

В. М. Тараян и Л. А. Элиазян

О произведении растворимости гидроокиси четырехвалентного церия

Величина произведения растворимости гидроокисей металлов имеет большое практическое значение, преимущественно в аналитической химии и технологии. В литературе последних лет вопросу произведения растворимости гидроокисей металлов и методике ее определения посвящено много работ. Вместе с тем, определению произведения растворимости гидроокиси четырехвалентного церия уделялось мало внимания и в основных справочниках соответствующие данные отсутствуют. Это следует объяснить тем, что для определения рН растворов четырехвалентного церия, являющихся сильными окислителями, ни один из электродов с водородной функцией, кроме стеклянного электрода, не может быть применен.

Первая и, фактически, единственная работа, посвященная определению рН начала осаждения гидроокиси четырехвалентного церия стеклянным электродом, принадлежит Боулсу и Партриджу [1]. Авторы, не задаваясь целью определить произведение растворимости соответствующей гидроокиси, поставили перед собою задачу выяснить возможность отделения церия от других элементов редкоземельной группы путем точной регулировки рН исследуемого раствора.

Следует отметить, что несмотря на появление опалесценции при значениях рН равных 1,60, авторы за рН начала осаждения принимают значение $\text{pH} \approx 2,70$. Вместе с тем указанное определение было выполнено только для одной концентрации церия, а именно 0,01 м. В связи с этим несколько сомнительны данные для произведения растворимости гидроокиси четырехвалентного церия ($1,9 \cdot 10^{-48}$ м/л), полученные расчетным путем Коренманом [2] на основании данных Боулса и Партриджа, тем более, что расчет $\text{Pr}_{\text{Ce}}(\text{OH})_4$ был произведен Коренманом для температуры в 18° , а рН начала осаждения измерялась [1] при 25° .

Вышеуказанные обстоятельства послужили основанием для более детального определения произведения растворимости гидроокиси четырехвалентного церия.

Экспериментальная часть

Для определения произведения растворимости гидроокиси четырехвалентного церия мы пользовались методикой, предложенной Бриттоном [3].

Значение рН начала осаждения гидроокисей связано с их произведением растворимости. Определяя концентрацию водородных ионов, при которой образуется осадок, и концентрацию осаждаемых ионов, можно вычислить произведение растворимости соответствующей гидроокиси. Следовательно, сущность примененного метода определения произведения растворимости заключалась в определении рН при начинающемся осаждении гидроокиси из раствора соли данного металла определенной концентрации. Для расчета произведения растворимости применялась формула:

$$[Me^{n+}] [OH^-]^n = \text{Пр}_{\text{Me(OH)}_n},$$

откуда

$$[Me^{n+}] \left\{ \frac{K_w}{[H^+]} \right\}^n = \text{Пр}_{\text{Me(OH)}_n}$$

и

$$\lg [Me^{n+}] + n \lg K_w - n \lg [H^+] = \lg \text{Пр}_{\text{Me(OH)}_n},$$

а в нашем случае

$$p\text{Пр}_{\text{Ce(OH)}_4} = 4pK_w - 4pH - \lg[\text{Ce}^{4+}] \quad (1)$$

Все измерения рН производились нами потенциометром типа ППТВ-1. В измерительную установку включался усилитель с лампой Л-6-Ж-1Ж. Нуль-инструментом служил стрелочный гальванометр с чувствительностью $1^\circ = 0,09 \cdot 10^{-6}$ А. Стеклоэлектрод был изготовлен из стекла Мак-Иннеса и Доля. Калибровка стеклянного электрода производилась ежедневно по 4 буферам, рН которых предварительно измерялся водородным и хингидронным электродом. Система не термостатировалась, но колебания температуры не превышали $1,0-1,5^\circ\text{C}$. Титрования производились $0,1828$ н. раствором едкого натра. Нормальность сульфата церия устанавливалась по оксалату натрия (гарантированный препарат) в сернокислой среде при температуре $70-90^\circ$. Результаты титрования $0,0106$ м раствора сульфата церия раствором указанной выше щелочи приведены в виде графика на рисунке 1. За рН начала осаждения принималось то значение рН, при котором становилась заметной хотя бы незначительная муть. Последняя наблюдалась при значениях рН, соответствующих прямолинейному участку АВ (см. рис. 1). Участок АВ характеризуется постоянством значений рН и, по-видимому, является областью, где в основном происходит процесс осаждения гидроокиси четырехвалентного церия.

При сопоставлении кривой, приведенной на рисунке 1 с кривой, полученной Боулсом и Партриджем (см. рис. 2) ясно видно, что этого характерного участка на кривой этих авторов отметить невозможно и поэтому последняя дает весьма приближенное представление о рН начала осаждения.

Описанное измерение было повторено для различных концентраций раствора сульфата церия. Каждое измерение было повторено 2—3

раза. Результаты сведены в таблицу 1. Данные, приведенные в таблице 1, показывают, что с увеличением концентрации ионов церия соответственно смещается и рН начала осаждения в область более низких

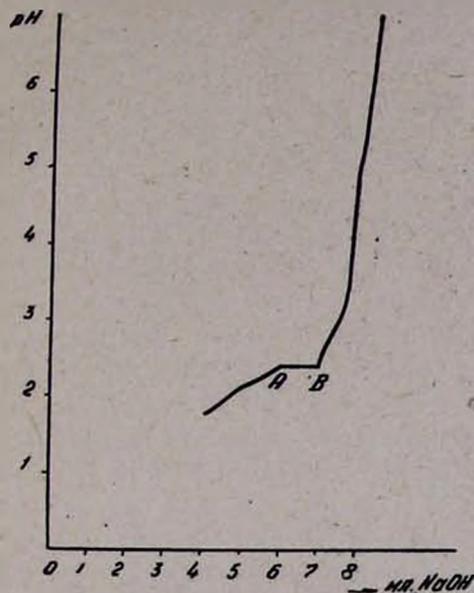


Рис. 1. Кривая титрования 0,0106 м раствора $Ce(SO_4)_2$ 0,1828н раствором NaOH.

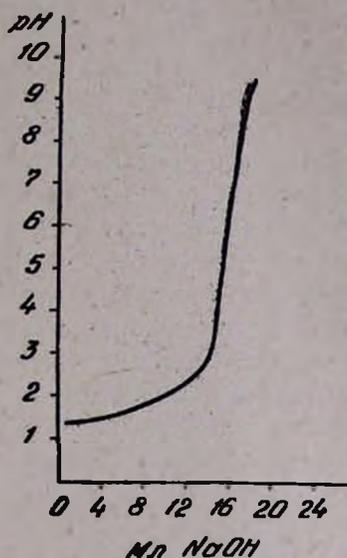


Рис. 2. Кривая титрования раствора четырехвалентного церия 0,1м раствором NaOH, по Боудсу и Партриджу.

значений рН. На полное осаждение затрачивается примерно 3,30 эквивалента щелочи. С достаточной точностью определить эту цифру трудно, так как процесс осаждения гидроокиси четырехвалентного церия заканчивается при довольно низких значениях рН, когда в испытуемом растворе имеется еще некоторое количество свободной серной кислоты и вследствие этого скачок потенциала наступает не точ-

Таблица 1

Результаты определения начала осаждения гидроокиси по величине рН ($t=17-18^\circ$)

№ пп	Исходная кон-центр. Ce^{4+}	Конц. H_2SO_4 в исх. раз.	Конц. Ce^{4+} к нач. осажд.	pCe^{4+}	рН н. осаж.	Произведение растворимости
1	$3,70 \cdot 10^{-3}$	0,2 н	$2,01 \cdot 10^{-3}$	2,69	2,60	$2,5 \cdot 10^{-51}$
2	$3,70 \cdot 10^{-3}$	0,2 »	$2,04 \cdot 10^{-3}$	2,69	2,59	$2,4 \cdot 10^{-51}$
3	$1,23 \cdot 10^{-2}$	0,3 »	$4,51 \cdot 10^{-3}$	2,35	2,13	$4,4 \cdot 10^{-51}$
4	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,3 »	$4,81 \cdot 10^{-3}$	2,32	2,30	$1,9 \cdot 10^{-51}$
5	$2,96 \cdot 10^{-2}$	1,0 »	$6,57 \cdot 10^{-3}$	2,29	2,08	$7,2 \cdot 10^{-51}$
6	$3,78 \cdot 10^{-2}$	2,0 »	$6,72 \cdot 10^{-3}$	2,28	2,00	$6,7 \cdot 10^{-51}$

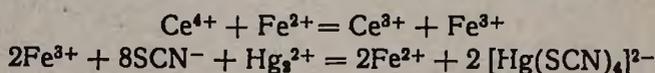
Ср. значение $Pr_{Ce(OH)_4} = 4,18 \cdot 10^{-51}$

но в конечной точке титрования, а после полной нейтрализации свободной кислоты, что, несомненно, сопряжено с затратой добавочного количества раствора едкой щелочи.

Учитывая порядок полученной величины (10^{-51}), следует признать, что данные для растворов различных концентраций довольно хорошо согласуются.

Для подтверждения достоверности полученной нами для $\text{PrCe}(\text{OH})_4$ величины последняя была также определена методом, принципиально схожим с методом Фиалкова и Аксельрода [4]. Согласно этим авторам, метод Бриттона приводит к неудовлетворительным результатам; поэтому они предлагают метод, заключающийся в растворении гидроокиси в растворе соли соответствующего металла. В полученном растворе, насыщенном гидроокисью исследуемого металла, определяется концентрация катиона и измеряется рН. Этих данных достаточно для вычисления Пр. Для расчета применяется приведенная выше формула (1).

В нашем случае исходные растворы готовились с высоким содержанием кислоты (во избежание гидролиза четырехвалентного церия) и, следовательно, для нейтрализации этого раствора, вернее для того, чтобы можно было вызвать гидролиз этого раствора, потребовалось бы значительное количество гидроокиси четырехвалентного церия. По этой причине указанный метод был несколько изменен нами, а именно: гидролиз соли четырехвалентного церия вызывался не добавлением гидроокиси четырехвалентного церия, а разбавлением раствора соли церия водой до наступления гидролиза. Полученный раствор, содержащий осадок, периодически взбалтывался, рН раствора измерялся через небольшие интервалы времени, пока его значение не достигало постоянной величины. После установления равновесия в тщательно отцентрифугированном растворе меркуроредуктометрически определялась концентрация четырехвалентного церия [5]:



Полученные описанным способом значения рН и pCe^{4+} пересчитывались на соответствующее $\text{PrCe}(\text{OH})_4$ (см. табл. 2). При сопоставлении значений $\text{PrCe}(\text{OH})_4$, приведенных в таблицах 1 и 2 и полученных различными методами, нетрудно заметить, что интересующее нас значение $\text{PrCe}(\text{OH})_4$ получается одного порядка с вполне удовлетворительной точностью.

Таблица 2
Результаты определения $\text{PrCe}(\text{OH})_4$ в гидролизованном растворе сульфата церия ($t=18^\circ$)

Опыт	pCe^{4+}	рОН	Произведение растворимости
1	1,38	12,28	$3,1 \cdot 10^{-51}$
2	1,71	12,40	$0,6 \cdot 10^{-51}$
3	2,23	12,45	$0,93 \cdot 10^{-51}$

ср. $1 \cdot 54 \cdot 10^{-51}$

В ы в о д ы

1. Определен рН начала осаждения гидроокиси четырехвалентного церия для растворов четырехвалентного церия с концентрацией Ce^{4+} , $3,70 \cdot 10^{-3}$ — $3,78 \cdot 10^{-2}$.

2. Двумя различными методами определено произведение растворимости гидроокиси четырехвалентного церия. Оно оказалось равным I— $4,18 \cdot 10^{-51}$ и II— $1,54 \cdot 10^{-51}$.

Ереванский государственный университет
им. В. М. Молотова.

Поступило 24 IV 57

Վ. Մ. Թառայան և Լ. Ս. Էլիազյան

ՔԱՌԱՐԺԵՔ ՑԵՐԻՈՒՄԻ ՇԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ԼՈՒՇԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԱՐՏԱԴՐՅԱԼԻ ՈՐՈՇՄՍՆ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Որոշված է քառարժեք ցերիումի հիդրօքսիդի լուծելիության արտադրյալը $Ce(OH)_4$ -ի նստեցման սկզբին համապատասխանող pH-ի արժեքի հիման վրա, համաձայն հետևյալ բանաձևի՝

$$[Me^{n+}] [OH^-]^n = L_{Me(OH)_n}$$

$Ce(OH)_4$ -ի L_{ω} (լուծելիության արտադրյալի) համար ստացվել է հետևյալ միջին արժեքը՝ $4 \cdot 18 \cdot 10^{-51}$

Նշված $Ce(OH)_4$ -ի L_{ω} -ի արժեքը հաստատված է նաև հետևյալ եղանակով. ցերիումի աղը ենթարկվել է մասնակի հիդրոլիզի. հավասարակշռություն հաստատվելուց հետո լուծույթում որոշվել են pCe^{4+} -ը և pH-ը: Ստացված տվյալների հիման վրա հաշված $L_{\omega}[Ce(OH)_4]$ -ի արժեքը (թվի կարգը) համընկավ առաջին եղանակով ստացված արժեքի հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. A. C. Bowles, H. M. Partridge, Ind. Eng. Ch., Ann. Ed., 9, 124 (1937).
2. И. М. Коренман, ЖОХ, 25, 1859 (1955).
3. X. T. C. Бриттон, Водородные ионы, ОНТИ, Химтеорет, Ленинград, 1936 г.
4. Я. А. Филалов и Н. В. Аксельрод, Укр. хим. журнал, 16, 75 (1950).
5. В. М. Тараян, Изв. АН АрмССР, серия ФМЕТ наук, 3, 677 (1950).