

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

РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЙ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ОСТАТОЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ Sn(II) – H₂O – OH⁻

Ключевые слова: равновесия, водные растворы, осадки соединений олова(II), рентгенофлуоресцентный анализ, сульфат олова.

Предложен алгоритм расчета констант равновесий в системах содержащих много осадков. Для расчета областей образования осадков применены четыре условия насыщенности раствора: 1. Правило произведения растворимости; 2. Правило молекулярной растворимости; 3. Правило растворимости по интермедиату; 4. Условие выделения приоритетного осадка. Данная методика использована для построения математической модели равновесий в системе SnSO₄ – H₂O – OH⁻ от pH раствора и концентрации Sn(II). Математическая модель системы создана для оптимизации синтеза целевых соединений.

Keywords: equilibrium, aqueous solutions, precipitation of Sn(II) compounds, X-ray fluorescence analysis, tin sulfate.

The algorithm for the calculation of equilibrium constants in systems containing a lot of precipitations was suggested. For the calculation of the formation of precipitation areas used four conditions saturation of the solution: 1. Rule of solubility 2. Rule molecular solubility 3. Rule solubility intermediates, 4. The condition of the sedimentation priority. This methodology is used to construct a mathematical model of the equilibrium in the system SnSO₄ – H₂O – OH⁻ as the function of pH and the concentration Sn(II). A mathematical model of the system is designed to optimize the synthesis of desired compounds.

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 ММ1; весы аналитические марки OHAUS Adventurer Pro AV264; рентгенофлуоресцентные спектрометры марок СУР-02 «Реном ФВ» и S2 PICOFOX; pH - метр - милливольтметр «pH-673.M»; 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	pH	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	1
27	0.0100	0.0203	6.42	0.000300	
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	2
34	0.0981	0.03451	10.92	0.00360	
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	3
41	0.0981	0.04872	11.72	0.00790	
42	0.0991	0.05075	11.75	0.00690	4
43	0.0100	0.05278	11.68	0.00620	
44	0.0991	0.05481	11.7	0.00680	
45	0.0101	0.05684	11.76	0.00770	5
46	0.0100	0.05887	11.77	0.00830	
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	6
50	0.0101	0.06699	11.82	0.0102	
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	7
55	0.0100	0.07714	11.93	0.0117	
56	0.0101	0.07917	11.95	0.0113	
57	0.0100	0.0812	12.01	0.0115	8

- 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:

$$\lg K_1=11,93; \lg K_2=9,01; \lg K_3=4,46 \text{ и } pPP = 26,20 [4].$$

Как видно из рис.1-2, расчетная кривая не удовлетворительно описывает экспериментальные данные. При низких и высоких значениях pH экспериментальные данные находятся левее, чем расчетные. При pH от 3 до 10 экспериментальные данные находятся ниже расчетных. На рис.2 в области pH 4,4-9,6 экспериментальные данные совпадают с расчетными. Что говорит о том что, при данных значениях pH образуется осадок Sn(OH)₂.

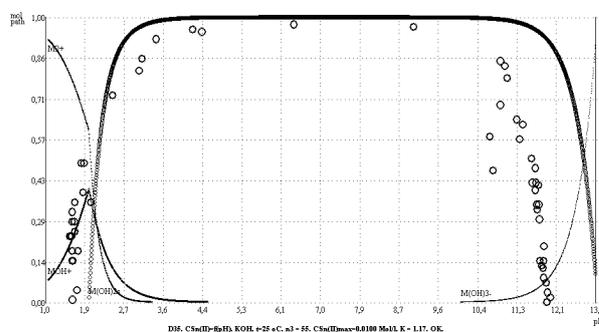


Рис. 1 - Зависимость остаточной концентрации Sn(II) от pH раствора. Большие круги – экспериментальные данные. Маленькие круги – расчетные данные с использованием констант равновесий представленных в [1]

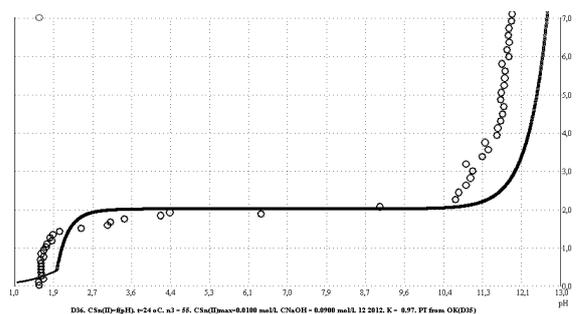


Рис. 2 - Экспериментальная и расчетная (с использованием констант равновесий представленных в [4]) зависимости функции образования $p = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} / (C_{Sn(II)} \cdot V_{Sn(II)})$ от pH раствора

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 Sn(II) – H₂O – OH⁻ и соответствующие рассчитываемые значения

Константы	Вид рассчитывания	Рассчитываемые значения	Вид соединения
KP4B0	lg	8,8	$\text{Sn}_4(\text{SO}_4)_3^{2+}$
KPB1XB1	lg	5,65	$\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$
KPB1XB1S	-lg	5,65	$\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_{4S}$
KP2B1X2B2	lg	19,0	$\text{Sn}_4(\text{OH})_6^{2+}$
KP2B1X2B2S	-lg	5,34	$\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_{4S}$
KPB1X3B2	lg	18,4	$\text{Sn}_4(\text{OH})_7^+$
KPB1X3B2S	-lg	10,9	$\text{Sn}_4(\text{OH})_7\text{SO}_{4S}$
KOB2DW	lg	2,0	$\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_2$
KOB3DW	lg	2,4	$\text{SnO}(\text{OH})^+$
KOB3DWS	-lg	2,2	SnO_S
KOB4DW	lg	-1	$\text{SnO}(\text{OH})_2^{2-}$
KOB4DWS	-lg	5,2	SnO_S
K1	lg	10,6	Sn^{2+}
K2	lg	10,5	$\text{Sn}(\text{OH})^+$
K3	lg	4,45	$\text{Sn}(\text{OH})_2$
K4	lg	3,8	$\text{Sn}(\text{OH})_3^-$
K5	lg	3,3	$\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$
K6	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).

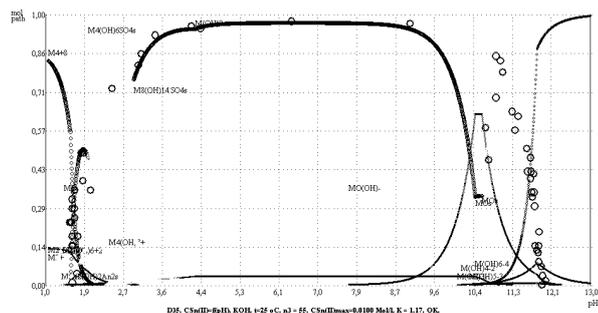


Рис. 3 - Экспериментальная и расчетная (с использованием констант равновесий рассчитанных в настоящей работе) зависимости остаточной концентрации Sn(II) от pH раствора

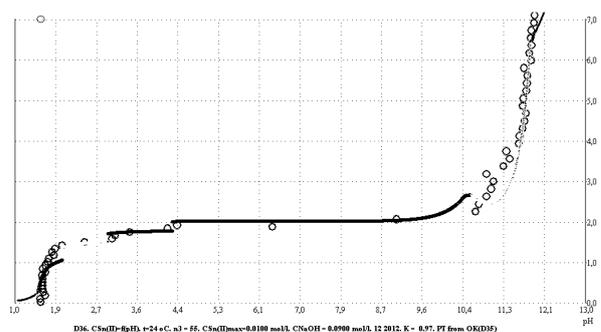


Рис. 4 - Экспериментальная и расчетная (с использованием констант равновесий рассчитанных в настоящей работе) зависимости функции образования n от pH раствора

Заключение

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 Sn(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания и федеральной целевой программы «исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2012 – 2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060.

Литература

1. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А. Расчет областей выделения твердых фаз в системах ион металла – вода – комплексообразующий агент // Журн. физ. химии. 2009. Т.83. №12. С.2395-2397.
2. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А., Смердова С.Г. Расчет областей существования осадков в системах ион металла – H₂O – комплексообразующий агент с учетом растворимости интермедиатов // Журн. физ. химии. 2010. Т.84. №7. С.1391-1393.
3. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А., Гатиятуллин И.Р. Методика выполнения измерений концентрации серебра в технологических водах предприятий // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №19. С.306-308.
4. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – 5-е изд., перераб.– М.: Химия.– 1979. – 480 с.

© З. Т. Динь – асп. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, gnudktvn@gmail.com; С. А. Бахтеев – канд. хим. наук, асс. той же кафедры, said-bah@yandex.ru; Р. А. Юсупов – д-р хим. наук. проф. той же кафедры, yusupovraf@yandex.ru.