

УДК.:546.185

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-CeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

ХУСАИНОВА Р.Ю., АБДЫКЕРИМОВА А.С.

ИГДуГТ им. акад. У. Асаналиева, КГТУ им. И. Раззакова

Система изучена при комнатной температуре с целью – изучить химизм взаимодействия компонентов водных систем, содержащих циклотетрафосфат аммония с хлоридом церия в водном растворе, выяснить характер и механизм протекания в системе вторичных реакций.

The system is studied under the room temperature for the purpose to study the chemism of the water system's components interaction, keeping cycletetraphosphate ammonium with chloride cerium in the water solution and to elucidate a character and mechanism of passing in the system of the second reactions.

Это система изучена методом остаточных концентраций при постоянной концентрации хлорида церия, равной 0,05 моль/л, и переменной концентрации циклотетрафосфата аммония в интервале $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}:\text{CeCl}_3 = n$ от 0,75 до 4,0.

Здесь сразу после смешивания исходных растворов, независимо от концентрации циклотетрафосфата аммония, наблюдаются гомогенные растворы. Однако, спустя некоторое время, продолжительность которого обуславливается исходным отношением компонентов - « n », появляется твердая кристаллическая фаза, количество которой постепенно возрастает. Зависимость длительности индукционного периода от отношения « n » приведена в таблице. Как видно из таблицы, наименьшее время (7 часов) до начала кристаллической фазы приходится на смесь, в которой $n=0,75$. Затем, по мере увеличения « n » индукционный период растет. При $n=3,0$ он составляет уже 42 дня.

Равновесие в системе устанавливается медленно и время его достижения также в разных точках разное. Оно зависит от численного значения « n » и возрастает в направлении его увеличения. Результаты

определения остаточных концентраций $P_4O_{12}^{4-}$, Ce^{3+} и pH в равновесных растворах, приведены в табл. и на рис. 1, 2.

Система $(NH_4)_4P_4O_{12}-CeCl_3-H_2O$, 25^0C . Исходная $[CeCl_3]=0,05 M$

Таблица

$n = \frac{(NH_4)_4P_4O_{12}}{CeCl_3}$	В равновесном растворе					В осадке	Длительность индукционного периода	Время установления равновесия, дни	
	pH	мг-ион/л		мг-ион/л					$\frac{P_4O_{12}^{4-}}{Ce^{3+}}$
		$P_4O_{12}^{4-}$	Ce^{3+}	$P_4O_{12}^{4-}$	Ce^{3+}				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0	6,30	-	50	-	-	-	-	-	
0,75	3,5	2,54	4,00	34,96	46,00	0,76	7 час	5	
1,0	4,2	8,10	8,92	41,90	41,08	1,02	12 дн	16	
2,0	4,4	78,05	27,71	21,95	22,29	0,98	30 дн	42	
3,0	4,6	145	45,10	5,02	4,90	1,03	42 дн	54	
4,0	4,8	200	50	-	-	-	В течение 60 дней осадок не выпадал		

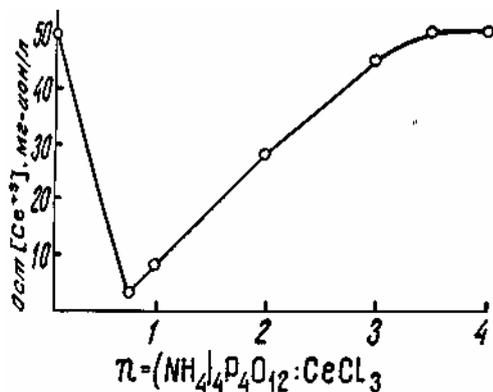


Рис.1. Остаточная концентрация Ce^{3+} в системе $(NH_4)_4P_4O_{12}-CeCl_3-H_2O$.

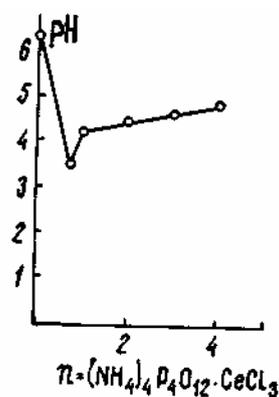


Рис.2. pH в системе $(NH_4)_4P_4O_{12}-CeCl_3-H_2O$.

Как видно из таблицы, растворимость в системе сначала уменьшается, достигает при $n=0,75$ минимума, а затем возрастает. При $n=4,0$ достигается полная растворимость твердой фазы. Рассчитанное на основании определения остаточных концентраций отношение $P_4O_{12}^{4-}:Ce^{3+}$ в

твердой фазе различно. В смеси, где исходные компоненты в мольном отношении $n=0,75$, оно равно $0,75$. В смесях, где исходные компоненты находятся в отношении $n=1,0$; $2,0$; $3,0$, отношение в твердых фазах равно $1:1$. Вероятно, при выстраивании растворов системы, первоначально образующиеся в смесях соединения $Ce_4(P_4O_{12})_3$ и $NH_4CeP_4O_{12}$ при $n=0,75$ и $n=1,0$ соответственно с течением времени кристаллизуются без изменения своего состава по неводным компонентам в виде малорастворимых соединений $Ce_4(P_4O_{12})_3 \cdot 16H_2O$ и $NH_4CeP_4O_{12} \cdot 4H_2O$.

Это подтверждается прямым химическим анализом твердых фаз, где $n=0,75$ и $n=1,0$. В табл. приведены результаты анализа осадков, образующихся в системе с участием церия, из которых следует, что составы твердых фаз отвечают формулам $Ce_4(P_4O_{12})_3 \cdot 16H_2O$ и $NH_4CeP_4O_{12} \cdot 4H_2O$. Таким образом, при выстаивании исходных смесей с $n=0,75$ и $n=1,0$ в них протекают вторичные реакции первого рода, т.е. образовавшиеся первоначально в растворах соединения кристаллизуются без разложения, т.е. без изменения своего состава по неводным компонентам.

Как было показано, в табл., твердые фазы, в которых отношение $P_4O_{12}^{4-}:Ce^{3+}$ также равно $1:1$, образуются и в смесях системы, где исходные компоненты находятся в отношении $n=2,0$ и $n=3,0$. Отношение исходных компонентов $n=2,0$ отвечает стехиометрическому соотношению их в комплексном соединении $(NH_4)_5[Ce(P_4O_{12})_2]$. Этот тип соединений, как было установлено выше, образуется в одноименных системах, содержащих циклотетрафосфаты лития, натрия и калия. Поскольку константа образования комплекса $[Lp(P_4O_{12})_2]^{5-}$ не зависит от природы внешней сферы, то и в рассматриваемой аммониевой системе, как и предполагалось, образуется такой же комплекс в виде комплексного соединения $(NH_4)_5[Ce(P_4O_{12})_2]$. Кристаллизация твердой фазы с $n=1:1$ в области образования комплексного соединения объясняется превращением, со

временем, комплексного циклотетрафосфата. Здесь, как и в аналогичной калиевой системе, кристаллизации подвержен продукт ступенчатой диссоциации комплексного соединения.



Результаты прямого химического анализа твердой фазы, образующейся при $n=4,0$: вторичная реакция (2) не протекает. Это объясняется тем, что ступенчатая диссоциация высшего комплексного соединения (1) подавляется избыточным количеством циклотетрафосфата аммония, находящегося в растворе. В растворе не создается необходимая концентрация смешанной соли $\text{NH}_4\text{CeP}_4\text{O}_{12}$ для ее кристаллизации. Формально, отсутствие в этих условиях вторичной реакции (2) можно объяснить полной растворимостью $\text{NH}_4\text{CeP}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в избытке циклотетрафосфата аммония.

Выводы:

1. Впервые методом остаточных концентраций изучено взаимодействие циклотетрафосфата аммония с хлоридом селена в водном растворе в широком интервале мольного отношения $n=(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}:\text{CeSe}_3$;

2. Установлено, что взаимодействие в системах $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12} - \text{CeSe}_3 - \text{H}_2\text{O}$ протекает сложно, сопровождаясь первичными и вторичными реакциями;

3. В результате первичного взаимодействия исходных веществ во всем исследованном интервале мольного отношения $n=(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}:\text{CeSe}_3=0,75-4,0$ в системах протекает ряд реакций с образованием в растворе метостабильного простого $-\text{Ce}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$, двойных $=(\text{NH}_4)_5[\text{Ce}(\text{P}_4\text{O}_{12})_2]$ циклотетрафосфата. Через определенный индукционный период в смесях из прозрачных растворов самопроизвольно кристаллизуются малорастворимые соединения (без разложения и с разложением первичных соединений). Реакции, не сопровождающиеся разложением первичных соединений, названы вторичными реакциями первого рода, с разложением – вторичными реакциями второго рода.

В точке $0,75 \leq n \leq 1,0$ выпадает в осадках вторичный продукт- $\text{Ce}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, $n \geq 2$ выпадает в осадок $\text{NH}_4\text{CeP}_4\text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ в результате разложения комплексного соединения.

4. Образующиеся в системах соединения выделены и идентифицированы методами химического, ИК – спектроскопического, РФ, ДТ, фроматографического анализов.

Литература

1. Аналитическая химия фосфора. //АН СССР М., Наука, 1974. -С. 30,31.
2. Мардиросова И.В., Бухалова Г.А., Алим М., Матросова В.А. Характеристика и свойства двойных фосфатов церия $MSe(PO_3)_4$, где $M=Li, Na, K, Rb, Cs$ // Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. по фосфатам. – Алма-Ата, 1984.-Ч.III.-С.505.