***Реферат на тему:***

**Исследование растворимости и ионного обмена как инструмент изучения равновесий в водном растворе.**

Выполнила студентка 5го курса

Кекало Екатерина

**Минск**

**Содержание:**

**Растворимость………………………………………………………..…..3**

1. **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ………………………...3**
2. **ПРЯМОЙ МЕТОД РАСТВОРИМОСТИ………………………5**
3. **МЕТОД КОНКУРИРУЮЩЕЙ РАСТВОРИМОСТИ………..5**

**ИОННЫЙ ОБМЕН……………………………………………………...7**

1. **КАТИОННЫЙ ОБМЕН……………………………………...…..7**
2. **анионный обмен…………………………………………………9**

**Список литературы…………………………………………………...11**

РАСТВОРИМОСТЬ

Измерение растворимости труднорастворимых твердых ве­ществ в водных растворах комплексообразугощего агента — один из самых старых методов изучения равновесия в раство­ре. В конце прошлого столетия этим способом были исследо­ваны молекулярные комплексы пикриновой кислоты, а несколько лет позднее прямой метод и метод конкури­рующей растворимости были использованы для оп­ределения констант устойчивости комплексов ионов металлов. Этот метод был также применен для изучения равновесия в смешанных водно-органических растворителях и в системах, насыщенных по отношению к труднорастворимым жидкостям или газам.

Большинство данных по растворимости трудно интерпрети­ровать, так как часто происходят значительные изменения со­става водной фазы и, следовательно, стехиометрического произ­ведения растворимости



труднорастворимого комплекса ВАс; здесь T — термодинами­ческое произведение растворимости. Однако так же, как и в ра­ботах с гомогенными системами, для изучения рас­творимости можно использовать постоянную ионную среду; по методикам Эдмондса и Бирнбаумя, Кинга, Ледена и сотрудников был проведен ряд измерений растворимо­сти с помощью растворов, в которых контролировались коэф­фициенты активности. Например, Нильссон нашел, что про­изведение растворимости иодида таллия было одинаково в 4 М растворе перхлората натрия и 4 М растворе иодида на­трия. Однако значения для хлорида, бромида и тиоцианата таллия увеличивались с концентрацией свободного лиганда в области 0,5 М≤а≤4,0 М в 4 М ионной среде, указывая на то, что коэффициенты активности зависят от состава среды при этих условиях.



* + - 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Методы для определения растворимости в широких пределах экспериментальных условий были рассмотрены Циммерманом. При изучении равновесия в водном растворе изменение растворимости в зависимости от начального состава водной фазы измеряется при постоянной температуре.

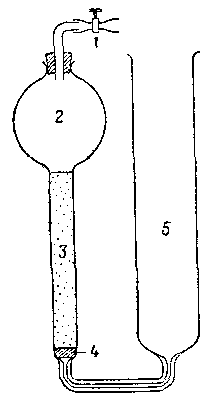


Рис. 1. Сатуратор Бренстеда — Дэписа.

1 – винтовой зажим, 2 – емкость, содержащая растворитель, 3 - колонка с тонкоразмельченным насыщающим твердым веществом; 4— пористая стеклянная прокладка; 5 - емкость, содержащая насыщенный раствор.

Равновесие между твердой фазой и раствором может быть достигнуто или встряхиванием в закрытом сосуде, или пропус­канием водной фазы через сатуратор, наполненный твер­дым веществом; тип сатуратора, примененный Дэвисом и со­трудниками, показан на рис. 1. Равновесие следует устанавливать в термостате. Так как часто равновесие достигается мед­ленно, следует проверять, получается ли одинаковое значение растворимости при ненасыщенной или пересыщенной началь­ной водной фазе, а также через различные промежутки вре­мени. Равновесие в инертных системах [например, аммиакаты кобальта(Ш)] достигается быстрее с помощью катализатора. Иногда необходимо покрывать внутреннюю поверхность сосудов и пробок парафиновым воском или силиконом для того, чтобы избежать потерь растворенного вещества вследствие сорбции на стекле.

Твердая фаза может быть отделена от насыщенного рас­твора фильтрованием или центрифугированием, которые следует проводить при температуре равновесия. Особенно удобно помещение с постоянной температурой, но, если его нет, филь­трование можно легко выполнить в термостате. Например, установление равновесия и последующее разделение можно про­водить в термостатированном сатураторе Дэвиса со встроен­ным фильтром. Если равновесие проводится в отдельных сосу­дах, то фазы могут быть разделены с помощью пипетки с по­ристым фильтром или термостатированного ультрафильтра Тиссена под давлением от 2 до 3 атм. Хотя и трудно проводить центрифугирование точно при температуре равнове­сия, если нет термостатирующего помещения, все же кристал­лизацию из горячих растворов можно предотвратить продува­нием горячего воздуха через центрифугу и с помощью подо­гретых пипеток для удаления водной фазы. Фазы могут иногда быть отделены более полно, если прокладка из ваты центрифу­гируется на поверхности твердого вещества.

Выбор аналитического метода в основном зависит от вели­чины измеряемой растворимости. Умеренно высокие значения обычно определяют гравиметрическим или объемным методом, а низкие значения - полярографическим, колориметриче­ским или радиометрическим методами. Незаряжен­ные формы могут быть иногда отделены от насыщенного раствора экстракцией. Так, растворимость углеводородных лигандов в водных растворах серебра (I) была определена спектрофотометрически после экстракции лиганда гексаном, в то время как растворимость дитизона в буферных растворах изме­рялась добавлением избытка радиоактивного серебра, экс­трагированием дитизоната серебра хлороформом и определе­нием активности в органической фазе.

Хотя измерение растворимости обычно включает анализ на­сыщенного раствора, были выполнены также эксперименты по смещению ряда растворов известной концентрации с последую­щим определением веса образовавшегося осадка.

2. ПРЯМОЙ МЕТОД РАСТВОРИМОСТИ

В простейшем случае измерения растворимости применяются для изучения равновесия, когда единственными формами, при­сутствующими в обеих фазах (кроме растворителя и ионной среды), являются формы, образованные из центральной груп­пы В и лиганда А.

Серьезным недостатком прямого метода растворимости является потеря одной степени свободы в насыщенных растворах, кроме того, метод ограничен системами комплексов, которые являются моноядерными относительно группы, произведенной целиком от труднорастворимого вещества.

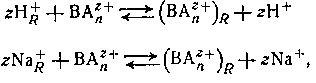
Прямой метод растворимости особенно ценен для изучения кислот слишком нерастворимых (например, дитизон), что­бы их можно было исследовать другими методами. Однако для более растворимых веществ он менее удобен и, возможно, ме­нее точен, чем потенциометрня. Этот метод имеет, кроме того, еще один недостаток: он не дает сведений об образовании по­лиядерных форм.

3. МЕТОД КОНКУРИРУЮЩЕЙ РАСТВОРИМОСТИ

Если неудобно измерять растворимость ВАс, метод раство­римости тем не менее может быть использован для определе­ния констант устойчивости комплексов ВАn, при условии, что можно приготовить труднорастворимый твердый комплекс ВАС или ВАС, который содержит вспомогательную центральную группу В или лиганд А, и что можно определить независимо его произведение растворимости и константы устойчивости вспомогательного ряда комплексов ВАn. Метод конкури­рующей растворимости в отличие от прямого метода в принципе может быть использован для изучения по­лиядерных комплексов ВqАp при условии, что начальные кон­центрации А и В могут меняться.

ИОННЫЙ ОБМЕН

Катиониты являются полифункциональными соединениями, состоящими из высокомолекулярных анионов н простых катио­нов; промышленные синтетические вещества обычно являются формальдегидными или полистирольными смолами, которые со­держат фенольную, сульфо- или карбоксильную группы в кис­лой форме или в виде соответствующей натриевой соли. Смолы не растворяются в воде и в большинстве органических раство­рителей. Если их привести в равновесие с раствором, содержа­щим ионы металла или другие катионы (например, ВАnz+ ), они могут участвовать в реакции обмена типа



где подстрочная буква R обозначает фазу смолы. Нерастворимые амины или четвертичные аммониевые соли могут подвергаться подобным реакциям обмена с анионами в растворе, например,



между анионным лигандом А и обменником в хлоридной форме. Большинство анионитов является несколько неустойчивыми смолами с высоким молекулярным весом, но на практике так­же применяются жидкие амины с умеренно низким молекуляр­ным носом.

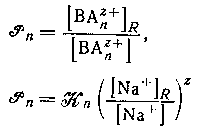
Из уравнений очевидно, что изучение полного распределения центральной группы В или лиганда А между ионообменииком и водной фазой может дать ценные све­дения о формах, присутствующих в растворе. Еще в 1922 г. было проведено первое, хотя и безуспешное исследование комп­лексов металлов с помощью синтетического цеолита, но ионный обмен не применялся для изучения рав­новесия в растворе до конца 1945 г., когда стали легко доступными синтетические смолы. Как катиониты, так и аниониты использовались для определения природы форм, присутствую­щие в растворе, но обычно катиониты более пригодны для определения констант устойчивости.

1. КАТИОННЫЙ ОБМЕН

Коэффициент распределения катиона где с+ - максимальное значение n для катионного комплекса) ме­жду водной фазой и натриевой формой катионита можно выра­зить через константу равновесия. Та­ким образом, стехиометрнческая константа распределения ВАnz+ определяется формулами



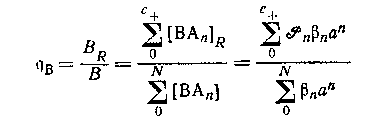
и будет постоянной при условии, что постоянны значения и отношение концентрации ионов натрия в двух фазах. Послед­нее условие выполняется, если водная фаза содержит постоян­ную высокую концентрацию ионов натрия и обмен невелик. По­добным образом, если вероятен гидролиз группы В в смоле или в растворе, то достаточно использовать смолу в водород­ной форме и сильную кислоту в качестве фонового электро­лита. Использование постоянной ионной среды так­же обеспечивает постоянство коэффициентов активности в вод­ной фазе.



Томпкинс и Мэйер нашли, что константа рав­новесия обмена между ионами лантана и аммония на смоле Дауэкс 50 достигает постоянной величины при очень низких концентрациях ионов лантана. Работы Фронеуса по ацетатным системам меди и никеля указывали на то, что при постоянной и очень малой загрузке смолы значения К зависят от концентрации свободных ацетат-ионов в водной фазе. Это означает, что, несмотря на разные заряды, формы В2+ и ВА+ действуют одинаково на коэффициенты ак­тивности в фазе смолы при условии, что они присутствуют толь­ко в небольших концентрациях. Поэтому Фронеус рекомендует получать количественные сведения о комилексообразованиии полной фазе на основе измерений, которые относились бы к постоянным и очень небольшим загрузкам смолы. Поэтому ионообменный метод не пригоден для количественного изучения систем, в которых образуются полиядерные формы. Для того чтобы обеспечить независимость констант от кон­центрации водородных ионов раствора, следует использовать сильнокислую однофункцнональную смолу, такую, как сульфи­рованный полистирол (например, Дауэкс 50, Цеокарб 225 или Амберлит 120). Дальнейшим недостатком слабокислых смол, содержащих фенольные группы, является их тенденция к вос­становлению поглощенных форм (например, иона VО2+ ). Если используются сильнокислые обменники при малой и по­стоянной загрузке, то коэффициенты активности в фазе смолы и отсюда стехиометрический коэффициент распределения между смолой и постоянной ионной средой будут оступаться постоян­ными.



Общее предположение, что только положительно заряжен­ные формы сорбируются на катионите, было проверено на си­стеме оксалата магния. Если оно справедливо в любом слу­чае,- то распределение центральной группы между катионитом и раствором определяется выражением



при условии, что коэффициенты активности в обоих фазах соот­ветственно контролируются. Метод ограничивается системами комплексов катионных центральных групп с отрицательно заряженными лигандами.

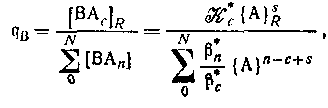
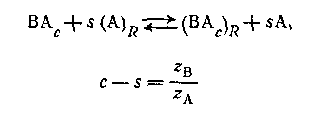
Катионный обмен не является ни относительно точным, ни относительно удобным методом для определения констант устойчивости большинства систем. Функцию nв(а) невозмож­но определить с такой же точностью, которую часто получают в потенциометрии, а интерпретация данных включает (с++1) параметров в дополнение к искомым величинам βn.Так как В не может меняться в большой области концентраций, то этот метод ограничивается моноядерными системами. Более того, возникают заметные изменения nв от а, если лигандом яв­ляется анион. Однако метод пригоден для изучения систем, в которых В следует сохранять очень низким (например, вслед­ствие образования полиядерных форм при макроконцентрациях или из-за большой радиоактивности или недостаточного коли­чества группы В). Наиболее удобно, когда происходит распре­деление только центральной группы, но для катионного обмена были получены обнадеживающие результаты, которые согла­суются с данными других методов в системах с с+>0.

1. **анионный обмен**

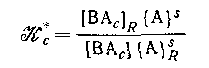
Анионный обмен, так же как и катионный, может быть при­менен для изучения комплексообразования между положитель­но заряженной центральной группой и отрицательно заряжен­ным лигандом. Однако его использование осложнено тем, что в добавление к анионным комплексам на смоле также адсорби­руются лиганд и анион фонового электролита. Поэтому состав обменника и, следовательно, коэффициенты активности в фазе смолы будут сильно меняться в зависимости от состава водной фазы, если в макроконцентрации присутствует более чем один тин аниона. В таких случаях коэффициент распределения яв­ляется чрезвычайно сложной функцией от а. Поэтому для изу­чения анионного обмена нельзя применять фоновый электро­лит, если лиганд не присутствует в микроконцептрациях. Но часто оказывается, что для образования анионных комплексов необходимы высокие концентрации свободного лиганда. В бла­гоприятных случаях коэффициенты активности в обменнике можно считать постоянными, если используются следовые кон­центрации группы В и если обменник насыщен лигандом. Одна­ко анионообменный метод имеет тот большой недостаток, что поскольку не может быть использована постоянная ионная сре­да, то нельзя контролировать коэффициенты активности в вод­ной фазе.

Фронеус был первый, кто попытался количественно об­работать результаты анионного обмена для комплексов метал­лов. Его метод был значительно расширен Маркусом и Корьеллом, Фоминым к его сотрудниками. Адсорбцию анионного комплекса ВАС можно представить реакцией

для комплексов с центральной группой В z в+ и лигандом Аz А-. Коэффициент распределения центральной группы между обменником и водным раствором определяется уравнением



где



является смешанной константой обмена реакции и

является смешанной константой устойчивости формы ВAn.



**Список литературы:**

1. Бек Н. Химия равновесия реакций комплексообразования. М.Мир. 1973.
2. Белеванцев В.Н., Пещевицкий Б.Н. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск. Наука, 1978.
3. Россотти Ф,, Россотти X. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М. Мир. 1965.
4. Новоселова А.В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М., Высшая школа. 1980.