

Введение Исследования по оптимизации синтеза тонких пленок и соединений олова(II) [1 - 3] требуют наличия математической модели системы Sn(II) – H₂O – OH⁻. Для этого необходимы значения констант равновесий, удовлетворительно описывающие свойства системы. Экспериментальная часть Были использованы следующие оборудование и реактивы: NaOH, хч; SnSO₄, ч; SnCl₂•2H₂O, ч; CdI₂ ч; бидистиллированная вода; мерные колбы объемом 100 мл, 500 мл, 1000 мл; пипетки объемом 1,00 мл, 5,00 мл, 10,0 мл, 20,0 мл; автоматическая микропипетка объемом 0,50-5,00 мл; стаканы с меткой объемом 500 мл, 1000 мл; магнитная мешалка MM1; весы аналитические марки OHAUS Adventurer Pro AV264; рентгенофлуоресцентные спектрометры марок СУР-02 «Реном ФВ» и S2 Picofox; рН - метр милливольтметр «рН-673.М»; центрифуга «Janetzki T23». В пластиковые стаканы (растворы 1 - 26) добавляется SnSO₄, затем 0,0900 моль/л раствор NaOH (масса и объемы реактивов указаны в таблице 1). В пластиковые стаканы (растворы 27 - 57) добавляется 0,406 моль/л раствор NaOH. Объем смеси доводится до 100,0 мл дегазированной дистиллированной водой при комнатной температуре. Приготовленные растворы выдерживаются в течение двух недель в герметичных условиях для установления равновесия. В течение второй недели растворы перемешиваются ежедневно с помощью магнитной мешалки (пропеллер мешалки находится внутри герметичного стакана). Остаточная концентрация Sn(II) определена методом РФА с использованием в качестве репера Cd(II). Приготовлены стандартные растворы Sn(II) для построения градуировочного графика: 0,0100; 0,00800; 0,00610; 0,00300; 0,00100; 0,000800; 0,000600; 0,000300; 0,000100 моль/л. При приготовлении этих растворов учитывали, что остаточные концентрации растворов Sn(II) должны лежать в пределах концентраций стандартных растворов. Для приготовления репера взята навеска йодистого кадмия, которая растворена в 100,0 мл дистиллированной воды. Далее берется 5,0 мл градуировочного раствора и смешивается с 10,0 мл раствора репера. С помощью автоматической пипетки отбирается 20,0 мкл этой смеси растворов и наносится капля на специальную подложку для РФА с внешней стороны. Далее все эти капли высушиваются с помощью теплого воздушного потока [1]. Высушенные капли анализируются методом РФА на «S2 PICOFOX» (напряжение 50 кВ; ток 600 мкА; фильтр – молибденовый толщиной 9 мкм; время съемки-200 с). Для приготовления анализируемых и стандартных растворов Sn(II) отбирается аликвота 5,0 мл раствора и смешивается с 10,0 мл раствора репера. По градуировочному графику рассчитываются остаточные концентрации Sn(II) (см. табл. 1). Таблица 1 - Условия и параметры эксперимента по остаточной концентрации (1 - 26 C(NaOH) = 0.0900 моль/л; 27 - 51 C(NaOH) = 0.406 моль/л) № п/п C(Sn(II)), моль/л Расчетная C(NaOH), моль/л рН Измеренная остаточная концентрация Sn(II), моль/л Примечание

1	0.0100	0	1.55	0.00920
2	0.00977	0.0009	1.54	0.00900
3	0.00986	0.0018	1.64	0.00840
4	0.0103	0.0027	1.61	0.0100
5	0.0101	0.0036	1.59	

0.00840 6 0.0101 0.0045 1.59 0.00960 7 0.0100 0.0054 1.59 0.0100 8 0.0101 0.0063
 1.59 0.00800 9 0.0103 0.0072 1.58 0.00900 10 0.00991 0.0081 1.65 0.00760 11*
 0.0121 0.009 1.60 0.0116 12 0.0100 0.0099 1.65 0.0088 13 0.0101 0.0108 1.7 0.0112
 14 0.0991 0.0117 1.72 0.00960 15 0.0103 0.0126 1.83 0.00720 16 0.0101 0.0135 1.79
 0.00600 17 0.0100 0.0144 1.85 0.00600 18 0.0101 0.0153 2.00 0.00760 19 0.0103
 0.0162 2.47 0.00320 20 0.0100 0.0171 3.05 0.00220 21 0.0980 0.018 3.11 0.00170 22
 0.0100 0.0189 3.42 0.000900 23 0.0102 0.0198 4.22 0.000500 24 0.0980 0.0207 4.42
 0.000600 25 0.0991 0.0216 10.12 0.00230 26 0.0102 0.0225 10.54 0.00300 27 0.0100
 0.0203 6.42 0.000300 2 28 0.0101 0.02233 9.03 0.000400 29 0.0100 0.02436 10.69
 0.00490 30 0.0102 0.02639 10.76 0.00630 31 0.0101 0.02842 10.92 0.00180 32
 0.0991 0.03045 11.02 0.00200 33 0.0100 0.03248 11.07 0.00250 34 0.0981 0.03451
 10.92 0.00360 3 35 0.0100 0.03654 11.28 0.00420 36 0.0100 0.03857 11.41 0.00440
 37 0.0991 0.0406 11.34 0.0050 38 0.0991 0.04263 11.6 0.00580 39 0.0101 0.04466
 11.62 0.00680 40 0.0102 0.04669 11.68 0.00710 41 0.0981 0.04872 11.72 0.00790 4
 42 0.0991 0.05075 11.75 0.00690 43 0.0100 0.05278 11.68 0.00620 5 44 0.0991
 0.05481 11.7 0.00680 45 0.0101 0.05684 11.76 0.00770 46 0.0100 0.05887 11.77
 0.00830 6 47 0.0991 0.0609 11.78 0.0100 48* 0.0142 0.06293 11.71 0.0077 49
 0.0101 0.06496 11.86 0.0100 50 0.0101 0.06699 11.82 0.0102 7 51 0.00991 0.06902
 11.87 0.0094 52 0.00991 0.07105 11.85 0.0103 53 0.00991 0.07308 11.86 0.0107 54
 0.00991 0.07511 11.92 0.0109 55 0.0100 0.07714 11.93 0.0117 8 56 0.0101 0.07917
 11.95 0.0113 57 0.0100 0.0812 12.01 0.0115

1 - белый осадок, раствор прозрачный
 2 - плотный белый осадок, раствор прозрачный
 3- белый осадок+ черный осадок
 4- черный осадок
 5- черный осадок с мелкими кристаллами
 6- черно-бурый осадок
 7- черно-бурый осадок + мелкий белый осадок
 8- Очень мало белого осадка

Алгоритм расчета констант равновесий в системах ион металла - вода - комплексобразующий агент - осадки

1. В уравнении материального баланса оставляются соединения, указанные в справочной литературе. Например, для системы Sn(II)-H₂O-OH⁻ имеют место константы: lgK₁=11,93; lgK₂=9,01; lgK₃=4,46 и рПР = 26,20 [4]. Как видно из рис.1-2, расчетная кривая не удовлетворительно описывает экспериментальные данные. При низких и высоких значениях рН экспериментальные данные находятся левее, чем расчетные данные. При рН от 3 до 10 экспериментальные данные находятся ниже расчетных. На рис.2 в области рН 4,4-9,6 экспериментальные данные совпадают с расчетными. Что говорит о том что, при данных значениях рН образуется осадок Sn(OH)₂. Рис. 1 - Зависимость остаточной концентрации Sn(II) от рН раствора. Большие круги - экспериментальные данные. Маленькие круги - расчетные данные с использованием констант равновесий представленных в [1] Рис. 2 - Экспериментальная и расчетная (с использованием констант равновесий представленных в [4]) зависимости функции образования $n = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{(C_{Sn(II)} \cdot V_{Sn(II)})}$ от рН раствора

2. Измерением значений констант, указанных в пункте 1, невозможно добиться удовлетворительного совпадения

экспериментальных и расчетных данных, что говорит о недостаточном учете соединений в уравнении материального баланса. 3. В работе [2] показано, что значение константы молекулярной растворимости для $\text{Sn}(\text{OH})_2$ должно быть $\text{p}K_{2s}=5,5$. Для удовлетворительно совпадения экспериментальных и расчетных данных в уравнении материального баланса необходимо добавить соединения со значениями константы равновесий, представленными в таблице 2. Таблица 2 - Константы равновесий системы $\text{Sn}(\text{II}) - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ и соответствующие рассчитываемые значения

Константы	Вид соединения	Рассчитываемые значения
$\text{K}P4B0$	$\text{lg } 8,8$	$\text{Sn}_4(\text{SO}_4)_3^{2+}$
$\text{K}P1XB1$	$\text{lg } 5,65$	$\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$
$\text{K}P1XB1S$	$-\text{lg } 5,65$	$\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$
$\text{K}P2B1X2B2$	$\text{lg } 19,0$	$\text{Sn}_4(\text{OH})_6^{2+}$
$\text{K}P2B1X2B2S$	$-\text{lg } 5,34$	$\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
$\text{K}P1X3B2$	$\text{lg } 18,4$	$\text{Sn}_4(\text{OH})_7^+$
$\text{K}P1X3B2S$	$-\text{lg } 10,9$	$\text{Sn}_4(\text{OH})_7\text{SO}_4$
$\text{K}OБ2DW$	$\text{lg } 2,0$	$\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_2$
$\text{K}OБ3DW$	$\text{lg } 2,4$	$\text{SnO}(\text{OH})^-$
$\text{K}OБ3DWS$	$-\text{lg } 2,2$	$\text{SnO}(\text{OH})\text{SO}_4$
$\text{K}OБ4DW$	$\text{lg } -1$	$\text{SnO}(\text{OH})_2^-$
$\text{K}OБ4DWS$	$-\text{lg } 5,2$	$\text{SnO}(\text{OH})_2\text{SO}_4$
$\text{K}1$	$\text{lg } 10,6$	Sn^{2+}
$\text{K}2$	$\text{lg } 10,5$	$\text{Sn}(\text{OH})^+$
$\text{K}3$	$\text{lg } 4,45$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$
$\text{K}4$	$\text{lg } 3,8$	$\text{Sn}(\text{OH})_3^-$
$\text{K}5$	$\text{lg } 3,3$	$\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$
$\text{K}6$	$\text{lg } 3,2$	$\text{Sn}(\text{OH})_5^{3-}$

Одним набором вышеуказанных констант и их значениями можно удовлетворительно описать экспериментальные данные по остаточной концентрации (рис. 3) и зависимости функции образования n от pH (рис. 4). Рис. 3 - Экспериментальная и расчетная (с использованием констант равновесий рассчитанных в настоящей работе) зависимости остаточной концентрации $\text{Sn}(\text{II})$ от pH раствора Рис. 4 - Экспериментальная и расчетная (с использованием констант равновесий рассчитанных в настоящей работе) зависимости функции образования $n = \text{CNaOH} \cdot \text{VNaOH} / (\text{CSn}(\text{II}) \cdot \text{VSn}(\text{II}))$ от pH раствора

Закключение
Рассчитаны и оценены константы равновесий на основе данных эксперимента по остаточной концентрации. Создана математическая модель равновесий в системе $\text{SnSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ предназначенная для планирования эксперимента и синтеза соединений $\text{Sn}(\text{II})$