

Die Darstellung von Selensäure mittels Ionenaustauschers. II.

B. BLANKA

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät,
an der J. E. Purkyně-Universität, 611 37 Brno*

Eingegangen am 24. Oktober 1973

Zur Publikation angenommen am 20. Dezember 1973

Mittels Ionenaustauschers wurde aus einer Lösung von Kalium- und Mangan(II)-Selenat Selensäure von hoher Reinheit bereitet. Die Lösung von Kaliumselenat und Selensäure wurde durch Oxidation von seleniger Säure mit Kaliumpermanganat gewonnen. Das bei der Oxidation gebildete Mangandioxid wurde mit Wasserstoffperoxid in Selensäuremedium zu Mangan(II)-Selenat überführt.

Selenic acid of high purity was prepared by means of ion exchanger from a solution of potassium and manganese(II) selenates. The solution of potassium selenate and selenic acid was obtained by oxidation of selenious acid with potassium permanganate. The manganese dioxide formed in the oxidation was converted with hydrogen peroxide in selenic acid medium into manganese(II) selenate.

Die selenige Säure konnte nach älteren Literaturangaben [1–3] mit Kaliumpermanganat unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumselenat und hydratisiertem Mangandioxid quantitativ zu Selensäure oxidiert werden:



Mit Rücksicht auf die sehr schwache Filtrierbarkeit des gebildeten voluminösen Niederschlags $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurde zur stark saueren Reaktionsmischung Wasserstoffperoxid hinzugefügt, das das Mangandioxid in Selensäureumgebung zu Mangan(II)-Selenat reduzierte:



Zur Selensäuregewinnung hatte sich auch die Methode bewährt, bei der zuerst der größere Teil der selenigen Säure mit Wasserstoffperoxid behandelt [4, 5] und die restliche Oxidation mit Kaliumpermanganat durchgeführt wurde.

Experimenteller Teil

A. 77,4 g H_2SeO_3 (0,2 Val) wurde in 400 ml destillierten Wassers gelöst, die Lösung auf 30°C erhitzt und unter ständigem Rühren nach und nach insgesamt 63,2 g (0,2 Val) feingeriebes Kaliumpermanganat hinzugefügt bis die für MnO_4^- -Ionen charakteristische Dauerfärbung erreicht wurde. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Labortemperatur stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde — falls notwendig — noch eine

kleine Menge Permanganat hinzugegeben. Dann wurde bei Normaltemperatur unter ständigem Rühren 30%iges Wasserstoffperoxid so lange tropfenweise beigelegt, bis sich beinahe der ganze Niederschlag gelöst hatte. Die schwach sauer reagierende Mischung wurde mäßig erwärmt und filtriert; das Filtrat wurde sofort mit Wasser auf das Gesamtvolumen von 2400 ml aufgefüllt. Die fast farblose Lösung wurde dann sogleich durch eine Schicht des Ionenaustauschers Ostion KS, in der Gesamtmenge von 1000 ml, gegossen. Vorher wurde der Ionenaustauscher mit 12% HCl in den H^+ -Zyklus überführt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug $2 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$. Nachdem die ganze Lösungsmenge durchgeflossen war, wurde der Ionenaustauscher mit ungefähr 500 ml Wasser gewaschen. Die so gewonnene verdünnte Selensäure wurde durch Erwärmen — zuerst in offenem Gefäß, dann bei vermindertem Druck — eingeeengt. Die Ausbeute betrug 84 g H_2SeO_4 , d. h. 96,4% der Theorie (berechnet auf die Menge der verwendeten selenigen Säure). Die Ausbeute ist nur von der Reinheit der selenigen Säure und vom gründlichen Auswaschen der Selensäure aus dem Ionenaustauscher abhängig.

B. 250 g H_2SeO_3 (1,94 Mol) wurde mit 880 g 30%igem Wasserstoffperoxid übergossen (ungefähr 7,8 Mol, d. h. ca. das Vierfache der theoretischen Menge) und die Lösung wurde über Nacht bei Labortemperatur stehengelassen. Am nächsten Tag wurde die Lösung aufgeköcht und das zurückbleibende Wasserstoffperoxid wurde zum größten Teil, mittels Destillation bei vermindertem Druck, abgetrennt. Ein kleiner Rest des Peroxids ist nicht hinderlich, da es bei Zugabe von Permanganat zerstört wird. Laut Analysenergebnissen enthielt die Lösung 72% Selensäure und 28% seleniger Säure. Dann wurde die Lösung mit 500 ml Wasser verdünnt und unter Kühlung Kaliumpermanganat hinzugefügt. Der weitere Vorgang ist mit dem in Absatz A beschriebenen identisch. Der Verbrauch an Permanganat betrug ungefähr 60 g, so daß zur Entfernung der K^+ - und Mn^{2+} -Ionen nach Verdünnung auf die Gesamtmenge von 8 l, 1000 ml Ionenaustauscher verwendet werden konnte. Die Ausbeute betrug 270 g 100% Selensäure.

Die auf diese beiden Arten dargestellte Selensäure enthielt weder K^+ -, noch Mn^{2+} - oder SeO_3^{2-} -Ionen.

Reagenzien

Die selenige Säure wurde durch Oxidation von Selen mit Salpetersäure gewonnen. Das Selen wurde in vierfacher Menge von 30% HNO_3 gelöst und die Lösung zum Trocknen verdampft. Nach Abrauchen der überschüssigen Salpetersäure wurde der Abdampfrückstand in heißem Wasser aufgelöst und die Lösung filtriert. Nach Einengen der Lösung wurde die kristalline selenige Säure durch Filtrieren abgetrennt.

Kaliumpermanganat — rein.

Wasserstoffperoxid — mediz. 30%. Nach Bedarf, wurde das Konservierungsmittel durch Destillation bei vermindertem Druck entfernt.

Ostion KS (stark saurerer Kationenaustauscher auf Styren—Divinylbenzol-Basis, ein Produkt der Gesellschaft für chemische und metallurgische Erzeugung, Ústí n./Labem); wurde auf dem üblichen Wege mit 12% HCl in den H^+ -Zyklus überführt,

Analytische Methoden

Die K^+ - und Mn^{2+} -Ionen wurden qualitativ nach den üblichen Methoden mit Natriumhexanitro-Kobaltat(III) und Bleidioxid nachgewiesen.

Die Bestimmung von H_2SeO_3 und H_2SeO_4 erfolgte jodometrisch: Zu einer bestimmten

Menge der Lösung von verdünnter Selensäure wurde eine Stärkelösung, weiter eine kleine Menge verdünnter HCl und Kaliumjodid hinzugefügt. Titriert wurde mit 0.1 N-Na₂S₂O₃ bis zum Verschwinden der blauen Färbung [6].

Die Konzentration von H₂SeO₄ wurde alkalimetrisch, bzw. jodometrisch bestimmt [6].

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion der selenigen Säure mit Kaliumpermanganat ist mäßig exothermisch und verläuft völlig quantitativ im Sinne der Gleichung (1). Trotz der großen Menge des sich dabei bildenden, dunkelbraunen, hydratisierten Mangandioxids, ist die Farbe der Reaktionsmischung auch mit einer kleinen Menge überschüssiger MnO₄⁻-Ionen gut sichtbar. Der Verlauf der Reaktion wurde konduktometrisch verfolgt. Die Titration der selenigen Säure mit Kaliumpermanganat bestätigte die Richtigkeit der Gleichung (1), d. h. für 3 Mol H₂SeO₃ wurden 2 Mol KMnO₄ verbraucht. Der durch die Reaktion entstehende voluminöse Niederschlag von MnO₂ · xH₂O ist sehr fein und daher schwer filtrierbar. Deshalb wurde es aus der Reaktionsmischung durch nachträgliche Reaktion mit Wasserstoffperoxid (2) entfernt. Die gebildete Lösung von Kalium- und Mangan(II)-Selenat muß sofort nach Abfiltrieren mit einer größeren Wassermenge verdünnt werden, da bei höherer Konzentration dieser Salze die spontane Reduktion von SeO₄²⁻ zu SeO₃²⁻ und die Oxidation von Mn²⁺ zu MnO₂ vor sich geht, was sich durch die Bildung einer feinen Trübung bemerkbar macht. Bei stärkerer Verdünnung der Lösung wird diese Erscheinung nicht beobachtet, zumindest nicht in größerem Maße. Jedenfalls empfiehlt es sich jedoch, sofort nach Beendigung der Reaktion (2), nach dem Filtrieren und der Verdünnung mit Wasser auf das entsprechende Volumen, die Verarbeitung der Lösung zu Selensäure mittels eines Ionenaustauschers vorzunehmen. Bei Einhaltung dieser Bedingungen wurde in der Selensäure keine selenige Säure nachgewiesen. Bei einer höheren Konzentration der freien Selensäure (Darstellung B) wurde die erwähnte Reduktion von SeO₄²⁻ zu SeO₃²⁻ und die Bildung der Trübung durch MnO₂ · xH₂O nicht beobachtet.

Die Lösung von Kalium- und Mangan(II)-Selenat muß so verdünnt werden, daß die Konzentration der von der Ionenaustauschersäule abfließenden Selensäure nicht mehr als ungefähr 3,5% beträgt. Wenn man zum Ionenaustausch eine konzentriertere Lösung einsetzt, werden bei der Sorption die Mn²⁺-Ionen bevorzugt und die Konzentration der dadurch freigesetzten Selensäure hindert die Sorption der K⁺-Ionen. Diese werden erst bei einer höchstens 3,5% Konzentration der Selensäure ausgetauscht.

Die Oxidationsstufe der selenigen Säure durch Wasserstoffperoxid zu Selensäure ist von der Reinheit der benützten Säure, bzw. des Selendioxids abhängig. Enthält die Säure auch nur eine verhältnismäßig sehr geringe Menge Kationen, die die Zersetzung des Wasserstoffperoxids katalysieren, verläuft die Oxidation nur zu einem kleinen Teil; deshalb muß von der Möglichkeit einer vorherigen Oxidation mit Wasserstoffperoxid Abstand genommen werden. Keinesfalls ist jedoch die Oxidation der selenigen Säure zu Selensäure durch Wasserstoffperoxid quantitativ [5].

Falls die verwendete selenige Säure oder das Kaliumpermanganat SO₄²⁻-Ionen enthält, wurde zur Reaktionslösung noch vor dem letzten Abfiltrieren von Mangandioxid, eine kleine Menge Bariumkarbonat oder -hydroxid p. a. hinzugefügt.

Einen beträchtlichen Nachteil der Bereitung von Selensäure aus Kalium- und Mangan(II)-Selenat bildet die Notwendigkeit einer starken Verdünnung ihrer Lösungen bevor der Ionenaustauscher verwendet wird. Die Ausbeuten sind jedoch praktisch quantitativ, berechnet auf die verwendete Menge von Selen oder seleniger Säure. Bei

Verwendung von Magnesiumselenat [6] genügt eine schwächere Verdünnung seiner Lösung, doch die Bereitung dieses Salzes ist verhältnismäßig zeitraubend und verlustig, so daß die Ausbeute der Gesamtdarstellung bei weitem niedriger sind als im ersten Fall.

Literatur

1. Mathers, F. C. und Bonsib, R. S., *J. Amer. Chem. Soc.* **33**, 704 (1911).
2. Metzner, R., *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **123**, 236 (1896).
3. Metzner, R., *Ann. Chim. Phys.* **15**, 208 (1898).
4. Gilbertson, L. J. und King, G. B., *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 180 (1936).
5. Maliňák, B., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **21**, 1073 (1956).
6. Blanka, B., Toužín, J. und Vižďová-Koloušková, M., *Scripta Facult. Sci. Natur. UJEP Brunensis*, No. 499, 1 (1969).

Übersetzt von T. Guttmanová