht gefunden
0,5810	0,09	112,7
1,8040	0,30	113
3,0900	0,52	113
4,6560	0,78	113,3
7,4480	1,17	121
10,5110	1,63	122,5

Da das theoretische Molekulargewicht von $\text{H}_2\text{SeO}_3 = 129,2$ ist, wäre hieraus zu folgern, daß nur eine sehr geringe Dissoziation eingetreten ist und die Säure mithin außerordentlich schwach sei.

Hervorzuheben ist, daß die Dissoziation mit der Zeit etwas zunimmt. Nach 24 stündigem Stehen ergab die verdünnteste Lösung statt 0,09° eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,115° und die dritte Lösung statt 0,52° eine Depression von 0,56°, woraus sich die Molekulargewichte zu 96 bzw. 102 berechnen.

Diese Beobachtungen konnten nicht durch Bestimmungen der Siedepunktserhöhungen wäßriger Lösungen ergänzt werden, da die selenige Säure sich mit Wasserdämpfen etwas verflüchtigt.

Die Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentration von wäßrigen Lösungen der selenigen Säure wurden nach der Indikatorenmethode von S. P. L. SÖRENSEN¹⁾ ausgeführt. Versuche, sie nach

¹⁾ *Biochem. Zeitschr.* 21 (1909), 131.

der Gaskettenmethode von L. MICHAELIS¹⁾ zu messen, blieben erfolglos, da die Wasserstoffelektrode durch sofortige Abscheidung von Selen am Platinstifte „vergiftet“ wurde.

Die Bestimmungen ergaben für

$$\begin{aligned} 1 \text{ n-H}_2\text{SeO}_3\text{-Lösung} \quad [\text{H}^+] &= 6,3 \cdot 10^{-2} \\ 0,1 \text{ n-H}_2\text{SeO}_3\text{-Lösung} \quad [\text{H}^+] &= 7,94 \cdot 10^{-3} \\ 0,01 \text{ n-H}_2\text{SeO}_3\text{-Lösung} \quad [\text{H}^+] &= 1,995 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Die Lösungen sind molarnormal.

Hieraus ergibt sich nach der Gleichgewichtsgleichung

$$c = \frac{[\text{H}^+][\text{S}]}{[\text{HS}]}$$

die Dissoziationskonstante:

$$c = 4,24 \cdot 10^{-3} \quad \text{bzw.} \quad 6,3 \cdot 10^{-3} \quad \text{bzw.} \quad 4 \cdot 10^{-3}.$$

Die Bestimmung des molekularen Leitvermögens der wäßrigen Lösung der Säure bei 25° ergab in guter Übereinstimmung mit älteren Messungen W. OSTWALDS, die von KOHLRAUSCH umgerechnet sind²⁾, die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte.

Die Dissoziationskonstante ist nach der Formel

$$c = \frac{A^2}{A_\infty / A_\infty - A} \cdot \frac{1}{\varphi}$$

ermittelt.

Molekulares Leitvermögen von wäßrigen Lösungen von H_2SeO_3 bei 25° in reziproken Ohm.

ν :	32	64	128	256	512	1024	2048
A :	91,6	120	144,2	192,05	233,6	276	322,8
$c \cdot 10^3$:	3,43	3,52	2,81	3,43	3,68		

Das Mittel der berechneten Werte für die Dissoziationskonstante

$$c = 3,45 \cdot 10^{-3}$$

steht, wie ersichtlich, der Größenordnung nach in voller Übereinstimmung mit dem aus der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration berechneten Werte

$$c = 4,85 \cdot 10^{-3}$$

¹⁾ L. MICHAELIS, „Die Wasserionenkonzentration“. Berlin bei Springer 1914. S. 119ff.

²⁾ KOHLRAUSCH u. HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte. II. Aufl. Leipzig 1916. S. 177.

Hiernach liegt in der selenigen Säure eine Säure von nicht unbeträchtlicher Stärke, etwa der der Bernsteinsäure ($c = 6,6 \cdot 10^{-3}$) entsprechend vor, und hiermit steht scheinbar der geringe aus der Gefrierpunktsdepression unter der Annahme der Formel H_2SeO_3 sich ergebende Dissoziationsgrad im Widerspruch. Man kann demnach folgern, daß, ähnlich wie es für die Jodsäure und manche Metallsäuren schon bewiesen ist, in den konzentrierteren frischen wäßrigen Lösungen der selenigen Säure assoziierte Moleküle etwa $(H_2SeO_3)_2$ vorhanden sind, die in den gealterten Lösungen sich teilweise spalten.

Diese Annahme stimmt mit zahlreichen älteren Erfahrungen überein, nach denen innerhalb derselben Vertikalreihen des periodischen Systems bei sonst ganz analogen Elementen mit steigendem Atomgewicht und abnehmender Elektroaffinität die Neigung analoger Anionen zur Selbstkomplexbildung bzw. Assoziation steigt und zwar bisweilen so stark, daß sogar kolloidartige Stoffe entstehen. Derartige Erscheinungen ließen sich u. a. bei der Tellursäure nachweisen¹⁾ und es erscheint nicht ausgeschlossen, daß das in konstitutiver Beziehung von der scheinbar analogen schwefligen Säure und den Sulfiten so ganz abweichende Verhalten der selenigen Säure und der Selenite, das zu vielfachen Untersuchungen Anlaß gab, durch die starke Assoziation der letzteren veranlaßt wird.

II. Zur maßanalytischen Bestimmung der selenigen Säure.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Selen ist von A. GUTBIER, G. METZNER und S. LOHMANN²⁾ abschließend ausgearbeitet. Zur maßanalytischen Bestimmung der selenigen Säure sind einige oxydimetrische Methoden mit Kaliumpermanganat sowie einige jodometrische Verfahren angegeben. Nach MUTHMANN und SCHÄFER³⁾ wird selenige Säure durch Jodid und Salzsäurekalium zu Selen reduziert und das abgeschiedene Jod titriert, wobei das fein verteilte violett fluoreszierende Selen die Erkennung der Beendigung der Titration erschwert. Nach J. T. NORTON⁴⁾ werden die Resultate dieses Verfahrens verbessert, wenn mit einem großen Überschuß von Kaliumjodid gearbeitet wird.

¹⁾ *Kolloidzeitschr.* 22 (1918), 1.

²⁾ *Z. anorg. Chem.* 41 (1904), 291.

³⁾ *Ber. d. D. Chem. Ges.* 26 (1895), 1015.

⁴⁾ *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 228.

Das Verfahren läßt sich dadurch verbessern, daß man das Selenit unter Zusatz von Kaliumjodid und Säure im BUNSENSchen Apparat destilliert, das freie Jod in vorgelegtem Kaliumjodid auffängt und mit Thiosulfatlösung titriert. Wendet man hierbei nur Salzsäure an, so erhält man schwankende, meist zu niedrige Werte, offenbar weil das freie Jod mit dem aus dem Selenit entstandenen freien Selen wieder etwas Selenjodid bildet. Setzt man aber außer Salzsäure etwas sirupöse Phosphorsäure zu, so löst diese das freie Selen, fängt dasselbe gewissermaßen ab und verhindert dadurch die Rückbildung von Selenjodid.

Es wurden demgemäß in den Kolben des BUNSENSchen Apparates weniger als 0,1 g seleniger Säure mit 2 g Kaliumjodid vermischt und nach Zusatz von 5 ccm sirupöser Phosphorsäure und 20 ccm Salzsäure ($D = 1,19$) bis zur Beendigung der Jodentwicklung destilliert. Es wurden bei Anwendung von reinster seleniger Säure (Se: 61,3%) folgende Ergebnisse erzielt:

0,0496 g H_2SeO_3 verbrauchten	31,75 ccm	0,1 n- $Na_2S_2O_3 = 61,43\%$ Se
0,0794 g „ „	51,0 ccm	„ = 61,60% „
0,0522 g „ „	33,55 ccm	„ = 61,68% „

Aus der verhältnismäßig hohen Dissoziationskonstante der selenigen Säure war zu folgern, daß sich die Säure gut alkalimetrisch würde bestimmen lassen. Um festzustellen, welche Indikatoren für diesen Zweck sich eignen würden, wurde die Wasserstoffionenkonzentration einer 0,1 n- $NaHSeO_3$ - und einer 0,1 n- Na_2SeO_3 -Lösung nach SÖRENSEN bestimmt.

Es ergaben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} \text{Für } 0,1 \text{ n-}NaHSeO_3\text{-Lösung } [H^+] &= 7,94 \cdot 10^{-5} \\ \text{„ } 0,1 \text{ n-}Na_2SeO_3\text{-Lösung } [H^+] &= 3,16 \cdot 10^{-12}. \end{aligned}$$

Für eine Wasserstoffionenkonzentration in der Größenordnung 10^{-5} ist p-Nitrophenol, in der Größenordnung 10^{-12} Thymolphthalein geeigneter Indikator. Mit diesen beiden Indikatoren wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Titrationen reinster seleniger Säure ausgeführt, indem bei Versuch 1—8 unter Anwendung von p-Nitrophenol bis zur Bildung von $NaHSeO_3$ bei Versuch 9—12 unter Anwendung von Thymolphthalein bis zur Bildung von $NaSeO_3$ titriert wurde.

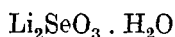
Alkalimetrische Titration von seleniger Säure.

Versuch Nr.	Angewandt H_2SeO_3 in g	Verbraucht 0,1 NaOH in ccm	Gefunden H_2SeO_3 in g	Fehler H_2SeO_3 in g	Indikator
1	0,0603	4,67	0,0602	- 0,0001	p-Nitro- phenol
2	0,0667	5,17	0,0666	- 0,0001	
3	0,0613	4,75	0,0600	- 0,0013	
4	0,0719	5,56	0,0730	+ 0,0011	
5	0,0327	2,53	0,0327	0	
6	0,0984	7,62	0,0995	+ 0,0011	
7	0,2441	19,25	0,2442	+ 0,0001	
8	0,2521	19,65	0,2512	- 0,0009	
9	0,0411	6,4	0,0400	- 0,0011	Thymol- phthalein
10	0,0227	3,53	0,0218	- 0,0009	
11	0,0668	10,40	0,0682	+ 0,0014	
12	0,0956	14,90	0,0972	+ 0,0016	

Wie ersichtlich, gibt die alkalimetrische Titration bis zur Bildung von NaHSeO_3 , unter Anwendung von p-Nitrophenol als Indikator, recht befriedigende Resultate. Der Umschlagpunkt mit Thymolphthalein ist infolge der starken Alkalität der Na_2SeO_3 -Lösungen weniger scharf.

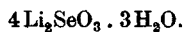
III. Lithiumselenit.

Nach NILSON¹⁾ scheidet sich aus einer Lösung von seleniger Säure in Lithiumhydroxyd bei 60° in seidenglänzenden, wenig löslichen Nadeln, das Lithiumselenit-1-Hydrat



ab. Dasselbe soll bei 100° 0,5 Mol H_2O verlieren.

Beim Erhitzen einer mit seleniger Säure versetzten alkalischen Lösung von Lithiumhydroxyd wurden diese Nadeln in reicher Ausbeute erhalten. Sie wurden aus der heißen Lösung abgesaugt und gründlich zentrifugiert. Ihre Analyse ergab bei mehrfachen Darstellungen übereinstimmend, daß kein 1-Hydrat, sondern ein $\frac{3}{4}$ -Hydrat vorlag. Selen wurde gravimetrisch und jodometrisch, Lithium alkalimetrisch bestimmt.



Berechnet für $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:	Li 8,73	Se 49,79
„ „ $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$:	Li 8,98	Se 51,24
Gefunden:	Li 8,91 8,80 8,90	Se 51,60 51,50 51,76

Die Bestimmung der Löslichkeit ergab die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte.

¹⁾ *Bull. soc. chim.* [2] **21** (1874), 253.

Löslichkeit von $4\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Wasser.

	0	25	47,5	60	100°
100 g Lösung enthalten					
Li_2SeO_3 wasserfrei g:	19,99	16,76	14,53	12,75	9,05
100 ccm Wasser lösen					
Li_2SeO_3 wasserfrei g:	24,99	20,17	16,99	14,62	9,94

Die Löslichkeit zeigt, wie bei zahlreichen anderen Salzen des Lithiums, einen negativen Temperaturkoeffizienten. Der Bodenkörper war innerhalb des ganzen untersuchten Temperaturgebietes wie festgestellt wurde, unverändert.

Es wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu prüfen, ob Lithiumselenit, ähnlich wie ROSENHEIM, JANDER und LOEWENTHAL¹⁾ für Lithiumtellurat und Lithiumperjodat nachgewiesen haben, aus konzentrierten Lithiumhydroxydlösungen Lithiumhydroxyd adsorbiert. Diese Versuche wurden mit Rücksicht auf die bei niedriger Temperatur zunehmende Löslichkeit des Selenites bei 100° ausgeführt. Die angewandte Lithiumlauge war 8,82 normal; ihre Konzentration wurde nach langdauernder Einwirkung gewogener Mengen von Lithiumselenit bestimmt und natürlich auch die in Lösung gegangene Menge des Selenites berücksichtigt. Die Beschreibung der Versuchsanordnung, sowie die Angabe der Versuchsergebnisse erübrigt sich, da eine außerhalb der Fehlergrenzen liegende Konzentrationsänderung der Lithiumlauge nicht festgestellt wurde. Mithin ließ sich nicht eine ähnliche adsorptive Wirkung des Lithiumselenits feststellen, wie sie bei dem Tellurat und Perjodat beobachtet wurde.

IV. Molybdänsäureselenite.

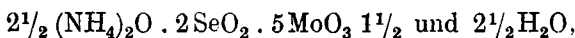
Nach den Untersuchungen von PRANDTL²⁾ entsprechen die gut kristallisierenden Molybdänsäureselenite in ihrer Zusammensetzung teilweise den schon früher von A. ROSENHEIM³⁾ dargestellten Molybdänsäuresulfiten.⁴⁾ Aus Lösungen von seleniger Säure in Paramolybdänatlösungen kristallisieren Alkalisalze der Zusammensetzung: $2\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ aus und daneben existiert noch ein Ammoniumsalz der Formel: $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Anders wie bei den Molybdänsäuresulfiten schwankt aber in diesen Verbindungen, ohne daß eine äußerliche Änderung der Kristall-

¹⁾ l. c. ²⁾ l. c.

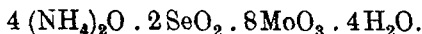
³⁾ Z. anorg. Chem. 7 (1894), 176; 15 (1897), 180.

⁴⁾ Vgl. ABEGG-AUERBACH, Handbuch d. anorg. Chem. Bd. III, 3. 2. Hälfte. S. 1013.

form festzustellen ist, der Gehalt an Basis. PRANDTL beschreibt zwei Ammoniumsalze

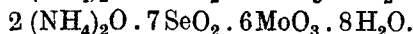
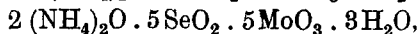
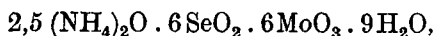


sowie



Außerdem gibt es aber noch verschiedene Verbindungsreihen, deren Analoga bei den Molybdänsäuresulfiten unbekannt sind. Aus Lösungen von seleniger Säure in einem großen Überschuß von Molybdänatlösungen fallen bei starkem Ansäuern mit Salpetersäure gelbe Niederschläge — dem bekannten Molybdänsäurephosphate ähnlich — aus, die auf 1 Mol SeO_2 6 Mol MoO_3 enthalten, und deren Gehalt an Basis, zwischen $1\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{2}$ Mol auf 2 Mol SeO_2 berechnet schwankt.

Andererseits scheiden sich aus sehr selenigsäurereichen Lösungen bei schwachem Ansäuern mit Salpetersäure weiße kristallinische Niederschläge ab, die auf 1 Mol SeO_2 annähernd aber schwankend 1 Mol MoO_3 und einen stark schwankenden Gehalt an Basis enthalten. PRANDTL beschreibt Niederschläge:

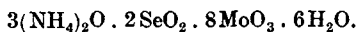


Kristallographisch erschienen bei mikroskopischer Betrachtung alle diese Präparate ganz gleichartig, und es fragt sich, worauf die Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung zurückzuführen ist.

Die folgenden Versuche, deren Ergebnisse sehr gut mit den Beobachtungen von PRANDTL übereinstimmen, zeigen, daß die Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungsreihen unter der bei Heteropolysalzen naturgemäßen Voraussetzung, daß die Lösungen niemals alkalisch reagieren, lediglich von den Mengenverhältnissen der selenigen Säure zur Molybdänsäure abhängig ist.

1. Lösungen, die weniger als 1 Mol SeO_2 auf 1 Mol MoO_3 enthalten, ergeben bei der Kristallisation die Salze der Zusammensetzung $2\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bzw. das Ammoniumsalz $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

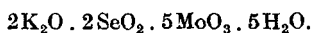
Ammoniumsalz. Aus einer gesättigten Lösung von 1 Mol Ammoniumparamolybdänat $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristallisierte bei Zusatz von 5 Mol SeO_2 in schönen wasserklaren Prismen.



Ber.:	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	9,53	SeO_2	13,57	MoO_3	70,30
Gef.:	„	9,35 9,27	„	13,50 13,51	„	70,40 70,42

Dieselbe Verbindung erhielt PRANDTL unter anderem durch schwaches Ansäuern einer Lösung von 4 Mol MoO_3 und 1 Mol SeO_2 in Ammoniak.

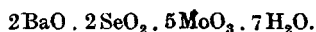
Kaliumsalz. Aus einer Lösung von 1 Mol $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ Natriumparamolybdänat und 5 Mol SeO_2 fällt bei Zusatz von Kaliumchlorid in rhombischen schwer löslichen Nadeln



Ber.:	K_2O	15,43	SeO_2	18,22	MoO_3	58,97
Gef.:	„	15,12 15,80	„	18,15 18,02	„	58,86 58,52

PRANDTL erhielt das Salz durch Ansäuern einer Lösung von 5 Mol MoO_3 und 2 Mol SeO_2 in Kaliumhydroxyd durch Essigsäure.

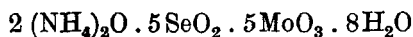
Bariumsalz. Aus einer Lösung von 1 Mol $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ und 5 Mol SeO_2 kristallisiert nach Zusatz von Bariumchloridlösung in rhombischen Pyramiden das ebenfalls von PRANDTL beschriebene Bariumsalz.



Ber.:	BaO	22,31	SeO_2	16,14	MoO_3	52,36
Gef.:	„	22,25 22,28	„	15,96 15,92	„	52,76 52,55

2. Lösungen, die mehr als 1 Mol SeO_2 auf 1 Mol MoO_3 enthalten, ergeben sehr schöne, scheinbar gleichartige und homogene Kristallisationen, deren Gehalt an Basen schwankt und in denen das Molekularverhältnis von $\text{MoO}_3 : \text{SeO}_2$ allerdings auch mit geringen Schwankungen sehr annähernd $= 1:1$ ist. PRANDTL erhielt solche Verbindungen durch Ansäuern alkalischer Lösungen von MoO_3 und SeO_2 mit Essigsäure oder Salpetersäure. Sie lassen sich bequemer durch Zusatz von SeO_2 -Lösungen zu Paramolybdänatlösungen darstellen.

Ammoniumsalze. Bei Zusatz von 15 Mol SeO_2 zu einer gesättigten Lösung von 1 Mol Ammoniumparamolybdänat $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert sofort in weißen mikroskopischen Prismen ein Salz der Zusammensetzung



aus.

Ber.:	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	6,66	SeO_2	35,60	MoO_3	46,18
Gef.:	„	6,63 6,80	„	35,44 35,56	„	46,26 46,28

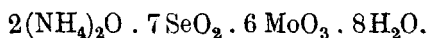
Bei der Darstellung dieser Verbindung war auf 1 Mol MoO_3 1,25 Mol SeO_2 angewandt. Sehr ähnlich zusammengesetzt sind die Produkte, die PRANDTL¹⁾ durch Versetzen einer Lösung von 1 Mol MoO_3 und 1,33 Mol SeO_2 in Ammoniak mit Salpetersäure erhielt.

¹⁾ Z. anorg. Chem. 93 (1915), 72.

Er berechnet dafür die Formel: $2,5 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{SeO}_2 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ doch stimmen seine Werte ebensogut auf: $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet für	Gefunden
	$2,5 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{SeO}_2 \cdot 6\text{MoO}_3$	$2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3$ (Prandtl)
	$9\text{H}_2\text{O}$	$7,5\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	7,14	6,87
SeO_2	36,59	36,26
MoO_3	47,28	48,12
		48,41

Aus Lösungen, die auf 1 Mol MoO_3 2,5 Mol SeO_2 bzw. 6 Mol SeO_2 enthalten, kristallisierten nach PRANDTL Verbindungen aus, die den obigen äußerlich vollständig gleichen, und bei der Analyse zu der sehr ähnlichen Formel führen



Kaliumsalz. Aus einer Lösung von 1 Mol Natriumparmolybdat $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ und 15 Mol SeO_2 kristallisierte bei Zusatz von KCl in mikroskopischen Prismen das Kaliumsalz:

	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$		
Ber.: K_2O	14,89	SeO_2 35,24	MoO_3 45,61%
Gef.: „	14,35	„ 36,04 35,82	„ 45,13 45,78

Bariumsalz. Aus derselben Lösung $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O} + 15\text{SeO}_2$ fällt bei Zusatz von Bariumchloridlösung ein schöner kristallinischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung bei verschiedenen Darstellungen etwas schwankt, aber im Mittel auf die Formel stimmt.

	$\text{BaO} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		
Ber.: BaO	19,39	SeO_2 28,13	MoO_3 36,50%
Gef.: „	19,50	„ 27,88	„ 38,13

Ein ähnlich zusammengesetztes Guanidiniumsalz erhält man als kristallinen Niederschlag, wenn man eine Lösung des obigen Ammoniumsalzes mit einer Lösung von Guanidiniumchlorid versetzt.

Wenn auch diese Ergebnisse zeigen, daß die Zusammensetzung vieler dieser Verbindungen trotz einheitlichen Aussehens innerhalb nicht zu enger Grenzen schwankt, so ließ sich doch nicht mit Bestimmtheit eine Abhängigkeit dieser Schwankungen von der Konzentration der Bestandteile in den Laugen nachweisen. Da die erhaltenen Verbindungen alle verhältnismäßig löslich sind und erst beim Erkalten aus den Laugen auskristallisieren, so blieb es nicht ausgeschlossen, daß in allen Fällen geringe Beimengungen anderer Salze die analytische Zusammensetzung der jeweiligen

Hauptprodukte beeinflussen. Viel deutlicher läßt sich dagegen diese Abhängigkeit der Zusammensetzung von den Konzentrationsverhältnissen der Lauge bei einigen wenig löslichen Vanadinsäureseleniten nachweisen.

V. Vanadinsäureselenite.

PRANDTL¹⁾ und seine Schüler haben eine große Anzahl verschiedener Vanadinsäureselenite dargestellt. Auf die schwankende Zusammensetzung mancher Verbindungsreihen und ihre Abhängigkeit von der Laugenkonzentration wird mehrfach hingewiesen. PRANDTL sagt u. a.: „Die Vanadinselenite²⁾ entstehen bei Einwirkung von seleniger Säure auf Alkalivanadatlösungen oder bei Einwirkung von Essigsäure auf ein Gemisch von Vanadat und Selenit, also unter Bedingungen, unter denen sich zunächst die Bildung von Hexavanadinsäure erwarten läßt. Die Hexavanadatbildung macht sich in der Tat auch durch die Färbung der Lösung bemerkbar. An das gebildete Hexavanadat lagert sich dann die selenige Säure an, und zwar um so mehr, je höher die SeO_2 -Konzentration der Lösung ist. 1 Mol Hexavanadat kann bis zu 12 Mol SeO_2 aufnehmen.“ An anderer Stelle (wie schon oben erwähnt): „Die Analysenergebnisse führten meist zu keinen einfachen Formeln; vermutlich existieren Hexavanadinselenite, in denen mit 1 Mol Hexavanadat 5, 6, 8 oder 10 Mol SeO_2 verbunden sind, sie erleiden aber entweder leicht Hydrolyse oder bilden schwer trennbare Gemenge. Jedenfalls sind wir nicht in der Lage, Vorschriften angeben zu können, nach denen man bestimmte derartige Verbindungen in reinem Zustande erhält.“

Diese Angaben machten es von vornherein wahrscheinlich, daß zum mindesten manche der beobachteten Erscheinungen durch die Bildung von „Adsorptionsverbindungen“ erklärt werden könnten. Es wurde deshalb die Abhängigkeit der Zusammensetzung von zwei schwer löslichen, aber gut kristallisierenden Vanadinsäureseleniten von der Konzentration der Lauge an seleniger Säure untersucht und zwar wurde hierzu die Vanadinsäureselenigsäure und ein Ammoniumvanadinsäureselenit verwendet.

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 38 (1905), 1315; Z. anorg. Chem. 53 (1907), 393; 73 (1911), 223. Vgl. ABEGG-AUERBACH, Handbuch d. anorg. Chem. Bd. IV, 1. 2. Hälfte. S. 1013.

²⁾ Z. anorg. Chem. 73 (1911), S. 224, 229.

1. Vanadinsäureselenige Säure.

Erhitzt man Vanadumpentoxyd in einer wäßrigen Lösung von seleniger Säure zum Sieden, so geht dasselbe in rötliche goldglänzende Blättchen über, die, der Vanadinsäurephosphorsäure oder Vanadinsäurearsensäure sehr ähnlich, sich langsam absetzen, und wegen ihrer Struktur schwer filtrierbar sind. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als feine Schuppen, die, wahrscheinlich sechseckig, stark abgerundete Seiten haben. PRANDTL stellte diese Verbindung mehrfach her und ermittelte bei schwankenden Analysenwerten die Formel: $3V_2O_5 \cdot 4SeO_2 \cdot 4H_2O \cdot xaq.$ ($x = 2$ bis 10). Die Säure ist in kaltem Wasser wenig löslich und wird, mit siedendem Wasser behandelt, unter Abscheidung von V_2O_5 teilweise zersetzt.

Bei der Ausführung der folgenden Versuchsreihe wurden gleiche Mengen Vanadumpentoxyd (1,5 g) in kleinen Glaskolben am Rückflußkühler mit gleichen Mengen von Lösungen von seleniger Säure genau bekannter Konzentration mehrere Stunden lang im siedenden Wasser erhitzt, bis sie sich vollständig in die goldglänzenden Blättchen der Säure verwandelt hatten. Niederschlag und Lauge wurden dann in langen Glasröhren zentrifugiert, die klare, fast farblose Lösung von dem Bodenkörper abgegossen und dieser auf porösem Ton lufttrocken gemacht.

Die Analysen der Substanzen, deren Wassergehalt naturgemäß etwas schwankte, wurden so ausgeführt, daß aus einer Probe das Selen mit Hydraziniumchlorid gefällt und auf dem Goochtiiegel zur Wägung gebracht wurde, und aus einer zweiten Probe durch starkes Glühen die selenige Säure verflüchtigt und das verbleibende Vanadumpentoxyd gewogen wurde.

Zusammensetzung der vanadinsäureselenigen Säure in Abhängigkeit von der Konzentration der selenigen Säure.

Norm. d. H_2SeO_3 - Lösung	Zusammensetzung des Bodenkörpers in %.			Formel des Bodenkörpers bezogen auf $3V_2O_5$			Molekular- verhältnis $SeO_2 : V_2O_5$
	Mittel aus je 2 Bestimmungen.						
0	SeO_2 : 37,95	V_2O_5 : 46,65	H_2O : 45,40	4 SeO_2	3 V_2O_5	10 H_2O	1,33*
1	SeO_2 : 38,19	V_2O_5 : 45,66	H_2O : 16,15	4,14 SeO_2	3 V_2O_5	10,8 H_2O	1,38
1,5	SeO_2 : 41,17	V_2O_5 : 45,17	H_2O : 23,66	4,44 SeO_2	3 V_2O_5	9,2 H_2O	1,48
1,67	SeO_2 : 40,53	V_2O_5 : 45,03	H_2O : 44,44	4,44 SeO_2	3 V_2O_5	9,8 H_2O	1,48
2	SeO_2 : 41,80	V_2O_5 : 44,24	H_2O : 13,96	4,65 SeO_2	3 V_2O_5	9,5 H_2O	1,55
3	SeO_2 : 43,52	V_2O_5 : 44,11	H_2O : 12,37	4,98 SeO_2	3 V_2O_5	8,5 H_2O	1,66
3,33	SeO_2 : 44,82	V_2O_5 : 42,97	H_2O : 12,21	5,13 SeO_2	3 V_2O_5	8,6 H_2O	1,71
3,5	SeO_2 : 44,35	V_2O_5 : 44,50	H_2O : 14,15	5,28 SeO_2	3 V_2O_5	10,4 H_2O	1,76
4	SeO_2 : 45,38	V_2O_5 : 41,68	H_2O : 12,92	5,37 SeO_2	3 V_2O_5	9,4 H_2O	1,79
5	SeO_2 : 46,09	V_2O_5 : 41,10	H_2O : 12,81	5,52 SeO_2	3 V_2O_5	9,5 H_2O	1,84

* Niederschlag nach PRANDTL (*Z. anorg. Chem.* 53 [1907], 394) aus Wasser umkristallisiert.

Die Resultate sind in vorstehender Tabelle ausgeführt.

Das erste Präparat, bei dem die Konzentration der selenigen Säure mit 0 bezeichnet ist, war durch Umkristallisieren eines anderen Präparates aus einer äußerst verdünnten Lösung von seleniger Säure dargestellt worden. Sämtliche Präparate hatten das gleiche Aussehen, nur nahm mit steigender Konzentration die rötliche Färbung der Kristallschuppen etwas zu.

Die Versuchsreihe zeigt einen deutlichen Gang: Mit steigender Konzentration der selenigen Säurelösung wächst auch der Gehalt an seleniger Säure im Bodenkörper. Man könnte dies darauf zurückführen, daß die selenige Säure den nicht ausgewaschenen Bodenkörpern bloß anhaftete, trotzdem auch bei sorgfältigster mikroskopischer Betrachtung nirgends eine Ausscheidung der charakteristischen Kristalle von seleniger Säure zu beobachten war. Andererseits ist aber bei der verhältnismäßig geringen Menge des Bodenkörpers — es wurden bei jedem Versuche etwa 2,5 g gewonnen — und bei dem gründlichen Abpressen auf Ton kaum anzunehmen, daß derartige, immerhin bedeutende Mengen der Säure bloß anhaften können. Ferner wurden bei anderen Versuchsreihen mit anderen Säuren, z. B. mit Jodsäure und Vanadinsäure, über die später berichtet wird, bei ganz gleicher Arbeitsweise eine Zunahme des einen Komponenten in dem Bodenkörper nicht beobachtet. Es spricht mithin diese Versuchsreihe dafür, daß die vanadinsäure-selenige Säure aus den Lösungen selenige Säure adsorbiert und daß dadurch die schwankende Zusammensetzung der verschiedenen Präparate zu erklären ist. Ob diese Neigung zur Adsorption auf die Eigenschaften der Selenigensäure, der Vanadinsäure, oder erst auf die der sekundär entstehenden Säure $4\text{SeO}_2 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zurückzuführen ist, muß dahingestellt bleiben.

2. Ammoniumvanadinsäureselenit.

Von den zahlreichen Alkalivanadinsäureseleniten mit meist schwankender Zusammensetzung, die PRANDTL beschreibt, wurde für folgende Versuche ein möglichst wenig lösliches Ammoniumsalz gewählt. Es gehört zu der Verbindungsreihe, die entsteht, wenn Alkalivanadinate mit überschüssiger Selenigersäure gekocht werden, und die PRANDTL und LUSTIG¹⁾ zuerst als „Orangefarbene

¹⁾ Z. anorg. Chem. 53 (1907), 407.

Vanadinselenite“ von sehr „komplizierter und wechselnder“ Zusammensetzung bezeichneten, und denen später PRANDTL¹⁾ die Formeln von „1-4-Hexavanadinseleniten“ $\text{Me}_3\text{HV}_6\text{O}_{17} \cdot 4\text{SeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Me}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 4\text{SeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ beilegte.

Die Ammoniumsalze, „feinpulverige hellgelbe Niederschläge“, die offenbar mit dem unten Beschriebenen identisch sind, ergeben nach PRANDTL folgende sehr schwankende Analysenresultate:

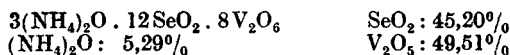
$(\text{NH}_4)_3\text{HV}_6\text{O}_{17} \cdot 4\text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{SeO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$					
Berechnet:	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	7,13	V_2O_5	49,83	SeO_2 40,57%
Gef. (Prandtl):	„	6,29 6,93	„	49,40 48,26	„ 42,58 41,83
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 4\text{SeO}_2 = 2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{SeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					
Berechnet:	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	4,91	V_2O_5	51,52	SeO_2 41,87%
Gef. (Prandtl):	„	5,18 4,94 5,68	„	49,74 49,90	„ 43,31 42,45
		5,27		49,40 50,06	42,33 42,26

Bei folgender Versuchsreihe wurden in einem Rundkolben mit Rückflußkühler stets 1,2 g Ammoniummetavanadinat $(\text{NH}_4)\text{VO}_3$ mit gleichen Mengen (25 ccm) Selenigersäurelösung wechselnder Konzentration gekocht und die zuerst tiefrote Lösung so lange erhitzt, bis der Bodenkörper hellgelb kristallinisch geworden war. Nach dem Erkalten wurden die Bodenkörper scharf abgesaugt und auf Ton lufttrocken gemacht. Sie bestanden übereinstimmend aus sehr schönen mikroskopischen sechsseitigen Täfelchen. Die Analysenresultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Zusammensetzung eines Ammoniumvanadinsäureselenites in Abhängigkeit von der Konzentration der selenigen Säure.

Normal- d. H_2SeO_3 - Lösung	Zusammensetzung des Bodenkörpers in % Mittel aus je 2 Bestimmungen.	Formel des Bodenkörpers bezogen auf $8\text{V}_2\text{O}_5$	Molekular- verhältnis $\text{SeO}_2:\text{V}_2\text{O}_5$
1	$(\text{NH}_4)_2\text{O}:5,41$ $\text{SeO}_2:44,06$ $\text{V}_2\text{O}_5:49,92$	$2,9(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 11,52\text{SeO}_2 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5$	1,44
2	$(\text{NH}_4)_2\text{O}:5,21$ $\text{SeO}_2:45,10$ $\text{V}_2\text{O}_5:48,84$	$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12,1\text{SeO}_2 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5$	1,51
3	$(\text{NH}_4)_2\text{O}:5,47$ $\text{SeO}_2:46,13$ $\text{V}_2\text{O}_5:48,40$	$3,2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12,6\text{SeO}_2 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5$	1,57
4	$(\text{NH}_4)_2\text{O}:5,27$ $\text{SeO}_2:46,23$ $\text{V}_2\text{O}_5:47,88$	$2,9(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12,6\text{SeO}_2 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5$	1,58
5	$(\text{NH}_4)_2\text{O}:5,07$ $\text{SeO}_2:47,25$ $\text{V}_2\text{O}_5:46,91$	$2,9(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 13,2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5$	1,65

Berechnet für:



Auch hier zeigt sich unzweifelhaft ein Gang des Molverhältnisses $\text{SeO}_2:\text{V}_2\text{O}_5$ abhängig von der Konzentration der H_2SeO_3 -Lösungen; doch ist die Verschiebung eine so geringe, daß man besonders im

¹⁾ Z. anorg. Chem. 73 (1911), 225.

Hinblick auf die Fehlergrenzen der Analysen der Bodenkörper etwas Bestimmtes über ein etwaige Adsorption kaum aussagen kann.

Immerbin bieten diese Versuche eine Grundlage für die Erklärung der schwankenden Zusammensetzung dieser Vanadinsäureselenite, und gestatten damit auch einen Rückschluß auf dieselben Erscheinungen bei den Molybdänsäureseleniten. Die große Zahl der scheinbar verschiedenartig zusammengesetzten Verbindungsreihen läßt sich auf wenige Grundformen zurückführen, die bisweilen Bestandteile der Mutterlaugen einschließen oder adsorbieren.

Bei den vorstehenden Versuchen wurden die folgenden Ergebnisse erhalten.

1. Aus der molaren Gefrierpunktserniedrigung, sowie der aus der Wasserstoffionenkonzentration und dem äquivalenten Leitvermögen abgeleiteten Dissoziationskonstante von wäßrigen Lösungen der selenigen Säure wurde gefolgert, daß diese wahrscheinlich assoziierte Moleküle etwa $(\text{H}_2\text{SeO}_3)_2$ bildet. Dadurch erklärt sich auch das vielfach abweichende Verhalten der selenigen Säure von der schwefligen Säure. Die Dissoziationskonstante der selenigen Säure wurde zu $3,5 \cdot 10^{-3}$ bis $4,2 \cdot 10^{-3}$ ermittelt.

2. Es wurde ein Verfahren zur alkalimetrischen Titration von seleniger Säure ausgearbeitet.

3. Es wurde das Lithiumselenit $4\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dargestellt und seine Löslichkeit bestimmt. Dieselbe hat einen negativen Temperaturkoeffizienten. Das Salz zeigt abweichend vom Lithiumtellurat keine adsorptive Eigenschaft gegen Lithiumhydroxyd.

4. Die Untersuchung einer größeren Anzahl von Molybdänsäureseleniten zeigte in voller Übereinstimmung mit älteren Ergebnissen von W. PRANDTL, daß ihre Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Gehalt der Laugen an seleniger Säure stark schwankt. Es ließ sich jedoch nicht nachweisen, daß diese Schwankungen durch Adsorption zu erklären sind.

5. Dagegen zeigten zwei Versuchsreihen mit Vanadinsäureseleniten, nämlich der gut kristallisierenden Säure, annähernd $4\text{SeO}_2 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, und einem gelben Ammoniumsalz, annähernd $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{SeO}_2 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5$ einen deutlichen Gang in der Abhängigkeit der Zusammensetzung der Bodenkörper von der Laugenkonzentration an H_2SeO_3 , der besonders im ersten Falle auf Bildung von „Adsorptionsverbindungen“ schließen läßt.

6. Die Mannigfaltigkeit der in der Literatur angegebenen Verbindungsreihen mancher Heteropolysalze läßt sich hier nach oft bei analytisch annähernd identischen und chemisch und kristallographisch nicht unterscheidbaren Salzen dadurch erklären, daß gewisse Grundverbindungen mit Bestandteilen der Laugen Adsorptionsverbindungen bilden.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 14. Mai 1921.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 1921.
