

ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Sn(II)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ *Ключевые слова: равновесие, олово, водный раствор.**Предложен системный подход расчета констант равновесий в системе $\text{Sn(II)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$.**Keywords: equilibrium, tin, water solution.**It has been suggested a systematic approach for the calculation of the equilibrium constants in the $\text{Sn(II)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ system.***Введение**

В справочной и научной литературе значения констант равновесий и составы образующихся в системе $\text{Sn(II)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$ осадков сильно различаются и немногочисленны. Известно, что при титровании раствора SnSO_4 (без растворенного O_2) раствором NaOH (или KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3) выделяется в осадок $(\text{SnOH})_2\text{SO}_4$ при $\text{pH}=2,4\div2,9$. При повышении pH осадок изменяет свой состав, приближаясь к составу гидрата закиси олова ($\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Sn}(\text{OH})_2$) и далее при $\text{pH}=6,3\div12$. $\text{Sn}_5\text{O}_3(\text{OH})_4$. Имеются данные, что из 1М раствора соли олова(II) осаждение $\text{Sn}(\text{OH})_2$ начинается при pH 0,9, из 0,01М — при $\text{pH} = 2,1$ и заканчивается при $\text{pH} = 4,7$. Белый студенистый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$, при прибавлении NaOH , легко растворяется в избытке щелочи. При этом раствор является сильным восстановителем. Из этого раствора выделяется при стоянии (быстрее при нагревании) черный осадок закиси олова. В концентрированном растворе щелочи происходит реакция диспропорционирования: $2[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-} = [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + \text{Sn} + 6\text{OH}^-$. Олово выделяется в виде черного осадка.

В справочнике [2] разных годов издания константы равновесий немногочисленны и также сильно различаются. Можно найти информацию о константах равновесий в базах данных программных продуктов для расчета равновесий и областей выделения осадков (например, MINEQL). Недостатком доступных в настоящее время программных продуктов является использование для расчета областей выделения осадков только правила произведения растворимости. Это ограничивает возможность расчета областей образования осадков, например, оксидов металлов одного и того же стехиометрического состава, но последовательно выделяющихся друг за другом по шкале pH раствора.

Обсуждение

Причинами расхождения констант равновесий, представленных в справочной литературе, являются: несистемный подход при обработке данных эксперимента; отсутствие учета влияния кинетических факторов при установлении равновесия; влияние методов исследования равновесий на систему.

Системный подход требует наличия следующих этапов:

1. Установления числа частиц определяющих свойства системы. В присутствии в одной системе нескольких осадков число частиц не меньше удвоенного числа осадков (область существования одного осадка определяется константой устойчивости хотя бы одного соединения и константой растворимости осадка). Обычно в одной системе даже при малых концентрациях реагентов в системе не менее десяти соединений, а при увеличении концентрации реагентов число частиц резко возрастает за счет образования полиядерных, гетеролигандных и других соединений и образования новых осадков.

2. Описания областей образования нескольких видов осадков образующихся в одной системе с применением кроме правила произведения растворимости правила молекулярной растворимости, растворимости по интермедиату, правила выбора приоритетного осадка [3, 4].

3. Получения экспериментальных данных, на основе различных методов исследования и в каждом отдельном случае необходимо иметь большой размах значений концентраций реагентов и температуры растворов.

4. Составления логики расчетов констант равновесий на основе теоретических знаний [5] и априорной экспериментальной и справочной информации [6, 7].

5. В последнюю очередь можно учитывать влияние ионной силы и вязкости растворов [8].

Заключение

Расчет значений констант равновесий в автоматическом режиме использования программных продуктов при решении многомерных задач возможен в простых случаях: в системе присутствует небольшое число частиц и только один осадок; нет большого разброса значений концентраций реагентов. В сложных случаях необходим визуализированный контроль за решением задачи (визуальное отображение пространства решений) и логика последовательности решений для получения однозначных значений констант. Для сложной системы часто можно вычислить только произведение двух или нескольких констант или провести их оценку. Для увеличения числа

достоверно и однозначно рассчитываемых констант необходимо: использование нескольких экспериментальных методов исследования одной системы. Такие комбинированные методы исследования, например, как потенциометрическое титрование, измерение рН гидролиза, метод остаточной концентрации [6] и т.д. позволяют достичь вышеуказанных целей. Использование достоверно полученных значений констант равновесий необходимо для создания математической модели системы, которая в дальнейшем может быть использована для решения прикладных задач [9 – 11].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ПНИЛ 96.12.

Литература

1. Спиваковский, В.Б. Аналитическая химия олова / В. Б. Спиваковский – М.: Наука.- 1975.- 251с.
2. Lurie, Y. Y. Handbook of Analytical Chemistry / Y. Y. Lurie. – 6th ed., Rev. – М.: Chimiya. – 1989. – 480 p.
3. Yusupov R.A., Bakhteev S.A. Calculation of the Regions of Solid Phase Precipitations in the Metal Ion–Water–Complexing Agent Systems// Russ. J. of Phys. Chem. A. – 2009. –Vol.83. –№12. –P.2188-2190.
4. Yusupov R.A., Bakhteev S.A., Smerdova S.G. Calculation of Sediment Existence Regions in Metal Ion–H₂O–Complex Forming Agent Systems Taking Intermediate Solubilities into Account // Russ. J. of Phys. Chem. A. –2010. –Vol.84. – №7. –P.1263-1265.
5. Юсупов Р.А., Михайлов О.В. О корреляции между константами устойчивости и константами растворимости гидроксидов металлов // Журн. неорган. хим.–2002.–Т.47.–№7.–С.1177– 1179.
6. Береснев, Э.Н. Метод остаточных концентраций / Э.Н. Береснев – М.: Наука, 1992.
7. Lidin, R.A. Constants of Inorganic Substances: A Handbook / R.A. Lidin, L.L. Andreeva, V.A. Molochko, ed. R.A. Lidin. - 2nd ed., Revised. and add. – М. Drofa, 2006. – 685 p.
8. Бек, М. Исследование комплексообразования новейшими методами: (пер. с англ) / М. Бек, И. Надьпал. – М.: Мир. 1989. – 413 с.
9. Hou, K.; Puzzo, D.; Helander, M. G.; Lo, S. S.; Bonifacio, L. D.; Wang, W.; Lu, Z.-H.; Scholes, G. D.; Ozin, G. A. Dye-Anchored. Mesoporous Antimony-Doped Tin Oxide Electrochemiluminescence Cell. Adv. Mater. 2009, 21, 2492-2496.
10. Ladd, D. M.; Volosin, A.; Seo, D.-K. Preparation of Highly Porous γ -Alumina via Combustion of Biorenewable Oil. J. Mater. Chem. 2010, 20, 5923-5929.
11. Динь З.Т., Юсупов Р.А., Бахтеев С.А. Оптимизация синтеза целевых соединений и тонких пленок оксида олова в системе Sn(II)–H₂O–OH[–] // Вестник Казанского технологического университета.–2012.–№15.–С.49–52.

© **З. Т. Динь** – асп. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, gnuoktvm@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.