

Введение Расчет констант равновесий в системе Sn(II)-H₂O-OH⁻ в широком диапазоне значений pH раствора предполагает оптимизацию его алгоритма. В данном случае необходимо делить весь диапазон значений pH раствора на более мелкие диапазоны и рассчитывать константы равновесий тех соединений, которые отвечают за данный диапазон. Такой подход позволяет снизить время расчетов. Для удобства проф. Юсуповым Р.А. введены обозначения констант равновесий, приведенные в табл.1. Таблица 1 Обозначения констант

устойчивости и растворимости и их выражения $K1 = \frac{[SnOH^+]}{([Sn^{2+}][OH^-])}$

$K2 = \frac{[Sn(OH)_2]}{([SnOH^+][OH^-])}$ $K3 = \frac{[Sn(OH)_3^-]}{([Sn(OH)_2][OH^-])}$

$K4 = \frac{[Sn(OH)_4^{2-}]}{([Sn(OH)_3^-][OH^-])}$ $K5 = \frac{[Sn(OH)_5^{3-}]}{([Sn(OH)_4^{2-}][OH^-])}$

$K6 = \frac{[Sn(OH)_6^{4-}]}{([Sn(OH)_5^{3-}][OH^-])}$ $KP4B0 = \frac{[Sn^{48+}]}{[Sn^{2+}]^4}$

$KPB1XB1 = \frac{[Sn_2(OH)_{22}^+]}{[Sn(OH)^+]^2}$ $KPB1XB1S = \frac{[Sn_2(OH)_{22}^+][SO_4^{2-}]}{[Sn(OH)^+]^2}$

$K2S = [Sn(OH)_2]$ $KP2B1X2B2 = \frac{[Sn_4(OH)_{62}^+]}{([SnOH^+]^2[Sn(OH)_2]^2)}$

$KP2B1X2B2S = \frac{[Sn_4(OH)_{62}^+][SO_4^{2-}]}{[SnOH^+]^2[Sn(OH)_2]^2}$ $KPB1X3B2 = \frac{[Sn_4(OH)_7^+]}{([Sn(OH)^+][Sn(OH)_2]^3)}$

$KPB1X3B2S = \frac{[Sn_8(OH)_{142}^+][SO_4^{2-}]}{[Sn(OH)^+]^4[Sn(OH)_2]^6}$ $KOB2DW = \frac{[SnO]}{[Sn(OH)_2]}$

$KOB3DW = \frac{[SnO(OH)^-]}{[Sn(OH)_3^-]}$ $KOB3DWS = [Sn(OH)_3^-]$

$KOB4DW = \frac{[SnO(OH)_{22}^-]}{[Sn(OH)_4^{2-}]}$ $KOB4DWS = \frac{[Sn(OH)_4^{2-}][H^+]}{[HSO_4^-]}$

Порядок расчета и оценки значений констант равновесий по разделенным зонам представлен в табл.2. Также в табл.2 введены следующие сокращения: ОК – эксперимент по остаточной концентрации; ПТ – эксперимент по

потенциометрическому титрованию [1]. Таблица 2 Алгоритм расчета констант равновесий
 Этапы Константы Операции Значения pH 1 K1; K2; K3; ПР;
 KHSO4 Принимаются значения констант из справочника [2] 1÷13 2 K2S K2S =

K1*K2*ПР. Принимается значение из работы [3] 4÷10 3 KOB2DW По данным ОК концентрация Sn(II) в растворе на два порядка превышает расчетную концентрацию Sn(II) (в случае использования только K2S). Для согласования

расчетных и экспериментальных данных вводится в материальный баланс системы соединение [SnO]. 4,5÷ 9,5 4 KPB1X3B2; KPB1X3B2S По данным ОК и ПТ из ОК вычисляются приближенные значения констант. По величине ОК

вычисляются однозначные значения KPB1X3B2 и KPB1X3B2S 3,0÷4,5 5 KP2B1X2B2; KP2B1X2B2S По данным ОК и ПТ из ОК вычисляются приближенные значения констант. По величине ОК вычисляются однозначные значения

KPB1X2B2 и KPB1X2B2S 2,0÷3,0 6 KPB1X1B2; KPB1X1B2S По данным ОК и ПТ из ОК вычисляются приближенные значения констант. По величине ОК вычисляются однозначные значения

KPB1X1B2 и KPB1X1B2S 1,5÷2,0 7 За счет итераций проводится уточнение значений констант соответствующих этапам 4 – 6 1,5÷4,5 8 KP4B0 По данным ОК и ПТ из ОК по крутизне экспериментальной кривой вычисляется значение константы 1,5÷ 2,0 9 K4; K5; K6; KOB3DW; KOB3DWS;

KOB4DW; KOB4DWS; По данным ОК и ПТ из ОК вычисляются приближенные значения констант. По величине ОК вычисляются однозначные значения KOB3DW и KOB3DWS, а также K4, KOB4DW и KOB4DWS. Значения K5, K6 вычисляются по

крутизне экспериментальных кривых при $pH = 10.5 \div 12.0$. За счет итераций проводится уточнение значений констант $10 \div 12$ Обсуждение В табл.2 представлены рассчитанные значения констант равновесий в зависимости от эксперимента. Как видно из табл.2 значения констант равновесий некоторых соединений зависят от времени выдерживания растворов для установления равновесия. Такими соединениями являются $Sn(OH)^+$, $Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_6^{4-}$ и в меньшей степени $Sn_4(SO_4)_{32}^{2+}$, $Sn_2(OH)_2^+$. Таблица 2 Значения констант равновесий по данным [2] (индекс (1)), ОК со временем выдерживания растворов 60 суток (индекс (2)) и 18 суток (индекс (3)) и ПТ (индекс (4)) $K_1=11,6 \pm 0,1(1)(2)$; $10,4 \pm 0,1(3)$; $9,4 \pm 0,1(4)$ $K_2=9,3 \pm 0,1(1)(2)(3)$; $8,8 \pm 0,1(4)$ $K_3=4,5 \pm 0,1(1)(2)(3)(4)$ $K_4=3,9 \pm 0,1(2)(3)(4)$ $K_5=3,7 \pm 0,1(2)(3)(4)$ $K_6=3,3 \pm 0,4(2)(3)$; $1,7 \pm 0,1(4)$ $K_{P4B0}=6,5 \pm 0,4(2)(3)$; $2,0 \pm 0,1(4)$ $K_{PB1XB1}=4,0 \pm 0,2(2)(3)$; $2,9 \pm 0,1(4)$ $K_{PB1XB1S}=-6,2 \pm 0,3(2)(3)(4)$ $K_{2S}=-5,3(1)$; $-5,5 \pm 0,1(2)(3)(4)$ $K_{P2B1X2B2}=16,0 \pm 0,3(2)(3)(4)$ $K_{P2B1X2B2S}=-5,9 \pm 0,5(2)(3)(4)$ $K_{PB1X3B2}=17,2 \pm 0,3(2)(3)(4)$ $K_{PB1X3B2S}=-10,3 \pm 0,1(2)(3)(4)$ $K_{OB2DW}=1,8 \pm 0,1(2)(3)(4)$ $K_{OB3DW}=2,3 \pm 0,1(2)(3)(4)$ $K_{OB3DWS}=-2,3 \pm 0,1(2)(3)(4)$ $K_{OB4DW}=1,5 \pm 0,1(2)(3)(4)$ $K_{OB4DWS}=-3,0 \pm 0,1(2)(3)(4) = -1,94(1)(2)(3)(4)$ Во всей области pH растворов наблюдается образование большого числа осадков различного состава. Для описания экспериментальных данных необходимо рассчитывать теоретические кривые, описывающие эксперимент, с учетом последовательного образования осадков друг за другом по шкале pH. Применение правила произведения растворимости возможно в случае наличия в составе осадка катиона и аниона, а также наличия их аналогов в растворе. Применение правила молекулярной растворимости возможно, когда в растворе существует в значимых мольных долях аналог состава осадка, например, гидроксид олова(II) существует как в виде осадка $Sn(OH)_2S$, так и в растворе $Sn(OH)_2$. Концентрация $Sn(OH)_2$ при наличии осадка имеет предельное значение $1.0 \cdot 10^{-5.5}$ моль/л. При этом, уравнения для расчета области образования осадка более простые, чем при применении правила произведения растворимости [3]. Если осадок не имеет в растворе аналога катиона или аниона, например, в случае выделения в осадок $SnOS$ в растворе отсутствует анион O^- , его область образования можно рассчитать по правилу растворимости по интермедиату [4]. Тем более, применением других правил нельзя рассчитать последовательное выделение осадков оксидов металлов последовательно образующихся друг за другом по шкале pH раствора. При расчете областей образования нескольких осадков в одной системе также возникает проблема определения образования приоритетного осадка, поскольку при определенных значениях pH раствора возможно наличие пересыщенности раствора по нескольким осадкам. Алгоритм выбора приоритетного осадка представлен в работе [3]. С применением вышеуказанных правил возможен расчет кривых остаточных концентраций и потенциометрического титрования, а также pH гидролиза солей металлов при наличии в растворе осадков. Заключение Таким

образом, при наличии системного подхода, возможно получение достоверных значений большого набора констант равновесий, позволяющих создать математическую модель системы и удовлетворительно описывать широкий набор экспериментальных данных, планировать эксперименты и оптимизировать синтез целевых соединений. Кроме вышеуказанного необходимо учитывать, что в системе весьма вероятно наличие кинетических ограничений при установлении равновесных процессов, а также существование соединений в виде зольей.