

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

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ Sn(II) В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ И НА ВОЗДУХЕ РАСТВОРОМ КОН

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

В атмосфере аргона и воздуха получены кривые титрования Sn(II) 0,1 моль/л стандартным раствором КОН. Изучен эффект «памяти растворов» заключающийся в существовании в системе медленно образующихся соединений. По сравнению результатов потенциометрических титрований обнаружено влияние воздуха на образование соединения олова. Рассчитаны константы равновесий в системе Sn(II) – H₂O – OH⁻ с учетом «эффекта памяти» растворов.

Keywords: equilibriums, aqueous solution, potentiometric titration, tin compounds.

Under an argon atmosphere, and air the titration curves of solution Sn(II) 0,1 mol / l by standard solution of KOH were obtained. The «memory effect» of solutions is the existence in the system slowly forming compounds. By comparing the results of potentiometric titration revealed the influence of air on the formation of tin compounds. The constants of equilibria in the Sn(II)–H₂O–OH⁻ with the «memory effect» of solutions was achieved.

Введение

Для оптимизации условия синтеза целевых соединений олова необходим учет значимых эффектов, влияющих на процесс образования соединения. Одним из таковых является эффект «памяти растворов» [1]. Кроме этого соединение олова (II) легко окисляется на воздухе с образованием соединения олова (IV) [2], для оценивания влияния воздуха проведен эксперимент в инертной среде.

Экспериментальная часть

Раствор SnSO₄ приготовлен растворением навески в дегазированной дистиллированной воде (см. табл.1). Каждый раствор Sn(II) титруется при трех временах выдержки между добавлением раствора титранта: 10; 60; 180 (с время с момента добавления титранта до момента фиксирования pH раствора).

Результаты титрования представлены в координатах $n = f(\text{pH})$ (рис.1 - 2), где n – отношение числа молей титранта к числу молей Sn(II) в колбе для титрования.

Таблица 1 - Параметры рабочих растворов SnSO₄ и КОН

№ п/п	Навеска SnSO ₄ , г	Расчетная концентрация SnSO ₄ , моль/л	Концентрация КОН, моль/л
Потенциометрическое титрование на воздухе			
1	0,0112	0,00104	0,01020
2	0,0114	0,00106	0,01020
3	0,0114	0,00106	0,01020
4	1,0689	0,09945	1,001
5	1,0688	0,09945	1,080
6	1,071	0,0997	0,998
Потенциометрическое титрование в среде аргона			
7	0,0115	0,00107	0,01022

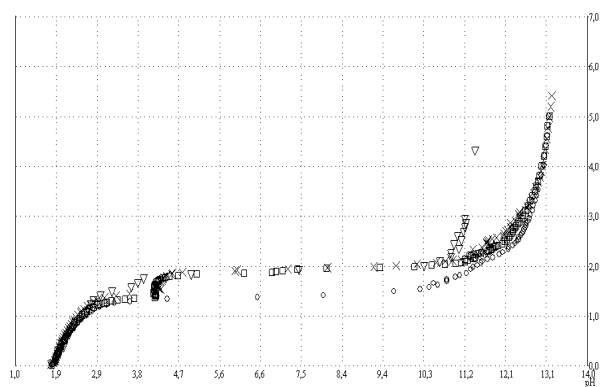


Рис. 1 - Кривые потенциометрического титрования раствора Sn(II) 0,1 моль/л стандартным раствором КОН с разными временами выдерживания (круги-10с; крестики-60с; квадраты-180с и треугольники - остаточная концентрация растворов после 2 недель выдерживания)

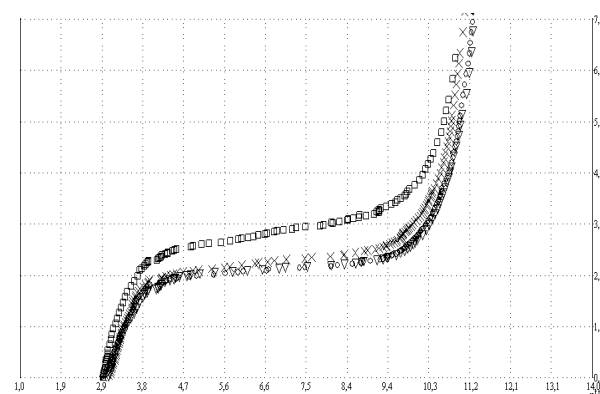


Рис. 2 - Экспериментальные кривые потенциометрического титрования раствора Sn(II) 0,001 моль/л стандартным раствором КОН на воздухе (круги, крестики и квадраты соответственно 10, 60, 180 с выдерживания) и в среде аргона (треугольники с временем выдерживания 180 с)

Таблица 2 - Константы равновесия в системе без учета и с учетом «эффекта памяти»

константы	Соответствующая константе реакция	Система без учета эффекта памяти	Система с учетом эффекта памяти
K1	$\text{Sn}^{2+} + \text{OH}^- = \text{SnOH}^+$	9.4	10.4
K2	$\text{SnOH}^+ + \text{OH}^- = \text{Sn(OH)}_2$	8.8	9.3
K _{РВ1Х3В2}	$\text{SnOH}^+ + 3\text{Sn(OH)}_2 = \text{Sn}_4(\text{OH})_7^+$	16.9	17.4
K _{Р2В1Х2В2}	$2\text{SnOH}^+ + 2\text{Sn(OH)}_2 = \text{Sn}_4(\text{OH})_6^{2+}$	16.4	15.7
K _{Р2В1Х2В2S}	$\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 = \text{Sn}_4(\text{OH})_6^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-5.3	-6.4
K _{РВ1ХВ1}	$2\text{Sn(OH)}_2^+ = \text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$	2.9	4.2
K _{РВ1ХВ1S}	$\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 = \text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-5.9	-6.5
K _{Р4В0}	$4\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}_4^{8+}$	2	6

Обсуждение результатов

Из рис.1 видно, что кривые почти совпадают при времени выдерживания $t=60, 180$ с., их плато располагается на $p \approx 2$, а плато кривой при времени выдерживания $t=10$ с. на $p \approx 1,25$. При $pH < 4$ и > 12.5 три кривых совпадают. Для раствора, сохраняемого в 2 недели pH сдвигается в сторону кислой области по сравнению с кривыми с временем выдерживания 10, 60, 180 с. Это говорит о том, что соединения, которые образовались в растворе, не устойчивые, характеризуются разными константами равновесия, рассчитанными на основе EQ (см.табл.2).

Из рис.2 видно, что, чем больше время выдерживания, тем больше сдвиг pH раствора в сторону низких значений (сильно при $pH \approx 11$, слабее при $pH \approx 6$ и слабо при $pH \approx 2.7$). При времени выдерживания $t = 10, 60$ с. плато кривой располагается на $p \approx 2$, а $t = 180$ с. плато кривой на $p \approx 3$. Для эксперимента, проведенного в среде аргона с временем выдерживания 180 с, его кривая почти совпадает с кривой эксперимента, проведенного на

воздухе с 10с выдерживания. Можно делать вывод о том, что при долгом титровании раствора олова при малой концентрации соединения олова (II) образующиеся в системе окисляются воздухом на соединения олова (IV). При большей концентрации $C > 0,01$ моль/л это влияние уменьшается и им можно пренебречь, если время выдерживания меньше 180 с для каждой порции.

Заключение

На основе получаемых кривых титрования раствора олова (II) стандартным раствором КОН в среде аргона и воздуха можно видеть влияние воздуха значительно при малой концентрации раствора олова (II) ($< 0,01$ моль/л) а при большой концентрации это влияние можно пренебречь.

Оценена разница между константами с учетом «эффекта памяти» и константами без учета «эффекта памяти».

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.