

Л. А. Элиазян и В. М. Тараян

Исследование взаимодействия сульфата церия (III) с пирофосфатом калия

Настоящая работа является продолжением исследований, посвященных определению состава соединений, образующихся при взаимодействии пирофосфата с цери- и церо-ионами. Ранее методами потенциометрического и амперометрического титрования был определен состав труднорастворимых цери- и церопирофосфатов [1], а полярографическим методом был установлен состав церий—пирофосфатных комплексов [2]. Для сравнительно полного изучения соединений, образуемых солями церия с пирофосфатом, необходимо было исследовать также состав церопирофосфатных комплексных соединений, так как соответствующие литературные данные нам обнаружить не удалось. С этой целью интересующая нас система $Ce_2(SO_4)_3-K_4P_2O_7-H_2O$ была изучена методами физико-химического анализа: потенциометрическим (методом э. д. с.), измерением электропроводности и фототурбидиметрическим. Во всех случаях в качестве испытуемого применялся раствор сульфата закиси церия, титр которого устанавливался оксидиметрически перманганатом [3].

Раствор пирофосфата калия был приготовлен из свежепрокаленной соли, и титр его определялся весовым методом в виде пирофосфата магния.

Исследование системы $Ce_2(SO_4)_3-K_4P_2O_7-H_2O$ потенциометрическим методом

Исследование проводилось на изомолярной серии с суммой компонентов, равной 0,03 м. Измерения рН осуществлялись стеклянным электродом на ламповом потенциометре ЛП—5. Значение рН раствора пирофосфата калия предварительно подгонялось к значению рН раствора церосульфата ($pH \approx 2,9$).

В таблице 1 и на рисунке 1 приведены результаты потенциометрического исследования системы $Ce_2(SO_4)_3-K_4P_2O_7-H_2O$, из которых видно, что реакция взаимодействия между исследуемыми ионами протекает с выделением водородного иона, так как концентрация последнего в испытуемой смеси заметно возрастает.

Таблица 1

Изменение рН и $[H^+]$ в системе $Ce_2(SO_4)_3-K_4P_2O_7-H_2O$

$\frac{K_4P_2O_7}{Ce_2(SO_4)_3}$	мл 0,03 м $Ce_2(SO_4)_3$	мл 0,03 м $K_4P_2O_7$	рН	$[H^+] \cdot 10^3$
1,2	9,09	10,91	2,4	3,98
1,3	8,34	11,66	2,09	8,13
1,5	8,00	12,00	2,02	9,55
1,6	7,69	12,31	1,92	12,02
1,8	7,14	12,86	1,95	11,22
2,0	6,66	13,34	1,98	10,47
2,3	6,06	13,94	2,05	8,91
2,9	5,12	14,88	2,15	7,08
3,5	4,37	15,63	2,19	6,46
4,5	3,63	16,37	2,30	4,90
5,0	3,33	16,67	2,35	4,47

Наибольшая концентрация водородных ионов наблюдается в растворах, где соотношение концентраций исходных компонентов равно $\sim 1,5$.

Из этого следует, что пирофосфат калия и церосульфат образуют соединения при соотношении 1,5:1,0.

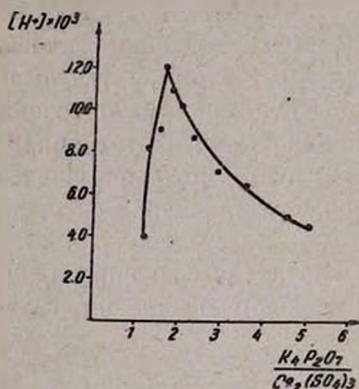
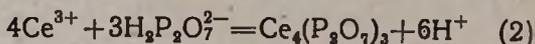
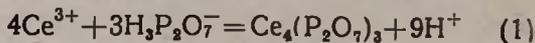


Рис. 1. Изменение $[H^+]$ в системе $Ce_2(SO_4)_3-K_4P_2O_7-H_2O$ ($\Sigma Ce_2(SO_4)_3 + K_4P_2O_7 = 0,03$ мол/л).

При указанном в таблице 1 значении концентрации водородных ионов в растворе пирофосфата калия одновременно присутствуют ионы $H_3P_2O_7^-$ и $H_2P_2O_7^{2-}$ ($pK_1 = 0,85$, $pK_2 = 1,96$, $pK_3 = 6,54$), следовательно взаимодействие пирофосфата с церо-ионом можно выразить следующими уравнениями:



При соотношении $K_4P_2O_7 : Ce_2(SO_4)_3$ от 1,5 и до 5,0 в исследуемой смеси наблюдается постепенное снижение концентрации водородных ионов, и дальнейшее взаимодействие между указанными компонентами на полученной кривой не отмечается.

Исходя из вышеприведенного, необходимо было исследовать ход интересующей нас реакции в более широком интервале рН. С этой целью в новой серии опытов предварительное подкисление раствора пирофосфата калия не проводилось, и раствор церосульфата ($pH \approx 2,8$) смешивался с раствором пирофосфата калия ($pH \approx 10,15$) с таким расчетом, чтобы сумма компонентов изомолярной серии была равна 0,05 м. Результаты приведены в таблице 2 и на рисунке 2.

Таблица 2

Изменение рН, электропроводности и оптической плотности в системе $Ce_2(SO_4)_3 - K_4P_2O_7 - H_2O$

$\frac{K_4P_2O_7}{Ce_2(SO_4)_3}$	мл 0,05 м $Ce_2(SO_4)_3$	мл 0,05 м $K_4P_2O_7$	рН	Электро-проводность	Оптическая плотность
0,5	13,33	6,67	3,14	0,0350	
1,0	10,00	10,00	3,45	0,0420	
1,4	8,33	11,67	3,79	0,0462	
1,5	8,00	12,00	3,90	0,0480	
1,6	7,69	12,31	3,98	0,0488	
1,7	7,40	12,60	4,22	0,0487	
1,8	7,14	12,86	4,61	0,0487	
1,9	6,89	13,10	5,05	—	
2,0	6,66	13,34	5,92	0,0465	
2,1	6,45	13,55	6,35	0,0463	
2,3	6,06	13,94	7,28	0,0465	
2,5	5,71	14,29	8,09	—	
2,7	5,40	14,26	8,25	0,0465	
3,0	5,00	15,00	—	0,0467	
3,2	4,76	15,24	8,41	0,0467	
3,4	4,54	15,46	—	0,0480	0,900
3,6	4,34	15,66	8,54	0,0483	0,490
3,8	4,16	15,84	8,56	0,0487	0,015
4,0	4,00	16,00	8,70	—	0,000
4,2	3,84	16,16	8,84	0,0485	0,000
4,5	3,63	16,37	—	0,0492	0,000
4,8	3,44	16,56	8,87	0,0495	0,000
5,0	3,33	16,67	8,86	—	0,000
5,3	3,17	16,83	9,03	0,0502	—
5,9	2,86	17,14	9,30	—	—
8,0	2,22	17,78	9,41	—	—
9,	2,00	18,00	9,51	—	—

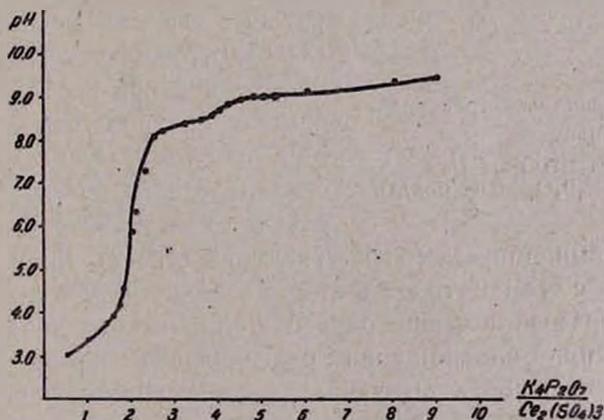
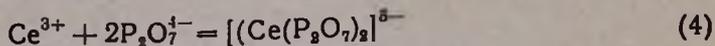
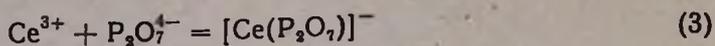


Рис. 2. Изменение рН в системе $Ce_2(SO_4)_3 - K_4P_2O_7 - H_2O$ ($\Sigma Ce_2(SO_4)_3 + K_4P_2O_7 = 0,05$ мол/л).

Приведенная на рисунке 2 кривая имеет 2 перегиба; при соотношении компонентов изомолярной серии: 2,0:1,0 и 4,0:1,0. Поэтому на основании полученных данных реакции образования церопирофосфатных соединений при исследованных концентрациях и значениях рН можно представить в виде следующих процессов:



Первый и второй процессы говорят о наличии процессов комплексообразования, указывая на состав образующихся комплексных соединений. Очень четко отмечается на полученной кривой ход реакции (3).

Исследование системы $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ методом электропроводности

Данные метода электропроводности (см. табл. 1 и рисунок 3) получены на реохордном мосте типа Р38—1958 исследованием той же изомолярной серии с суммарной концентрацией исходных компонентов, равной 0,05 мол/л. Система термостатировалась при температуре $29,0 \pm 0,10^\circ$.

Как видно из кривой электропроводности, в исследуемой системе имеет место образование нескольких продуктов взаимодействия пирофосфата с церо-ионами. Последнее отмечается на рассматриваемой кривой четырьмя перегибами при молярном соотношении компонентов: 1,5:1,0; 2,0:1,0; 3,0:1,0 и 4,0:1,0. Перечисленные перегибы, за исключением третьего (3,0:1,0), наблюдались и на кривой, полученной при исследовании этой же системы потенциометрическим методом. Поэтому взаимодействие пирофосфата с церо-ионами для этих трех случаев также может быть выражено

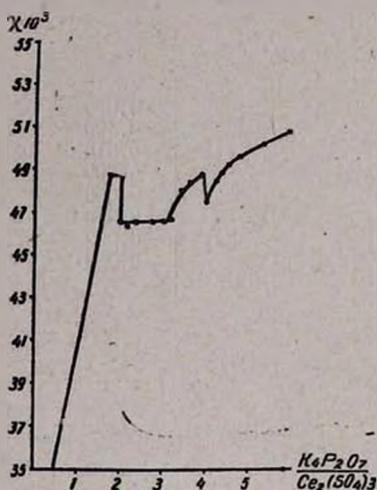
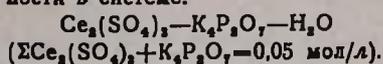
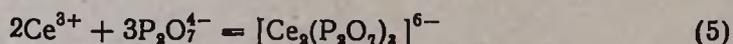


Рис. 3. Изменение электропроводности в системе:



с помощью вышеприведенных уравнений (1), (2), (3) и (4).

Вместе с тем метод электропроводности дополнительно регистрирует образование еще одного комплексного соединения, получающегося при соотношении реагирующих компонентов, равном 3,0:1,0, что для соответствующего члена изомолярной серии может быть выражено следующим уравнением:



Исследование системы $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ фототурбидиметрическим методом

Измерения производились на фотоэлектрическом колориметре—нефелометре ФЭК-Н-54 с зеленым светофильтром с растворами той

же изомолярной серии в области высоких значений для соотношения $K_4P_2O_7 : Ce_2(SO_4)_3$ (см. табл. 2 и рисунок 4).

На основании полученных результатов следует говорить об образовании растворимого комплексного соединения церопирофосфата, состав которого соответствует точке перегиба на кривой 4, т. е. соотношению исходных компонентов 4,0:1,0. В этой точке осадка еще нет и оптическая плотность раствора равна нулю, но уже при соотношении 3,8 появляется осадок и в связи с этим светопропускаемость исследуемого раствора уменьшается.

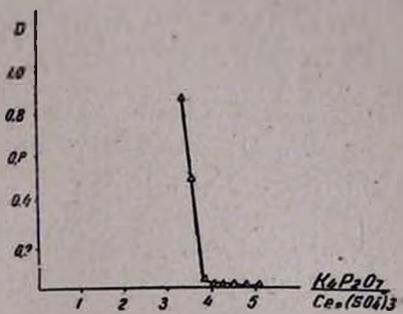
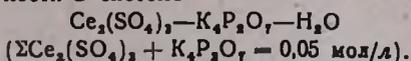


Рис. 4. Изменение оптической плотности в системе



Таким образом, образование в испытуемой системе $[Ce(P_2O_7)_2]^{5-}$ -иона подтверждается тремя независимыми методами: потенциометрическим, электропроводности и фототурбидиметрическим. Из сказанного следует, что описанные выше другие координационно менее насыщенные комплексные соединения церопирофосфата $K[Ce(P_2O_7)]$ и $K_2[Ce_2(P_2O_7)_2]$ — малорастворимы.

Выводы

1. Система $Ce_2(SO_4)_3 - K_4P_2O_7 - H_2O$ исследована методами потенциометрии, электропроводности и фототурбидиметрии.
2. Образование осадка состава $Ce_4(P_2O_7)_3$ показано методами потенциометрии и электропроводности.
3. В исследуемой системе образуются малорастворимые комплексные соединения $K[Ce(P_2O_7)]$ и $K_2[Ce_2(P_2O_7)_2]$. Возникновение первого из них установлено методом потенциометрии и электропроводности, а второго — только методом электропроводности.
4. Образование координационного наиболее насыщенного растворимого комплексного соединения $[K_2[Ce(P_2O_7)_2]]$ подтверждается тремя различными методами: потенциометрии, электропроводности и фототурбидиметрии.

Институт геологии
 АН АрмССР

Поступило 11 II 1951

Լ. Ս. Էլիսաբյան և Վ. Մ. Թառայան

ՑԵՐԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ (III) ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԻՐՈՖՈՍՖԱՏԻ ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ ֆ ո ֆ ո լ մ

Մեր նախորդ աշխատանքներում որոշվել է զԺվարալուծ ցերի- և ցերոպիրոֆոսֆատների բաղադրութունը ամպերոմետրիկ և պոտենցիոմետրիկ

եղանակով, իսկ պոլլարոգրաֆիկ եղանակով հաստատվել է ցերի պիրոֆոսֆատի բաղադրությունը: Պիրոֆոսֆատի հետ ցերիումի միացությունները համեմատաբար լրիվ բնութագրելու համար անհրաժեշտ էր նաև ուսումնասիրել ցերիպիրոֆոսֆատային կոմպլեքսային միացությունները:

$Ce_3(SO_4)_3-K_4P_2O_7-H_2O$ սխտեմը հետազոտված է պոտենցիոմետրիկ էլեկտրահաղորդականությամբ և ֆոտոտուրբիդիմետրիկ եղանակներով: $Ce_4(P_2O_7)_3$ նստվածքի առաջացումը ցույց է տրված պոտենցիոմետրիկ և էլեկտրահաղորդականության եղանակով:

Ուսումնասիրված սխտեմում առաջանում են դժվարալուծ միացություններ $K[Ce(P_2O_7)]$, $K_6[Ce(P_2O_7)_3]$ որոնցից առաջինի առաջացումը հաստատված է պոտենցիոմետրիկ և էլեկտրահաղորդականության եղանակով, իսկ երկրորդինը՝ միայն էլեկտրահաղորդականության եղանակով:

Կորոզիոնացիոն ավելի հազեցված $K_5[Ce(P_2O_7)_2]$ լուծելի կոմպլեքսային միացության առաջացումն ապացուցված է երեք տարբեր եղանակներով՝ պոտենցիոմետրիկ, էլեկտրահաղորդականության և ֆոտոտուրբիդիմետրիկ եղանակներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Л. А. Элиазян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 243 (1958).
2. В. М. Тараян, Л. А. Элиазян, Г. А. Дарбинян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 333 (1959).
3. G. Goffart, Anal. Chim. Acta 2, 140 (1948).