

З. Т. Динь, С. А. Бахтеев, Р. А. Юсупов

УЧЕТ КОЛЕБАНИЙ pH В СИСТЕМЕ $Pb(II)-H_2O-OH^-$ ПРИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

Ключевые слова: равновесия, водные растворы, потенциометрическое титрование, соединения свинца.

Предложена методика описания колебаний значений pH раствора при потенциометрическом титровании системы $Pb(II)-H_2O-OH^-$.

Keywords: equilibriums, aqueous solution, potentiometric titration, lead.

It has been proposed the method for predicting the chemical composition of the compounds formed in the $Pb(II)-H_2O-OH^-$ system.

Введение

Система, образованная смешением водного раствора соли свинца со щелочью, может находиться в состоянии, достаточно далеком от истинного равновесия. Отклонение от истинного равновесия определяется эффектами «памяти» раствора [1] и возможностью состояния системы в «колебательном режиме», кроме того, результаты синтеза кроме вышеуказанных эффектов сильно зависят от концентрации реагентов и температуры растворов. Таким образом, исследование данной системы представляет интерес для достижения воспроизводимых результатов при синтезе целевых соединений [2].

Экспериментальная часть

Для приготовления растворов $Pb(II)$ концентрации 0,1 моль/л использована соль $Pb(NO_3)_2$ «ч», которая растворялась в дегазированной дистиллированной воде. Раствор титранта готовился путем растворения неточной навески реактива NaOH «хч» в дистиллированной воде с последующей его стандартизацией раствором HCl, приготовленного в свою очередь по фиксаналу. Проводилось потенциометрическое титрование раствора $Pb(II)$ с использованием потенциометра «pH-150». Интервал добавления порций титранта составлял 30 с. Для перемешивания раствора использована магнитная мешалка «ММ1». Результат титрования показан на рис. 1.

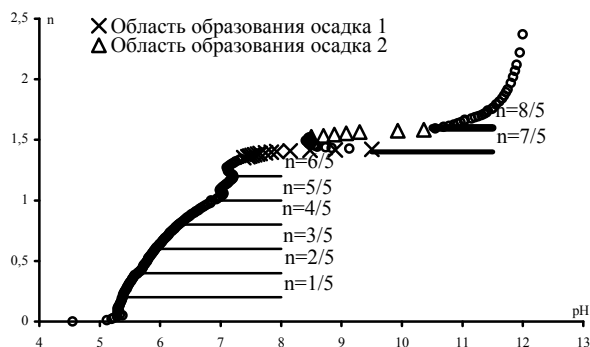


Рис. 1 - Потенциометрическое титрование раствора $Pb(II)$ стандартным раствором NaOH. $C_{Pb(II)} = 0,100$ моль/л, $C_{NaOH} = 0,100$ моль/л. n – отношение числа молей добавленного NaOH к числу молей $Pb(II)$

В области значений pH раствора, отмеченных крестиками (рис. 1) был синтезирован осадок на воронке Шота с использованием водоструйного насоса и колбы Бюхнера при небольшом промывании дистиллированной водой. Далее осадок был высушен при 80°C и проанализирован методом ТГА, результаты которого представлены на рис.2 и в табл.1.

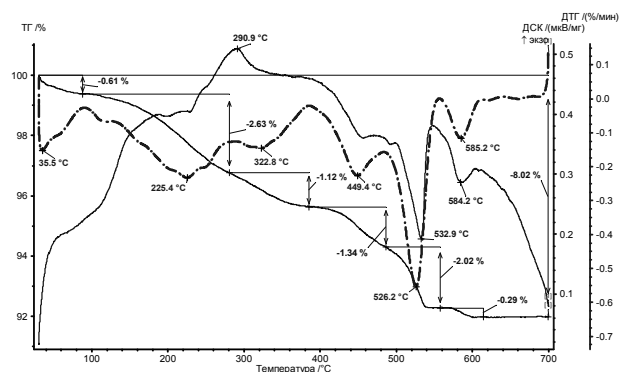


Рис. 2 - Кривая потери массы осадка по данным ТГА

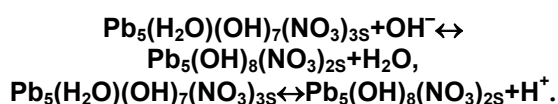
Таблица 1 - Определение состава осадков по данным ТГА. Остаток после ТГА PbO (массикот)

Удаляемые при ТГА соединения	Массовая доля потери массы, %	Предполагаемое исходное соединение	Массовая доля предполагаемого исходного соединения, %
H_2O гигр	0,32	H_2O	0,22
H_2O из внутренней сферы	2,29	H_2O	2,29
$1/2H_2O$	0,4	$Pb(OH)_2$	63,9
$1/2H_2O$	1,55		
$1/2H_2O$	2,82		
NO_2	4,76	$Pb(NO_3)_2$	34,27
Остаток	87,98	PbO	0

Обсуждение результатов

На рис. 1 видны колебания pH раствора с различной амплитудой. Их периодичность достаточно хорошо совпадает с периодичностью $n = X/5$, где $X=1\div 8$. Рассмотрим участок перехода осадка 1 (обозначено крестиками) в осадок 2 (обозначено треугольником). Можно предложить следующий механизм возникновения колебаний: осадок полиядерной формы, образованный за счет мостиковых связей из молекул воды, в ходе титрования переходит в

полиядерную форму, образованную за счет ионов гидроксидов при этом не изменяется структура соединения. Колебание pH раствора вначале определяется избыточным сдвигом pH в щелочную область (см. рис.1). При этом область образования осадка 1 расширяется вследствие отсутствия зародышей осадка 2 и затем после образования зародышей осадка 2 смещается обратно в кислую область. Причиной постоянного подкисления раствора при отсутствии или наличии титрования раствором NaOH является внутримолекулярный гидролиз осадка 1 и переход его в осадок 2. При этом соотношение подвергшихся гидролизу молекул осадка к не подвергшимся гидролизу молекулам составляет 1/20000. Предположительно процесс идет по схеме:



Рассчитанное стехиометрическое соотношение по данным ТГА: $\text{Pb}:\text{OH}^-:\text{H}_2\text{O}:\text{NO}_3^- = 5:7,2:1,2:2,8$ соответствует формуле $\text{Pb}_5(\text{OH})_{7,2}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}(\text{NO}_3)_{2,8}$, что близко к прогнозируемому составу. $\text{Pb}_5(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3$. Осадок имеет белый цвет.

Заключение

Для синтеза целевых соединений необходимо учитывать возможность возникновения колебательного процесса в системе $\text{Pb(II)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$, который имеет место в случаях:

1. Наличия достаточно большой концентрации соли металла в растворе (>0.0001 моль/л) и соотношения концентраций реагентов близких к 1:1.

2. Количество добавляемого при титровании NaOH не более $2 \cdot 10^{-5}$ моль и достаточный интервал между порциями титранта.

3. При смешении реагентов система будет находиться в неопределенном или невоспроизводимом состоянии и требуется достаточно большое время выдерживания раствора для достижения истинного равновесия.

4. Наличие твердой фазы в системе.

Литература

1. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 217 с.
2. Гатиятуллин И.Р., Юсупов Р.А., Бахтеев С.А. Оптимизация синтеза целевых соединений и тонких пленок сульфида кадмия в системе $\text{Cd(II)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$ – тиомочевина // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №15. С.53-56.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по госконтракту 16.552.11.7060 по теме «Развитие центра коллективного пользования научным оборудованием для обеспечения комплексных исследований в области получения нанодиффузионных покрытий, модифицированных композиционных мембран и наноструктурированных композиционных материалов с улучшенными свойствами». Измерения проведены на оборудовании ЦКП КНИТУ в лаборатории спектральных методов анализа.

© З. Т. Динь – асп. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, gnuclktvn@gmail.com; С. А. Бахтеев – канд. хим. наук, асс. той же кафедры, said-bah@yandex.ru; Р. А. Юсупов – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, yusupovraf@yandex.ru.