

Хусаинова Р.Ю., Абдыкеримова А.С.

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

УДК:546.185

Система изучена при комнатной температуре с целью – изучить химизм взаимодействия компонентов водных систем, содержащих циклотетрафосфата аммония с хлоридом самария 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 samarium in the water solution and to elucidate a character and mechanism of passing in the system of the second reactions.

Актуальность темы. Конденсированные фосфаты (КФ) поливалентных металлов обладают уникальными физико-химическими и техническими свойствами и являются основополагающими новой области материаловедения – неорганических фосфатных материалов.

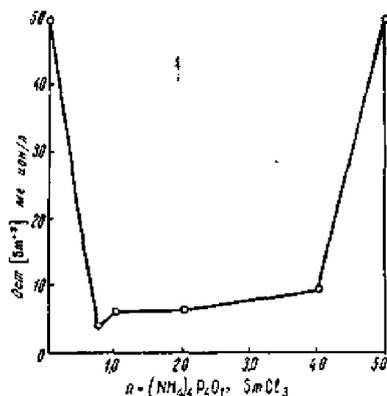
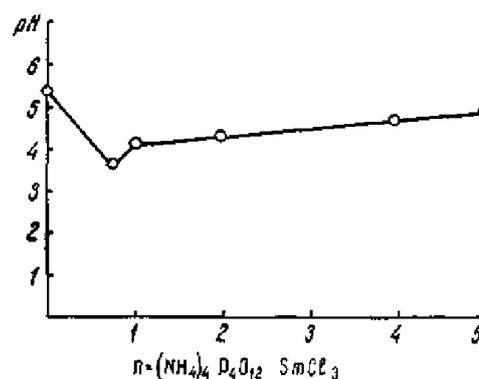
По мере синтеза новых соединений, изучения их свойств и разработки дешевых рациональных методов синтеза известных, а также новых солей конденсированных фосфатов, расширяется диапазон их практического применения.

Система изучалась при постоянной концентрации хлорида самария, равной 0,05 моль/л, в интервале «n» от 0,75 до 5,0. Сразу после смешивания исходных растворов образование осадков во всех областях системы не наблюдалось. В области системы, где $n = 0,75$, появление первых кристалликов твердой фазы происходило через 8-9 часов, в области, где $n = 4,0$, приблизительно, только через 30 дней, при $n = 5,0$, в течение 60 дней кристаллизация не происходила. Равновесие в системе устанавливалось не одновременно во всех областях системы, а в зависимости от мольного отношения исходных компонентов. С увеличением «n», время наступления равновесия возрастает.

В табл. приведены эти данные, а также результаты определения остаточных концентраций исходных компонентов и pH равновесных растворов. На рис. 1; 2; графически представлены результаты определения остаточной концентрации Sm^{3+} и pH равновесной системы. Система $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-SmCl}_3\text{-H}_2\text{O}$, 25°C. Исходная $[\text{SmCl}_3] = 0,05 \text{ M}$

Таблица

$\frac{\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}}{\text{SmCl}_3}$	В равновесном растворе			В осадке			Индукционный период часы, дни	Время установления равновесия, дни
	pH	мг-ион/л		$\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$	Sm^{3+}	$\frac{\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}}{\text{Sm}^{3+}}$		
		$\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$	Sm^{3+}					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	5,32	-	50	-	-	-	-	-
0,75	3,68	2,40	3,85	35,10	46,15	0,76	9 час	7
1,0	4,12	7,35	6,48	42,65	43,52	0,98	13 дн	20
2,0	4,32	56,00	6,36	44,00	43,64	1,01	18 дн	20
4,0	4,70	159,27	9,11	40,23	40,89	0,98	30 дн	48
5,0	4,84	250	50	-	-	-	В течение 60 дней осадок не выпадал	

Рис. 1. Остаточная концентрация Sm^{3+} в системе $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-SmCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ Рис. 2. pH в системе $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-SmCl}_3\text{-H}_2\text{O}$

Как видно из таблицы, отношение $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}:\text{Sm}^{3+}$ в твердой фазе в отдельных областях системы находится в зависимости от отношения исходных компонентов, в других - оно постоянное. При отношении $n = \text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}:\text{Sm}^{3+} = 0,75$

в исходной смеси в равновесной твердой фазе это отношение также равно 0,75. В смесях, в которых $n = 1,0; 2,0; 4,0$, в составе твердой фазы, отношение указанных ионов не меняется и численно равно 1:1. Результаты непосред-

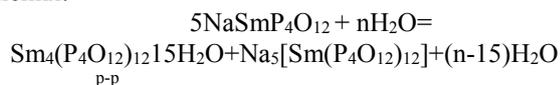
ственного химического анализа твердых фаз, приведены в табл. Из таблицы видно, что состав твердой фазы при $n=0,75$ может быть представлен формулой $\text{Sm}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Состав твердых фаз, образующихся в интервале $n = 1,0 - 3,0$ включительно, отвечает стехиометрическому соотношению компонентов в формуле $\text{NH}_4\text{SmP}_4\text{O}_{12}\text{H}_2\text{O}$.

Сопоставляя результаты изучения в системе с самарием с результатами изучения аналогичной системы с участием церия, очевидно, что в результате вторичных реакций, протекающих в этих системах, в одних и тех же областях в качестве твердых фаз образуются соединения аналогичного состава- $\text{Ln}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{LnP}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

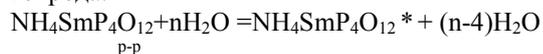
Следовательно, по своему химизму вторичные реакции в рассматриваемой системе в принципе одинаковы с вторичными процессами в системе с участием церия. Некоторые различия проявляются в растворимости твердой фазы - $\text{NH}_4\text{SmP}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в избытке циклотетрафосфата аммония. Как видно, растворимость самариевой соли, (в табл. и рис. 1), меньше чем аналогичной цериевой соли. Если полная растворимость последней происходит при $n = 4,0$, то аналогичная самариевая соль растворяется при $n = 5,0$.

В процессе изучения систем с участием РЗЭ, в частности, самария, возникла мысль, нельзя ли изменить характер вторичных реакций в заданном направлении сопряжением вторичных процессов и ионного обмена.

Возможность такого сопряжения вторичной реакции с ионным обменом в системах $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-LnCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ была изучена на примере самария ($\text{Ln}=\text{Sm}$). Напомним, что в растворе при $n = 1:1$ в системе $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-SmCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ с течением времени протекает вторичная реакция с диспропорционированием исходного соединения:

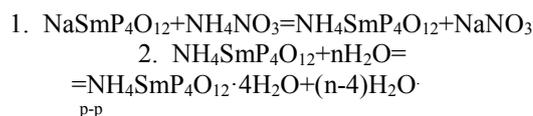


В аммониевой системе, как было показано, при $n = 1:1$ протекает вторичная реакция первого рода:



В систему $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-SmCl}_3\text{-H}_2\text{O}$, где $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}:\text{SmCl}_3 = 1:1$ (концентрация в растворе исходных компонентов $\text{Sm}^{+3} = 0,05$ моль /л), вводился NH_4NO_3 в эквивалентном с небольшим избытком количестве к $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$. Через 7-8 часов из раствора начиналось выпадение кристаллического осадка. Равновесие устанавливалось через 6-7 дней. Химический анализ осадка см. в табл. Образование аммонийной соли обусловле-

но сопряжением вторичной реакции с ионным обменом по реакции:



Таким образом, сочетанием вторичных реакций с ионным обменом в системах $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-LnCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ где $n = 1:1$, при введении растворимых солей аммония, и как потом установлено, калия, рубидия, цезия, таллия, (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl) мы получили в твердом состоянии смешанные соли

$\text{MLnP}_4\text{O}_{12}n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}=\text{NH}_4$, K , Rb , Cs , Tl , не прибегая к циклотетрафосфатам щелочных металлов, т.е. исходя из $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Выводы:

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

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

3. В результате первичного взаимодействия исходных веществ во всем исследованном интервале мольного отношения $n=(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}:\text{SmCl}_3 = 0,75 - 4,0$ в системах протекают ряд реакций с образованием в растворе метостабильного простого $-\text{Sm}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ двойных $=(\text{NH}_4)_5[\text{Sm}(\text{P}_4\text{O}_{12})_2]$ циклотетрафата. 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- $\text{Sm}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, $n \geq 2$ выпадает в осадок $\text{NH}_4 \text{Sm P}_4\text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{MSm}(\text{PO}_3)_4$, где $\text{M}=\text{Li}$, Na , K , Rb , Cs .//Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. по фосфатам. - Алма-Ата, 1984.-Ч.III.-С.505.