

УДК 541.123

Э. А. Гюннер

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРАТА СВИНЦА С АММИАКОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Одним из факторов, оказывающих влияние на состав малорастворимых продуктов взаимодействия в системах с реакциями осаждения является продолжительность контакта образовавшегося осадка с жидкой фазой, так как в подобных системах возможно протекание как быстрых, так и очень медленных гетерогенных реакций между осадком и веществами, содержащимися в жидкой фазе. Однако число работ, посвященных этому вопросу, невелико; в частности остается неизученной динамика изменения состава основных солей свинца, осаждающихся в системах соль свинца - основание Бренстеда - вода [1-3]. В настоящей работе приведены результаты исследования в указанном аспекте системы $Pb(NO_3)_2 - NH_3 - H_2O$ по методу остаточных концентраций и путем анализа образующихся соединений.

Исследованию подвергали смеси растворов нитрата свинца и аммиака с постоянной концентрацией $Pb(NO_3)_2$ ($C_1^0 = 0.100$ моль/л) и переменной концентрацией аммиака (C_2^0), изменяющейся от нуля до 0,400 моль/л. Молярные отношения реагентов $n = C_2^0 : C_1^0$ изменялись, таким образом, от нуля до 4,00. Смешивание растворов реагентов сопровождалось образованием белых мелкокристаллических осадков. Смеси перемешивали в определенном режиме в течение заданного отрезка времени, после чего осадки отделяли центрифугированием, а жидкую фазу анализировали на содержание аммиака и ионов свинца. Остаточные концентрации Pb^{2+} (C_1') определяли трилометрически, а аммиака (C_2') - алкалиметрически после добавления избытка титрованного раствора азотной кислоты [4]. Гидроксильные числа осадков рассчитывали по уравнению

$$a = OH : Pb^{2+} = (C_2' - C_2^0) : (C_1^0 - C_1')$$

Обнаруженные в системе соединения анализировали на содержание ионов Pb^{2+} , OH^- и NO_3^- ; последние определяли массовым методом в виде нитрата нитрония [4].

Состав малорастворимых продуктов взаимодействия был определен в трех идентичных по составу сериях смесей через 5 мин (серия 1), 48 ч (серия 2) и 60 сут (серия 3) после смешивания растворов реагентов. Найденные значения остаточных концентраций Pb^{2+} и NH_3 , а также гидроксильные числа осадков приведены в табл. 1.

Таблица 1.
Остаточные концентрации Pb^{2+} (C_1), NH_3 (C_2) и отношения $\alpha=OH:Pb^{2+}$ в осадках, образующихся в системе $Pb(NO_3)_2 - NH_3 - H_2O$ через 5 мин (серия 1), 48 ч (серия 2) и 69 сут (серия 3) после приготовления смесей

N	Серия 1			Серия 2			Серия 3		
	C_1 , моль/л	C_2 , моль/л	α	C_1 , моль/л	C_2 , моль/л	α	C_1 , моль/л	C_2 , моль/л	α
0,20	0,0798	0	0,99	0,0798	0	0,99	0,0801	0	1,01
0,40	0,0613	0,0008	1,01	0,0597	0	0,99	0,0605	0	1,01
0,60	0,0417	0,0012	1,01	0,406	0,0007	1,00	0,0418	0,0007	1,02
0,80	0,0230	0,0027	1,00	0,0214	0,0012	1,00	0,0220	0,0010	1,01
1,00	0,0033	0,0032	1,00	0,0024	0,0018	1,01	0,0035	0,0021	1,01
1,20	0,0032	0,0039	1,20	0,0022	0,0015	1,20	0,0020	0,0032	1,19
1,40	0,0022	0,0041	1,39	0,0015	0,0028	1,39	0,0015	0,0032	1,39
1,50	0,0012	0,0114	1,40	0,0010	0,0112	1,40	0,0014	0,0032	1,49
1,60	0,0006	0,0191	1,41	0,0004	0,0195	1,41	0,0004	0,0110	1,50
1,67	0	0,0267	1,40	0	0,0258	1,41	0	0,0181	1,49
1,70	0	0,0303	1,40	0	0,0290	1,41	0	0,0210	1,49
1,80	0	0,0403	1,41	0	0,0401	1,40	0	0,0308	1,49
2,00	0	0,0586	1,41	0	0,0554	1,45	0	0,0504	1,50
1,80	0	0,0403	1,41	0	0,0401	1,40	0	0,0308	1,49
2,00	0	0,0586	1,41	0	0,0554	1,45	0	0,0504	1,50
2,20	0	0,0801	1,40	0	0,0650	1,55	0	0,0647	1,55
2,40	0	0,0933	1,47	0	0,0735	1,66	0	0,0754	1,65
2,60	0	0,1118	1,48	0	0,0906	1,69	0	0,0913	1,69
2,80	0	0,1300	1,50	0	0,1087	1,71	0	0,1042	1,76
3,00	0	0,1483	1,52	0	0,1288	1,71	0	0,1204	1,80
3,20	0	0,1678	1,52	0	0,1495	1,74	0	0,1405	1,80
3,40	0	0,1874	1,53	0	0,1664	1,74	0	0,1600	1,80
3,60	0	0,2067	1,53	0	0,1843	1,76	0	0,1806	1,79
3,80	0	0,2253	1,55	0	0,2035	1,76	0	0,2003	1,80
4,00	0	0,2414	1,59	0	0,2201	1,80	0	0,2202	1,80

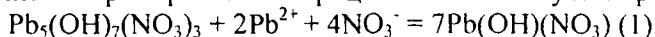
Как следует из табл.1, в серии 1 образуются осадки как постоянного, так и переменного состава. В смесях, для которых n не превышает 1,00, гидроксильные числа осадков постоянны и составляют в среднем $1,00 \pm 4 \cdot 10^{-3}$, что соответствует осаждению гидроксонитрата $Pb(OH)(NO_3)$. Вторая область образования осадков постоянного состава включает смеси со значениями n от 1,40 до 2,20. Для этой области среднее значение гидроксильного числа составляет $1,40 \pm 3 \cdot 10^{-3}$, что свидетельствует об осаждении в этих условиях гидроксонитрата $Pb_5(OH)_7(NO_3)_3$. Дальнейшее увеличение содержания аммиака в смесях сопровождается монотонным возрастанием гидроксильных чисел от 1,40 при $n=2,20$ до 1,59 при $n=4,00$. При этом в интервале значений n от 2,80 до 3,60 изменение гидроксильных чисел невелико (от 1,50 до 1,53); состав осадков, образующихся в этих смесях близок к основному нитрату $Pb_2(OH)_5(NO_3)$ с гидроксильным числом 1,50.

Для серии 2 (48 ч после смешивания) состав осадков в смесях, для которых $p < 1,80$, идентичен составу малорастворимых продуктов взаимодействия, образующихся в серии 1. В рассматриваемой серии несколько сокращается область образования осадков с гидроксильным числом 1,40: гидроксонитрат $Pb_5(OH)_7(NO_3)_3$ осаждается в смесях, для которых $1,40 \leq p \leq 1,80$. В смесях со значениями $p > 1,80$ состав осадков переменен: при изменении p от 2,00 до 4,00 гидроксильные числа осадков возрастают от 1,45 до 1,80. Основной нитрат с гидроксильным числом 1,50 в серии 2 превращается в соединения с более высокими значениями гидроксильных чисел.

Характерной особенностью серии 3 является исчезновение области образования гидроксонитрата $Pb_5(OH)_7(NO_3)_3$: осадок с гидроксильным числом 1,40 образуется только в одной смеси, для которой $p = 1,40$, то есть при эквивалентном соотношении реагентов. В смесях, для которых $p \leq 1,40$ состав осадков для всех серий одинаков; при $p > 1,40$ в смесях серии 3 наблюдается увеличение гидроксильных чисел осадков сравнительно с серией 2. В интервале $p = 1,50 \div 2,00$ состав осадков постоянен и соответствует основному нитрату $Pb_2(OH)_3(NO_3)$ (среднее значение $\alpha = 1,49 \pm 3 \cdot 10^{-3}$). Изменение p от 2,00 до 3,00 сопровождается увеличением гидроксильных чисел от 1,50 до 1,80. Дальнейшее увеличение p не влияет на состав осадков: при $p > 2,80$ $\alpha = 1,80 \pm 2 \cdot 10^{-3}$, что указывает на осаждение в этих смесях гидроксонитрата $Pb_5(OH)_9(NO_3)_3$. Соединения с гидроксильными числами, превышающими 1,80, в системе не обнаружены, откуда можно заключить, что в исследуемой системе аммиак не осаждает из растворов гидроксид свинца.

Исследование взаимодействия нитрата свинца с аммиаком, таким образом, приводит к выводу, что в зависимости от соотношения реагентов и продолжительности контакта осадков с жидкой фазой в системе имеет место образование четырех гидроксонитратов свинца с гидроксильными числами 1,00, 1,40, 1,50 и 1,80. Этот вывод подтверждают результаты анализа осадков, приведенные в табл.2, в которой указаны также номера серий и значения p смесей, использованных для получения препаратов. Как следует из табл.2, основные нитраты свинца осаждаются без кристаллизационной воды. Из обнаруженных соединений в литературе описаны $Pb(OH)(NO_3)$ и $Pb_2(OH)_3(NO_3)$ [2, 3].

Полученные данные свидетельствуют, что в системе $Pb(NO_3)_2 - NH_3 - H_2O$ протекают как быстрые, так и медленные реакции. К быстрым реакциям могут быть отнесены процессы взаимодействия гидроксонитратов свинца, гидроксильные числа которых больше единицы, с нитратом свинца, сопровождающиеся понижением гидроксильных чисел. Примером таких процессов может служить реакция



Быстрой является также реакция

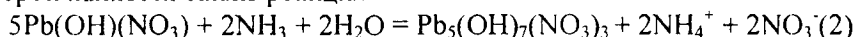
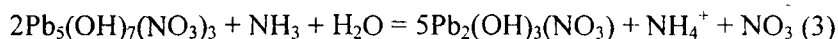


Таблица 2.

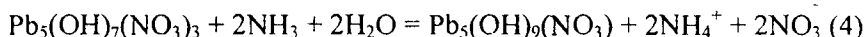
Данные анализа гидроксонитратов свинца, образующихся в системе $Pb(NO_3)_2 - NH_3 - H_2O$

Серия	n	Соединения	Найдено, %:			Вычислено, %:		
			Pb^{2+}	ОН	NO_3	Pb^{2+}	ОН	NO_3
3	1,0	$Pb(OH)(NO_3)$	72,41	5,88	21,53	72,39	5,94	21,67
2	1,5	$Pb_5(OH)_7(NO_3)_3$	77,18	7,96	13,71	77,25	8,88	13,87
3	1,6	$Pb_2(OH)_3(NO_3)$	78,60	9,58	11,58	78,51	9,67	11,82
3	3,4	$Pb_5(OH)_9(NO_3)$	82,74	12,07	4,77	82,81	12,23	4,96

К медленным процессам следует отнести реакции взаимодействия $Pb_5(OH)_7(NO_3)_3$ с аммиаком, сопровождающиеся возрастанием гидроксильных чисел:



и



Реализация в системе реакции (3) или (4) определяется остаточной концентрацией аммиака в смесях: при $C'_2 < 0,05$ моль/л в серии 3 протекает реакция (3), при $C'_2 > 0,12$ моль/л - реакция (4).

Полученные данные свидетельствуют, что продолжительность контакта осадков с жидкой фазой существенно влияет на характер взаимодействия, что должно учитываться при исследовании систем с реакциями осаждения.

Список литературы

1. Голуб А.М., Баран А.А. Исследование взаимодействия перхлората свинца с гидроксидом натрия// Химия и хим. технология. - 1967. - Т. 10. - № 1. С. 13-18.
2. Гюннер Э.А., Царева А.И., Бакина Н.Б., Вельможный И.С. Взаимодействие нитрата свинца с некоторыми основаниями в водных растворах// Укр. хим. журн. - 1978. - Т. 44. - № 4. - С. 348-352.
3. Арабатский А.П., Бенсон В.В., Большакова Е.В. Состав и произведения растворимости основных нитратов и гидроксида свинца// Ж. неорганической химии. - 1995. - Т. 69. - № 10. - С. 1896-1899.
4. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. - М: Химия, 1984. - 1111 с.

Поступила в редакцию 08.08.2002 г.