

В. М. Тараян и Л. А. Элизаян

Влияние pH и реакций комплексообразования на потенциал цери-церо системы

Известно, что изучение свойств ряда окислительно-восстановительных систем в присутствии комплексообразующих ионов и при изменении кислотно-основного равновесия среды позволяет, как теоретически обосновать классические методы анализа, ранее чисто эмпирически разработанные, так и разъяснить наблюдающиеся в практике химического анализа отклонения от теории и наметить пути разработки новых методов объемного анализа.

Авторы данной статьи поставили перед собой цель выяснить возможности разработки оксидиметрических методов определения церия. В связи с этим следовало в первую очередь изучить влияние кислотно-щелочного равновесия и процесса комплексообразования на потенциал цери-церо системы. Этим вопросам и посвящена нижеизложенная работа.

1. Влияние кислотно-щелочного равновесия на потенциал цери-церо системы

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал цери-церо системы был впервые определен Бауром и Глесснером [1]. Окислительный потенциал растворов церия в растворах различных кислот различной концентрации был экспериментально исследован рядом авторов [2, 3, 4]. Что касается зависимости потенциала указанной выше системы от кислотности в широком диапазоне значений pH, то в литературных источниках нам удалось найти только работу Сырокомского и Бондаревой [5]. Последние, не приводя систематических данных, дают только график зависимости окислительно-восстановительного потенциала цери-церо системы от pH (см. кривую I на рис. 1). Плавный ход приведенной авторами кривой свидетельствует о равномерном падении потенциала на всем интервале значений pH. Однако четырехвалентный церий при pH от 2 до 4 практически полностью переходит в осадок соответствующей гидроокиси [6, 7], что не могло не отразиться на ходе полученной кривой. Вместе с тем, авторы проводят свои измерения стеклянным электродом вплоть до значений pH 14, тогда как указанный электрод сохраняет функции водородного электрода только лишь до значения pH 9,5—10,0.

Таким образом, ощущая необходимость в систематических и более достоверных данных о зависимости потенциала цери-церо системы

от кислотно-щелочного равновесия, мы провели указанное исследование, пользуясь следующей методикой: рН исследуемого раствора, содержащего соль окиси и закиси церия, изменялся добавлением некоторого количества 1н. раствора едкой щелочи. По установлении равновесия стеклянным электродом определялся рН. Одновременно измерялась и соответствующая этому значению рН величина окислительно-восстановительного потенциала церий-церио системы.

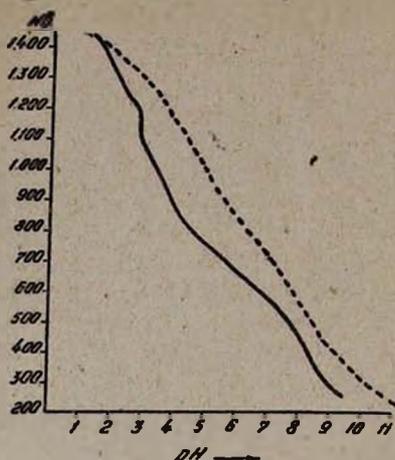


Рис. 1. Изменение окислительно-восстановительного потенциала Ce^{4+}/Ce^{3+} -системы в зависимости от кислотности среды. ----- по данным Сырокомского; ————— данные авто-ров.

Измерения производились на потенциометре ППТВ-1. В качестве нуля-инструмента служил стрелочный гальванометр ($1^\circ - 0,09 \cdot 10^{-6} A$). Стеклянный электрод был изготовлен из стекла Мак-Иннеса и Доля. Для измерения рН была использована схема усилителя с лампой типа „жолудь“. Все измерения производились в атмосфере азота. Последний предварительно очищался от следов кислорода с помощью установки, предложенной Коршун и Гельман [8], гарантирую-

щей получение азота, практически свободного от кислорода. Рабочий раствор щелочи освобождался от кислорода продуванием через него чистого азота. Сосуд, содержащий раствор щелочи, был соединен с бюреткой и все это приспособление было смонтировано подобно прибору типа Торнтон и Чепмэна [9], примененного Кольтгофом и Томичеком [10] для растворов трехвалентного титана. Исследуемый раствор содержал в 0,25 н. H_2SO_4 , цери- и церио-ионы в соотношении 1:1, с общей концентрацией, равной 0,0074 м/л.

Титрование производилось в стеклянном сосуде, плотно закрытом пробкой с 6 отверстиями: 1) для электролитического соединения, ведущего к насыщенному каломельному электроду, 2) для платинового электрода с поверхностью около 2 см^2 , 3) для стеклянного электрода, 4) капилляра бюретки со щелочью, 5) трубки для поступления азота, 6) капилляра для выхода азота. Стеклянный электрод содержал внутри себя стандартный $Ag-AgCl$ -электрод в 0,1н. HCl . Пробка целиком заливалась парафином и перед началом измерения через испытуемый раствор в течение 30 минут пропускался ток азота, после чего, также в токе азота, производилось титрование. Значение потенциала регистрировалось с точностью до 1 мв. Повторные измерения показали, что данные воспроизводимы с достаточной для химического анализа точностью, а именно до 0,01 в.

Наблюдения за изменениями температуры с начала и до конца опыта показали, что температура изменялась не более чем на один градус, и поэтому при упомянутой точности измерения применение термостата не требовалось. Полученные значения окислительно-восстановительного потенциала цери-церио системы в зависимости от величины pH приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1

Изменение окислительно-восстановительного потенциала цери-церио системы в зависимости от кислотности среды
($t=18$)°

pH	Потенциал Ce^{4+}/Ce^{3+} системы в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду	pH	Потенциал Ce^{4+}/Ce^{3+} системы в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду
1,26	1,43	5,42	0,73
1,46	1,40	5,71	0,71
1,80	1,35	6,02	0,66
2,17	1,29	6,60	0,61
2,35	1,24	7,20	0,56
2,52	1,23	7,70	0,50
2,85	1,11	8,16	0,43
3,35	1,04	8,50	0,35
4,00	0,87	9,50	0,26
4,96	0,76		

Учитывая особенности стеклянного электрода, для большей достоверности получаемых данных, измерениями был охвачен интервал значений pH 1,26—9,50.

Следует отметить, что до значений $pH \approx 2,5$ равновесие в исследуемом растворе устанавливается быстро. По достижении значения $pH \approx 3$, в связи с образованием осадка $Ce(OH)_4$, система приходит в равновесие по истечении некоторого промежутка времени.

Как видно из приведенной на рисунке 1 кривой, образование осадка $Ce(OH)_4$ приводит к заметному изменению окислительно-восстановительного потенциала рассматриваемой системы (перегиб на кривой при значениях pH 2,7—2,8). Полученные значения потенциала цери-церио системы говорят о том, что с повышением pH заметно повышается и восстановительный потенциал указанной системы.

2. Влияние реакций комплексообразования на потенциал цери-церио системы

Предварительными опытами было установлено, что число комплексообразователей, влияние которых на потенциал цери-церио системы следовало бы исследовать, чрезвычайно ограничено: Так, все органические кислоты, обычно применяемые для указанной цели, как-то: винная, лимонная, щавелевая и т. д., восстанавливают четырехвалентный церий. Восстанавливающее действие оказывают и комплексоны, и в частности трилон Б. В связи с этим был испробован фторид, образуя-

щий, как известно, довольно стабильный комплекс с Ce^{4+} -ионом. Однако соответствующие измерения осуществить не удалось, так как фтористые соединения церия на платиновый электрод действовали отвращающе; одновременно совершенно неприменимым становится стеклянный электрод, заменить который каким-либо другим электродом с водородной функцией не представляется возможным*. Поэтому были применены только полифосфаты, комплексообразующая способность которых уже в достаточной мере известна [11, 12, 13], а именно: пирофосфат и гексаметафосфат натрия. Опыты ставились в описанных выше условиях, с предварительным добавлением к испытуемому раствору соответствующего комплексообразователя в концентрации примерно $0,3 \text{ M}^{**}$, т. е. почти в насыщенном растворе.

а) Влияние пирофосфата на потенциал цери-церио системы

Для этих опытов был использован кристаллический пирофосфат $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ марки „ХЧ“.

Как и в предыдущем случае, зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы цери-церио от рН в присутствии пирофосфата изучалась посредством титрования щелочью; при этом отмечалось изменение рН и окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от количества прибавленной щелочи. Результаты сведены в таблицу 2 и приведены в виде графика на рисунке 2 (кривая I).

Таблица 2

Влияние пирофосфата на величину окислительно-восстановительного потенциала цери-церио системы при различных значениях рН

($t=22^\circ$)

рН	Потенциал $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ системы в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду	рН	Потенциал $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ системы в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду
1,99	0,96	6,61	0,57
2,24	0,93	6,80	0,56
2,50	0,90	7,07	0,53
2,83	0,85	7,16	0,52
3,02	0,84	7,70	0,51
3,40	0,80	7,83	0,50
3,68	0,77	8,10	0,49
4,40	0,71	8,63	0,48
4,78	0,68	8,96	0,47
5,12	0,65	9,05	0,47
5,48	0,63	9,30	0,46
5,98	0,59	10,40	0,32
6,40	0,58		

* Ввиду окислительных свойств Ce^{4+} -иона.

** Ограниченная растворимость примененных полифосфатов не позволила проводить исследование в зависимости от их концентрации.

Измерения производились в интервале значений рН 2—10. При значениях рН 4—6 наблюдается появление мути, что, по-видимому, обусловливается образованием осадка пирофосфата четырехвалентного церия. С дальнейшим повышением рН осадок полностью растворяется, переходя в растворимый комплекс*. При значениях рН $\approx 9,5$ и несколько выше наблюдаются признаки разложения пирофосфатного комплекса четырехвалентного церия. Последнее подтверждается не только соответствующим участком кривой, но и появлением желтой окраски в исследуемом растворе. Однако образование осадка цери- и церо-гидроокисей при указанном значении рН достаточно четко не отмечается.

Из приведенных данных видно, что присутствие пирофосфата отражается на потенциале цери-церио системы уже при низких значениях рН. В дальнейшем (рН ≈ 6) эффект почти исчезает и значения окислительно-восстановительного потенциала рассматриваемой системы в отсутствии и присутствии комплексообразователя почти не отличаются друг от друга.

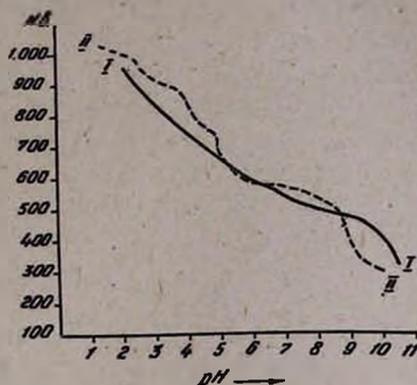


Рис. 2. Влияние пирофосфата и гексаметафосфата на величину окислительно-восстановительного потенциала Ce^{4+}/Ce^{3+} системы при различных значениях рН.

б) Влияние гексаметафосфата на потенциал цери-церио системы

Гексаметафосфат готовился согласно методу, предложенному Бронниковым и Постниковым [13]. Остальные условия опыта были описаны выше. Полученные данные приведены в таблице 3 и на рисунке 2 (кривая II).

Таблица 3

Влияние гексаметафосфата на величину окислительно-восстановительного потенциала цери-церио системы при различных значениях рН.
- ($t=24^\circ$)

рН	Потенциал Ce^{4+}/Ce^{3+} системы в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду	рН	Потенциал Ce^{4+}/Ce^{3+} системы в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду
1,28	1,03	5,78	0,62
1,68	1,02	6,00	0,59
1,90	1,00	6,20	0,58
2,18	0,99	6,80	0,57
2,57	0,94	7,46	0,55
2,80	0,94	7,88	0,54
3,40	0,89	8,03	0,53
4,01	0,79	8,43	0,51
4,71	0,75	8,90	0,40
5,01	0,67	9,0	0,35
5,40	0,65	10,20	0,31

* Состав образующегося осадка и комплексного соединения будет исследован особо.

В отличие от пирофосфата, в присутствии гексаметафосфата образования осадка не наблюдалось. При значениях рН 8,5—9,0 появлялась характерная для гидроокиси четырехвалентного церия желтоватая муть, что свидетельствовало о частичном разложении исследуемого комплексного соединения. При сравнении данных таблиц 2 и 3, а также кривых I и II, приведенных на рисунке 2, легко прийти к заключению, что влияние пирофосфата и гексаметафосфата на окислительно-восстановительный потенциал системы довольно схоже; лишь при значениях рН 8,5 наблюдается некоторое различие, что, по-видимому, обусловливается различным поведением низшей и высшей форм испытываемой окислительно-восстановительной системы в присутствии двух различных комплексообразователей.

В ы в о д ы

Определена зависимость величины окислительно-восстановительного потенциала цери-церио системы от рН. В интервале рН от 1,26 до 9,50 потенциал системы изменяется от 1,43 до 0,26 вольта. В присутствии пирофосфата, в интервале рН от 1,99 до 10,40 потенциал системы изменяется от 0,96 до 0,32 вольта. В присутствии гексаметафосфата в интервале рН от 1,28 до 10,2 потенциал системы изменяется от 1,03 до 0,31 вольта.

Во всех трех случаях с повышением значения рН заметно повышается и восстановительный потенциал исследуемой системы.

Ереванский государственный университет
им. В. М. Молотова

Поступило 27 VII 1957

Վ. Մ. Թառայան և Լ. Ա. Էլիզայան

рН-ի եւ ԿՈՍՊԼԵԲՍԱԳՈՅԱՑԱՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՑԵՐԻ-ՑԵՐՈ ՍԻՍՏԵՄԻ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ՎՐԱ

Ա մ ֆ ո փ ու մ

Տվյալ աշխատանքը նվիրված է ցերի-ցերո սիստեմի պոտենցիալի վրա թթվա-հիմնային հավասարակշռության և կոմպլեքսագոյացման պրոցեսի ազդեցության ուսումնասիրմանը:

Ցերի-ցերո սիստեմի օքսիդացնող-ռեդուցող պոտենցիալի կախումը рН-ից ուսումնասիրել ենք հիմքով տիրելու միջոցով. այս դեպքում рН-ի փոփոխությունը չափել ենք ապակյա էլեկտրոդով, իսկ рН-ի այդ արժեքներին համապատասխանող օքսիդացման-ռեդուցման պոտենցիալը՝ պլատինե էլեկտրոդով: Չափումներն ընդգրկել են рН-ի 1,26, 9, 50 ինտերվալը, որի դեպքում ցերի-ցերո սիստեմի պոտենցիալը փոփոխվել է 1,43-ից մինչև 0,26 վոլտ: $Ce(OH)_4$ նստվածքի գոյացումն առաջ է բերում փորձարկվող սիստեմի օքսիդացնող-ռեդուցող պոտենցիալի նկատելի փոփոխություն:

Նախնական փորձերով հաստատված է, որ կոմպլեքսազոլացնողների թիվը, որոնց ադրեցությունը ցերի-ցերո սխտեմի վրա անհրաժեշտ էր հետադոսել, շատ սահմանափակ է. այդ պատճառով կիրառել ենք միայն պոլիֆոսֆատներ՝ պիրոֆոսֆատ և հեքսամետաֆոսֆատ: Պիրոֆոսֆատի համար չափումները կատարել ենք рН-ի 2—10 ինտերվալում: рН-ի 4—6 ինտերվալում նկատվել է քառարժեք ցերիումի պիրոֆոսֆատի նստվածքի առաջացում: рН-ի հետագա մեծացման հետ նստվածքը լրիվ լուծվում է՝ անցնելով քառարժեք ցերիումի լուծելի կոմպլեքսի, որի քալքալումը նկատվում է рН 9,5 արժեքների դեպքում: Պիրոֆոսֆատի ներկայությունն անդրադառնում է ցերի-ցերո սխտեմի պոտենցիալի վրա դեռևս рН-ի ցածր արժեքներին դեպքում:

Հետազայում (рН≈6) տարբերությունը համարյա վերանում է, այսինքն փորձարկվող սխտեմի օքսիդացնող-անդոցող պոտենցիալի արժեքները կոմպլեքսազոլացնողի ներկայությամբ և բացակայությամբ համարյա չեն տարբերվում միմյանցից:

Նման ձևով կատարել ենք չափումներ նաև հեքսամետաֆոսֆատի ներկայությամբ և ստրբերություն պիրոֆոսֆատից, հեքսամետաֆոսֆատի ներկայությամբ նստվածքի առաջացում չի նկատվել: Քառարժեք ցերիումի կոմպլեքսը հեքսամետաֆոսֆատի հետ սկսում է քալքալվել рН-ի 8,5—9,0 ինտերվալում:

Իսկոր դեպքերումն էլ рН-ի արժեքի բարձրացման հետ նկատելիորեն աճում է նաև հետադոսված սխտեմի ռեդուցող պոտենցիալը:

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Baur, A. Glaessner, Z. Electrochem, 2, 534 (1903).
2. A. H. Kunz, J. Am. Chem. Soc., 53, 98 (1931).
3. Noyes, Garner, J. Am. Chem. Soc., 58, 1265 (1936).
4. G. F. Smith, C. A. Getz, Jnd. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 191 (1938).
5. B. C. Сырокомский, Т. Н. Бондарева, Заводская лаборатория, XVI, 1194, (1950).
6. J. Bowles, H. Pairidge, Jnd. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 124 (1937).
7. В. М. Тараян, Л. А. Элизян, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 189 (1957).
8. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, Москва—Ленинград, 1949 г., стр. 62.
9. W. M. Thornton, J. E. Chartann, J. Am. Chem. Soc., 43, 91 (1921).
10. W. M. Kolthoff, O. Tomicek, Rec. trav. chim., 43, 775, (1924).
11. G. Goffart, Analytica chem. Acta, 2, 140 (1948)
12. L. Germain, Chem. et Ind., 35, 1, 22. (1936)
13. А. Х. Броников и В. Ф. Постников, ЖПХ, 11, 1295 (1938).