

В. М. Тараян и Л. А. Элизаян

Исследование реакции образования пирофосфатов церия

Известно, что пирофосфаты щелочных металлов реагируют с цери- и цероинами с образованием труднорастворимых осадков и комплексных соединений. Однако процесс образования указанных соединений достаточно детально не изучался, и в литературе описаны только препаративные методы их получения. Так, добавлением избытка пирофосфата натрия к церосоли была выделена $Ce_2(P_2O_7)_2 \cdot 12H_2O$ [1], насыщением раствора пирофосфорной кислоты карбонатом церия (III) получен гидропирофосфат церия $CeHP_2O_7$ [2], растворением окиси церия (III) в расплавленном метафосфате натрия выделена соль $CeNaP_2O_7$ [3].

Образование церипирофосфата описано у ряда авторов [1,4], которые для этой цели нагревали церопирофосфат с соляной кислотой, содержащей бром.

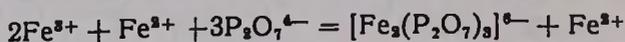
Для целей химического анализа необходимо исследование процесса образования указанных соединений в испытуемом растворе, без предварительного выделения, что, как известно, осуществимо методами физико-химического анализа. Подобных данных в литературе обнаружить нам не удалось. В связи с этим возникла необходимость определить состав соединений, образующихся при взаимодействии пирофосфата с цери- и цероинами.

Задачей настоящей работы является определение состава трудно-растворимых цери- и церопирофосфатов. Исследование проводилось методами потенциметрического и амперометрического титрования.

1. Изучение реакции образования церопирофосфата

Для этого исследования применялся раствор хлорида церия (III), титр которого устанавливался оксидиметрически, перманганатом [5]. Раствор пирофосфата натрия был приготовлен из дважды перекристаллизованной соли, и титр его определялся весовым методом, в виде пирофосфата магния. Титрование раствора хлорида церия (III) пирофосфатом осуществлялось компенсационным методом, на обычной потенциметрической установке, с измерительной линейкой и стрелочным гальванометром. Индикаторным электродом служила платиновая пластинка поверхностью в $1\frac{1}{2}$ см², электродом сравнения — каломельный электрод.

Ввиду отсутствия потенциалобразующей пары, была использована индицирующая реакция

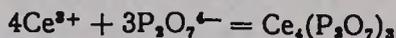


т. е. потенциалобразующей служила $\sim \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ система. С этой целью к исследуемому раствору прибавлялась одна капля насыщенного на холоду раствора соли Мора.

При низких значениях pH осадок церопирофосфата заметно растворим, поэтому титрование проводилось в интервале значений pH 4–6.

Кривая титрования приведена на рисунке 1, а результаты сведены в таблице 1.

Из приведенных данных следует, что скачок потенциала наступает в момент завершения реакции:



В интересах большей убедительности полученных данных, для определения состава церопирофосфата, был применен также и метод

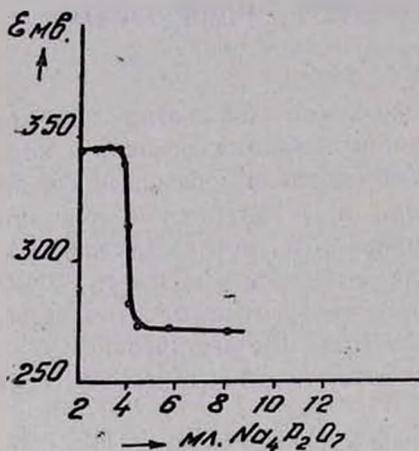


Рис. 1.

гидролитического осаждения, сущность которого [6] заключается в том, что осаждаемый катион титруют анионом очень слабой кислоты, добавляя ее в виде щелочной соли. При этом образуется малорастворимая или слабо диссоциирующая соль. Конец титрования

Таблица

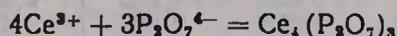
Результаты титрования хлорида церия (III) перофосфатом натрия

Взято CeCl_3			Затрачено $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$			Отношение $\frac{\text{CeCl}_3}{\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7}$
раствора в мл	М CeCl_3	миллимолей	раствора в мл	М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	миллимолей	
5	0,0289	0,1445	4,3	0,0253	0,1088	1,33
5	0,0289	0,1445	4,3	0,0253	0,1088	1,33

определяется по резкому снижению концентрации ионов водорода. Пока идет осаждение, раствор не содержит избытка аниона слабой кислоты и $[\text{H}^+]$ мало изменяется. Когда же осаждение заканчивается в растворе оказывается избыток ионов слабой кислоты, они гидролизуются с образованием OH^- ионов и, следовательно, концентрация водородных ионов сильно уменьшается. В описываемом нами случае

раствор хлорида церия (III) титровался раствором пирофосфата натрия. Одновременно регистрировалось изменение рН* на протяжении всего процесса титрования. Соответствующая кривая титрования приведена на рисунке 2, а результаты собраны в таблице 2.

Перегиб на этой кривой отмечает конец количественно протекающей реакции:



т. к. резкое изменение рН наблюдается при соотношении затраченных объемов $\approx 1,30$. Тем самым подтверждаются результаты, полученные ранее ферри-ферроэлектродом.

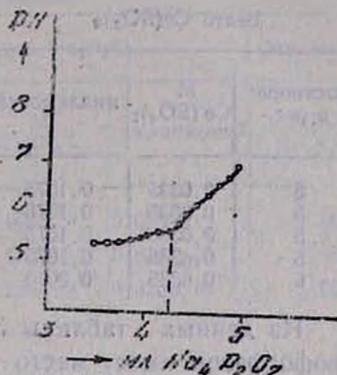


Рис. 2.

Таблица 2

Результаты титрования хлорида церия (III) пирофосфатом натрия

Взято CeCl_3			Затрачено $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$			Отношение $\frac{\text{CeCl}_3}{\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7}$
раствора в мл	М	миллимолей	раствора в мл	М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	миллимолей	
5	0,0289	0,1445	4,3	0,0253	0,1088	1,33
5	0,0289	0,1445	4,4	0,0253	0,1113	1,29
6	0,0289	0,1734	5,25	0,0253	0,1328	1,30
6	0,0289	0,1734	5,25	0,0253	0,1328	1,30

2. Изучение реакции образования церипирофосфата

Для этой серии опытов был использован раствор сульфата церия (IV), содержащий в 1н. концентрации серную кислоту. Титр этого раствора устанавливался по оксалату натрия при нагревании. Само титрование проводилось потенциометрическим методом. В процессе титрования наблюдалось медленное падение потенциала, а конец реакции осаждения церипирофосфата отмечался хорошо выраженным скачком потенциала.

Испытуемый раствор содержал некоторое количество церо-иона. Последний образовывал потенциалобразующую пару с цери-ионом и при указанной выше кислотности не осаждался.

Кривая титрования приведена на рисунке 3, а результаты даны в таблице 3.

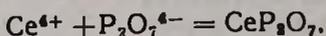
* В качестве электрода с водородной функцией был использован хингидронный электрод.

Таблица 3

Результаты титрования сульфата церия (IV) пирофосфатом натрия

Взято $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$			Затрачено $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$			Отношение $\frac{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}{\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7}$
раствора в мл	М $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	миллимолей	раствора в мл	М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	миллимолей	
5	0,0335	0,1675	6,6	0,0253	0,1669	1,00
5	0,0335	0,1675	6,55	0,0253	0,1657	1,01
5	0,0335	0,1675	6,70	0,0253	0,1695	0,99
5	0,0335	0,1675	6,50	0,0253	0,1644	1,01
6	0,0335	0,2010	7,80	0,0253	0,1973	1,01

Из данных таблицы 3 следует, что при осаждении Ce^{4+} иона пирофосфатом имеет место реакция



конец которой и отмечается скачком потенциала (рис. 3).

Достоверность этой реакции была подтверждена также и амперометрическим методом. В этом случае титрование проводилось на платиновом вращающемся электроде, при насыщенном каломельном электроде сравнения, по току восстановления Ce^{4+} иона, и поэтому

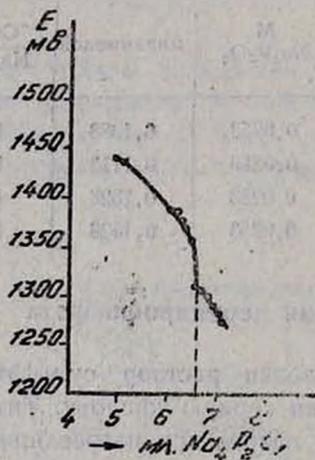


Рис. 3.

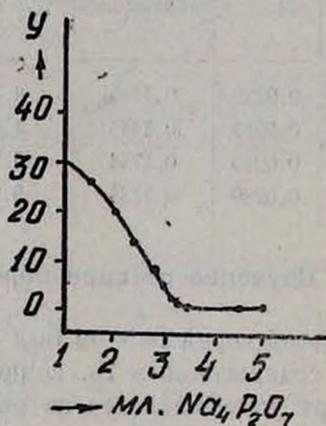


Рис. 4.

кривая титрования имеет форму типа б (см. рис. 4). Перелом на этой кривой соответствует количественному осаждению церипирофосфата.

Состав образующегося осадка определяется соотношением затраченных объемов раствора церисульфата и пирофосфата натрия (см. табл. 4).

Таким образом, как потенциометрическим, так и амперометрическим методами удалось показать, что при осаждении сульфата церия (IV) пирофосфатом реакция протекает согласно уравнению:

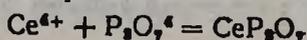


Таблица 4

Результаты амперометрического титрования сульфата окиси церия пирофосфатом натрия

Взято $Ce(SO_4)_2$			Затрачено $Na_4P_2O_7$			Отношение $\frac{Ce(SO_4)_2}{Na_4P_2O_7}$
раствора в мл	М $Ce(SO_4)_2$	миллимолей	раствора в мл	М $Na_4P_2O_7$	миллимолей	
2,5	0,0335	0,08375	3,3	0,0253	0,08349	1,00
2,5	$0,335 \cdot 10^{-3}$	$0,8375 \cdot 10^{-3}$	3,3	$0,253 \cdot 10^{-3}$	$0,8349 \cdot 10^{-3}$	1,00
2,5	$0,335 \cdot 10^{-3}$	$0,8375 \cdot 10^{-3}$	3,25	$0,253 \cdot 10^{-3}$	$0,8225 \cdot 10^{-3}$	1,00

Вопрос о составе пирофосфатных комплексов церия будет рассмотрен отдельно.

В ы в о д ы

1. Методом потенциометрического титрования, применением ферри-ферроэлектрода, изучен состав осадка церопирофосфата. Последний соответствует формуле: $Ce_4(P_2O_7)_2$.

Аналогичные результаты получены методом гидролитического осаждения.

2. Потенциометрическим и амперометрическим титрованием показано, что состав осадка церипирофосфата следует выражать формулой CeP_2O_7 .

Ереванский государственный университет

Поступило 6 V 1958

Վ. Մ. Թառայան և Ն. Ս. Էլիսազյան

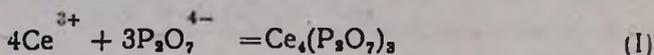
ՑԵՐԻՈՒՄԻ ՊԻՐՈՓՈՍՖԱՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ներկա աշխատանքի նպատակն է պարզաբանել ցերիումի (III) և (IV) աղերի հետ պիրոֆոսֆատի փոխազդեցութիւնն պրոդուկտների բաղադրութիւնը: Գրականութիւն մեջ գտել ենք միայն մի ցուցում, որի համաձայն ցերիումի (III) պիրոֆոսֆատին վերագրվում է $(CeHP_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$ ֆորմուլան:

Ցերոպիրոֆոսֆատի առաջացման ուսումնասիրութիւնը կատարել ենք ցերիումի (III) քլորիդը պիրոֆոսֆատով պատենցիոմետրիկ եղանակով տիտրելու միջոցով, Fe^{3+}/Fe^{2+} պատենցիալ գոյացնող սխտեմի ներկայութեամբ, ինչպես նաև հիդրոլիտիկ նստեցման մեթոդով, խինհիդրոնային էլեկտրոդով գրանցելով pH-ի արժեքը: Որոշման երկու մեթոդների արդիւնքները

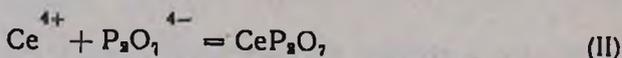
լավ համընկնում են և ցույց են տալիս, որ պոտենցիալի թռիչքը տեղի է ունենում I ռեակցիայի վերջանալու մոմենտին՝



Վերահիշյալից հետևում է, որ ցերոպիրոֆոսֆատի բաղադրութանը համապատասխանում է $\text{Ce}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ֆորմուլան:

Ցերիպիրոֆոսֆատի բաղադրութունը որոշել ենք ցերիումի (IV) սուլֆատը պիրոֆոսֆատով պոտենցիոմետրիկ և ամպերոմետրիկ եղանակով տիտրելու միջոցով:

Ցերիպիրոֆոսֆատի նստեցման վերջը, որին համապատասխանում է ցերիումի (IV) սուլֆատի և նատրիումի պիրոֆոսֆատի 1:1 հարաբերութունը, նշվում է լավ արտահայտված պոտենցիալի թռիչքով՝



(II) Ռեակցիայի ճշտութունը հաստատված է նաև ամպերոմետրիկ եղանակով, Ամպերոմետրիկ կորի վրա բեկումը համապատասխանում է ցերիպիրոֆոսֆատի նստեցմանը, որին կարելի է վերագրել CeP_2O_7 ֆորմուլան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Rosenheim, T. Triantaphyllides, Ber. 48, 582 (1915).
2. S. Iolin, Bull. Soc. chim. Fr. (2) 21, 533 (1874).
3. A. Wallroth, Bull. Soc. chim. (2) 39, 316 (1883).
4. R. I. Carney, E. Campbell, J. Am. Chem. Soc. 36, 1134 (1914).
5. G. Goffart, Analyt. Chim. Acta 2, 140 (1943).
6. И. М. Кольцов, В. А. Стенгер, Объемный анализ. Гостехиздат, Москва-Ленинград, 1950, т. 1, стр. 89.