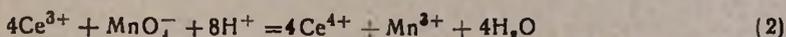
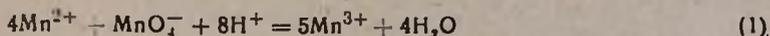


В. М. Тараян, Л. А. Элизян и Г. А. Дарбинян

Полярографическое определение состава пирофосфатного комплекса четырехвалентного церия

Объемно-аналитическое определение церия (аналогично определению марганца) основано на предварительном его окислении висмутатом натрия или персульфатом аммония с последующим восстановлением образовавшегося четырехвалентного церия титрованным раствором восстановителя. Непосредственное оксидиметрическое определение как марганца [1], так и церия [2] было предложено сравнительно недавно, причем для этой цели было использовано то обстоятельство, что трехвалентный марганец и четырехвалентный церий образуют с пирофосфат-ионом комплексы высокой стабильности. Вследствие этого окислительно-восстановительные потенциалы Mn^{3+}/Mn^{2+} - и Ce^{4+}/Ce^{3+} -систем снижаются настолько, что становится легко осуществимым прямое перманганатометрическое определение марганца и церия по схеме:



В связи с широким применением этих реакций возникает вопрос о составе указанных пирофосфатных комплексов.

Из широко известных методов определения состава комплексных соединений хорошо себя зарекомендовал полярографический метод.

Равновесная концентрация металла (центрального иона) в полярографическом методе определяется по сдвигу потенциала полуволны при добавлении к исследуемому раствору аддендов в различных концентрациях, причем для расчетов применяется уравнение:

$$(E_{1/2})_{\text{компл.}} - (E_{1/2})_0 = \frac{0,059}{n} \lg K - \frac{0,059}{n} p \lg C_x f_x \quad (3)$$

где $(E_{1/2})_{\text{компл.}}$ и $(E_{1/2})_0$ величины потенциалов полуволны в растворах комплексной (с добавкой адденда) и простой соли; K —константа нестойкости; C_x —концентрация адденда, f_x —коэффициент его активности и p —координационное число образуемого комплекса. При помощи этого уравнения можно определить координационное число комплекса и его константу нестойкости.

Полярографический метод был применен Кольтгофом и Уотерсом

[3] при определении состава пирофосфатного комплекса трехвалентного марганца. Авторы использовали уравнение Яндера и Спандау [4]:

$$M_x = \left(\frac{Z_k \cdot D_k}{Z_x \cdot D_x} \right)^2 \cdot M_k \quad (4)$$

где M_x и M_k —молекулярные веса соответствующих соединений, D_k и D_x —коэффициенты диффузии, а Z_k и Z_x —их удельная вязкость. Из приведенного выражения следует, что если известны коэффициенты диффузии, то при примерно одинаковой удельной вязкости, зная молекулярный вес одного (M_k), можно определить молекулярный вес интересующего нас соединения.

Определение коэффициента диффузии осуществляется полярографическим методом с использованием уравнения Ильковича:

$$J_d = 605n CD^{1/2} m^2 t^{1/2} \quad (5)$$

Кольтоф и Уотерс [3] поставили перед собой задачу разработать полярографическое определение марганца. Одновременно полученные для диффузионного тока значения были ими использованы для расчета коэффициента диффузии пирофосфатного комплекса трехвалентного марганца. Однако измерения были произведены при значениях $pH=2,3$, где в равновесии, наряду с $H_2P_2O_7^{2-}$ -ионами, имеется значительное количество $H_3P_2O_7^-$ -ионов (30–35%), и соответственно коэффициент диффузии исследуемого раствора определяется не одним индивидуальным соединением, а смесью различных пирофосфатных комплексов трехвалентного марганца.

Метод Яндера и Спандау является несколько приближенным, но в случае пирофосфатных комплексов, где молекулярный вес соответствующих аддендов довольно высок ($M_{H_2P_2O_7^{2-}} = 177$, $M_{H_3P_2O_7^-} = 176$ и $M_{H_4P_2O_7^{0-}} = 175$), он может быть с некоторой уверенностью применен, ибо при изменении координационного числа на единицу молекулярный вес комплексного соединения изменяется почти на 200 единиц.

Целью настоящей работы является: 1) выяснить на примере пирофосфатного комплекса трехвалентного марганца применимость вышеописанной методики полярографического определения молекулярного веса и, следовательно, координационного числа комплекса; 2) пользуясь этой методикой, определить состав церийпирофосфатного комплекса.

Экспериментальная часть

Все описанные ниже полярографические измерения проводились на электронном полярографе типа ЭРП-315, на диапазонах тока 20 и 50 μA с возможной ошибкой измерения диффузионного тока соответственно этим шкалам в 0,1 и 0,25 μA . Насыщенный каломельный электрод служил внешним анодом. Для подавления максимума применялись 2%-ные растворы гуммиарабика—для марганца и желатин—для церия. В целях изоляции ртути от раствора, содержащего пирофосфатный комплекс трехвалентного марганца или четырехвалентного

церия, т. е. для устранения возможности их восстановления, на дно электролизера наливался хлороформ. Температура поддерживалась в пределах $25^{\circ} \pm 0,5^{\circ} \text{C}$. Характеристика капилляра, равная $\mu\text{г} \cdot \text{т}^{-1} = 2,17 \text{сек}^{-1}$, определялась в пирофосфатном фоне при значениях $\text{pH} = 4,25$ и потенциале ртутного капельного электрода $= +0,1 \text{v}$ (Н.К.Э.). Для измерения pH применялись стеклянный электрод и ламповый потенциометр ЛП-5. Титр раствора сульфата двухвалентного марганца устанавливался амперометрически—по методу Гоффарта [2], а титр раствора четырехвалентного церия потенциометрически—по оксалату натрия [5].

Для получения пирофосфатных комплексов применялся пирофосфат калия.

Определение состава пирофосфатного комплекса трехвалентного марганца

Для получения пирофосфатного комплекса трехвалентного марганца известное количество двухвалентного марганца окислялось в присутствии пирофосфата стехиометрическим количеством титрованного раствора перманганата при соответствующем значении pH , согласно уравнению (1). При расчете концентрации Mn^{3+} -иона было учтено, что при реакции окисления двухвалентного марганца концентрация трехвалентного его соединения возрастает за счет восстановления перманганата (см. реакцию 1).

pH раствора пирофосфатного комплекса марганца во всех приведенных в таблице 1 измерениях был равен 4,25. Это значение соответствует моменту, когда в растворе практически весь пирофосфат находится в виде $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона (расчет проводился по формуле $\text{pH} = \sqrt{\rho K_2 + \rho K_3}$).

Из раствора воздух предварительно не удалялся, т. е. диффузионный ток комплекса трехвалентного марганца предшествует волне кислорода.

Измерения величины диффузионного тока пирофосфатного комплекса трехвалентного марганца проводились в 0,4 М растворе пирофосфата калия по добавлению 5 мл 2%-ного раствора гуммиарабика при напряжении $+0,1-0,0$ вольт (по отношению к насыщенному каломельному электроду). Для оценки истинного диффузионного тока из всего диффузионного тока вычитывалась величина остаточного тока (см. рис. 1).

Как видно из рисунка 1, поляррограммы достаточно четки. Результаты некоторых измерений приведены в таблице 1.

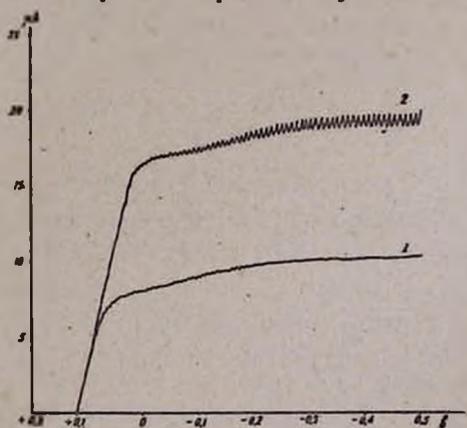


Рис. 1. 1. Поляррограмма фона. 2. Поляррограмма фона и 8,13 м.м раствора Mn^{3+} .

Таблица 1

Зависимость между величиной диффузионного тока
и концентрацией трехвалентного марганца

С Концентрация пирофос- фатного комплекса трехвалентного марганца в ммол/л	J _d Диффузионный ток в мА	J _d /С
4,423	11,20	2,53
5,528	14,20	2,56
5,085	13,50	2,55
3,252	8,50	2,61
3,252	8,30	2,55
		среднее 2,56

Из данных таблицы 1 видно, что величина J_d/С практически не меняется. Полученные результаты позволили применить значения J_d для расчета коэффициента диффузии раствора пирофосфатного комплекса трехвалентного марганца. Так, среднее значение величины J_d/С = 2,56 привело, при расчете с помощью уравнения Ильковича, к величине коэффициента диффузии для раствора исследуемого соединения

$0,395 \cdot 10^{-5}$. Затем с помощью уравнения Яндера и Спандау был рассчитан молекулярный вес комплекса, для чего были использованы данные коэффициента диффузии и молекулярный вес щавелевокислого комплекса кобальта [3] $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

$$M_x = \left(\frac{5,23 \cdot 10^{-6}}{3,96 \cdot 10^{-6}} \right)^2 \cdot 323 = 562$$

Отсюда координационное число для пирофосфатного комплекса трехвалентного марганца:

$$p = \frac{(562 - 55)}{176} = 2,88$$

Соответственно этому подтверждаются данные Кольтгофа и Уотерса о составе пирофосфатного комплекса трехвалентного марганца, который можно выразить формулой: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$.

Вместе с тем воспроизводимость метода позволяет с уверенностью применить его для определения состава пирофосфатного комплекса четырехвалентного церия.

Определение состава пирофосфатного комплекса церия

При определении величины диффузионного тока пирофосфатного комплекса четырехвалентного церия рН регулировался добавлением соляной или серной кислот. При этом получались одинаковые результаты; только во втором случае для подавления максимума требова-

лось в 4 раза больше раствора желатин. Волна восстановления кислорода начинается после волны восстановления церия.

Для полярографирования применялся раствор церийпирофосфатного комплексного соединения, полученного смешением (в мерной колбе) 20 мл 2М раствора пирофосфата калия и 10 капель 2%-ного раствора желатин с точно отмеренным количеством титрованного раствора сульфата церия. Затем рН раствора с помощью стеклянного электрода доводился до необходимого значения, раствор в мерной колбе разбавлялся водой до метки и через 30 минут подвергался полярографированию.

Как уже было указано выше, при значении $\text{pH}=4,25$ в растворе практически вся пирофосфорная кислота находится в виде $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона. Поэтому, как и в случае с марганцем, первые измерения величины диффузионного тока были осуществлены при $\text{pH} = 4,25$. Результаты сведены в таблице 2 и приведены в виде соответствующих графиков на рисунке 2*.

Таблица 2

Зависимость между величиной диффузионного тока и концентрацией четырехвалентного церия

С Концентрация пирофосфатного комплекса четырехвалентного церия в ммоль/л	J _d Диффузионный ток в μA	J _d /C
1,979	4,80	2,42
1,979	4,80	2,42
1,979	4,85	2,44
1,979	4,85	2,44
2,968	7,15	2,40
2,968	7,05	2,37
3,958	9,80	2,46
3,958	9,70	2,45
		среднее 2,42

Таким образом, пропорциональность между диффузионным током и концентрацией ясно выражена и поэтому величина J_d/C сохраняет почти постоянное значение.

Из вышесказанного следует, что полярографическое определение четырехвалентного церия в присутствии пирофосфата вполне осуществимо и может быть применено для целей количественного анализа.

Что же касается состава исследуемого комплекса церия, то для определения последнего был рассчитан сначала коэффициент диффузии

* рН испытуемого раствора подвдился серной кислотой.

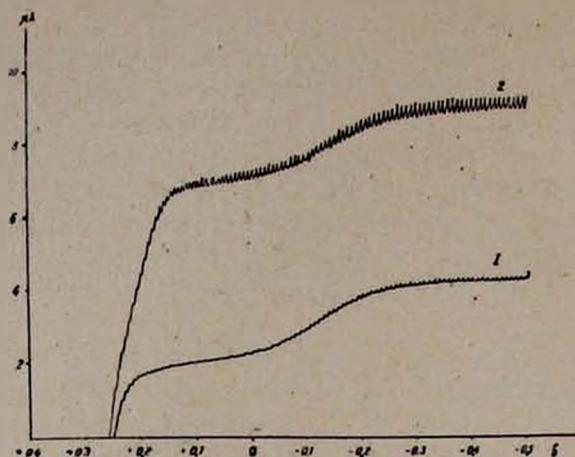


Рис. 2. 1. Полярограмма фона. 2. Полярограмма фона и 1,979 м.м раствора Ce^{4+} .

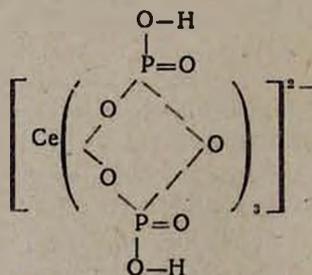
испытуемого раствора, оказавшийся равным $3,61 \cdot 10^{-6}$, а затем молекулярный вес церийпирофосфатного комплекса для $\text{pH} = 4,25$.

$$M_x = \left(\frac{3,95 \cdot 10^{-6}}{3,61 \cdot 10^{-6}} \right)^2 \cdot 583 = 687,$$

откуда

$$p = \frac{687 - 140}{176} = 3,10$$

Эта величина почти совпадает с теоретически ожидаемой. На основании полученных результатов состав церийпирофосфатного комплексного соединения можно выразить следующей формулой: $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{2-}$ или в структурном виде:



Измерения были повторены и при значениях $\text{pH} = 7,5$, когда находящиеся в равновесии пирофосфатные ионы на 90% представлены $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ -ионами.

Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3
Зависимость между величиной диффузионного тока
и концентрацией четырехвалентного церия

С Концентрация церий- пирофосфатного комплекса в ммоль/л	Jd диффузионный ток в мА	Jd/C
1,553	4,2	2,70
3,166	8,4	2,70
3,106	8,55	2,75
		среднее 2,71

Для этого случая M_x и, соответственно, p получаются:

$$M_x = \left(\frac{3,95}{4,13} \right)^2 \cdot 583 = 538$$

$$p = \frac{(538 - 140)}{175} = 2,26$$

Следовательно, состав соответствующего комплекса при значениях $pH = 7,5 - [Ce(HP_2O_7)_2]^{2-}$.

Следует отметить, что полярнографическому определению церия вышеописанным методом мешают марганец и большие количества трехвалентного железа.

В ы в о д ы

1. Проверена возможность определения молекулярного веса пирофосфатных комплексов трехвалентного марганца и четырехвалентного церия с помощью формулы Яндера и Спандау, для чего полярнографически определялся коэффициент диффузии указанных соединений в пирофосфатсодержащих растворах.

2. Состав пирофосфатного комплекса трехвалентного марганца может быть выражен формулой $[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{3-}$, где $p = 3$, что очень хорошо согласуется с данными Кольтгофа и Уотерса.

3. Впервые определен состав церийпирофосфатных комплексов при $pH = 4,25$ и $7,50$. Первому значению pH соответствует формула $[Ce(H_2P_2O_7)_3]^{2-}$, а второму — $[Ce(HP_2O_7)_2]^{2-}$.

4. Ввиду пропорциональности между величиной диффузионного тока и концентрацией пирофосфатного комплекса четырехвалентного церия становится возможным полярнографическое определение четырехвалентного церия в $0,4M$ пирофосфатном растворе при напряжении $+0,1-0,00$ вольт (по отношению к насыщенному каломельному электроду).

Վ. Մ. Թառայան, Լ. Ա. Էլիազյան և Հ. Ա. Դարբինյան

ԲԱՌԱՐԺԵՔ ԶԵՐԻՈՒՄԻ ՊԻՐՈՖՈՍՖՈՍԱՅԻՆ ԿՈՍՊԼԵՔՍԻ
ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՊՈԼՅԱՐՈԳՐԱՖԻԿ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցանդերի և Սպանդաուլի բանաձևի միջոցով ստուգված է նաարժեք և քառարժեք ցերիումի պիրոֆոսֆոտային կոմպլեքսների մոլեկուլային կշիռները որոշելու հնարավորությունը: Այդ նպատակով պոլլարոգրաֆիկ մեթոդով որոշված են հիշյալ միացությունների շիֆուզիայի գործակիցները:

Սաարժեք մանգանի պիրոֆոսֆոտային կոմպլեքսի բաղադրությունը կարելի է արտահայտել $[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{3-}$ ֆորմուլայով, որտեղ $p = 3$, որը շատ լավ համընկնում է Կոլտհոֆի և Ուոտերսի ստացած տվյալների հետ:

Առաջին անգամ որոշել ենք ցերիումի պիրոֆոսֆատային կոմպլեքսների բաղադրությունները $pH = 4,25$ -ի և $pH = 7,50$ -ի պայմաններում: Առաջինին համապատասխանում է $[Ce(H_2P_2O_7)_2]^{2-}$, իսկ երկրորդին՝ $[Ce(HP_2O_7)_2]^{2-}$ ֆորմուլան:

0,4 մոլ պիրոֆոսֆատային լուծույթի ֆոնում նկատի ունենալով կոնցենտրացիայի միջև գոյություն ունեցող համեմատականությունը, հնարավոր է որոշել քառարժեք ցերիումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Lingane, R. Karplus, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 18, 191 (1946).
2. G. Goffart, Analyt. Chim. Acta 2, 140 (1948).
3. J. M. Kollhoff, J. J. Watters, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 15, 8 (1943).
4. G. Jander, H. Spandau, Z. physik. Chem. A. 185, 325 (1939).
5. H. Willard, Joung. J. Am. Chem. Soc. 50, 1325 (1928).