

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 $\text{pH}=2,4\div 2,9$. 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 $\text{pH}=6,3\div 12$. $\text{Sn}_5\text{O}_3(\text{OH})_4$. 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 Причиной 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].