

Введение Система, образованная смешением водного раствора соли свинца со щелочью, может находиться в состоянии, достаточно далеко 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(NO₃)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 «рН-150». Интервал добавления порций титранта составлял 30 с. Для перемешивания раствора использована магнитная мешалка «ММ1». Результат титрования показан на рис.1. $n=8/5$ $n=7/5$ $n=6/5$ $n=5/5$ $n=4/5$ $n=3/5$ $n=2/5$ $n=1/5$ 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 рН 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 ₂ O г/гр
0,32	H ₂ O	0,22	H ₂ O	из внутренней сферы	2,29	H ₂ O
2,29	1/2 H ₂ O	0,4	Pb(OH) ₂	63,9	1/2 H ₂ O	1,55
1,55	1/2 H ₂ O	2,82	NO ₂	4,76	Pb(NO ₃) ₂	34,27
34,27	Остаток	87,98	PbO	0		

Обсуждение результатов На рис. 1 видны колебания рН раствора с различной амплитудой. Их периодичность достаточно хорошо совпадает с периодичностью $n = X/5$, где $X=1÷8$. 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 гидроксила при этом не изменяется структура соединения. Колебание рН раствора вначале определяется избыточным сдвигом рН 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: $Pb_5(H_2O)(OH)_7(NO_3)_3S + OH^- \rightleftharpoons Pb_5(OH)_8(NO_3)_2S + H_2O$, $Pb_5(H_2O)(OH)_7(NO_3)_3S \rightleftharpoons Pb_5(OH)_8(NO_3)_2S + H^+$.

Рассчитанное стехиометрическое соотношение по данным ТГА: $Pb:OH^-:H_2O:NO_3^- = 5:7,2:1,2:2,8$ соответствует формуле $Pb_5(OH-)_{7,2}(H_2O)_{1,2}(NO_3)_{2,8}$, что близко к прогнозируемому составу. $Pb_5(OH-)_7(H_2O)(NO_3)_3$. Осадок имеет белый цвет.

Заключение Для синтеза целевых соединений необходимо учитывать возможность возникновения колебательного процесса в системе $Pb(II)-H_2O-OH^-$, который имеет место в случаях: 1. Наличия достаточно большой концентрации соли металла в растворе (>0.0001 моль/л) и соотношениях 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.