

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.34,004.942,004.052.42

МОДЕЛЬ И ПРОГРАММА РАСЧЕТА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

© 2019 г. А. А. Халилова^a, А. С. Мальцев^a, С. А. Бахтеев^a, Р. А. Юсупов^{a,*}, З. Т. Динь^b,
Е. А. Федорова^c, Л. Н. Маскаева^{c,d,**}, В. Ф. Марков^{c,d}

^a Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

^b Institute of Chemistry and Material, Department of Analytical Chemistry, Hanoi, VietNam

^c Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

^d Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

* E-mail: yusupovraf@yandex.ru

** E-mail: mln@ural.ru

Поступила в редакцию 08.07.2018 г.

После доработки 21.10.2018 г.

Принята к публикации 13.11.2018 г.

Разработаны модель равновесия и алгоритм обработки экспериментальных данных потенциометрического титрования, обеспечивающие повышение достоверности результатов процесса фазообразования в водных растворах солей металлов. При создании модели равновесия предложено учитывать образование полиядерных, гетеролигандных соединений и колебаний параметров системы, дополнительно использовать правила молекулярной растворимости, растворимости по интермедиату и выделения приоритетного осадка. Для составления уравнений материального баланса исследуемых систем разработаны программные продукты, которые позволяют проводить расчеты числа частиц в системе; величин констант равновесия и состава соединений; автоматически устанавливать функции, описывающие случайные процессы при оценке неопределенности значений констант равновесия.

Ключевые слова: фазообразование, потенциометрическое титрование, моделирование равновесий, константа равновесия

DOI: 10.1134/S0044453719050182

Растворы солей металлов используются в качестве прекурсоров для получения тонких пленок, порошков, солей халькогенидов металлов. Смешивание их с растворами халькогенизаторов, щелочей приводит систему (реакционный раствор) в кинетический режим фазообразования. Если равновесные процессы в растворе соли металла протекают быстрее процесса образования фаз, то, именно, они определяют состояние всей системы. В этих условиях наличие математической модели равновесного состояния является основой определения условий синтеза твердых фаз. Поскольку число существенных параметров системы, как правило, превышает нескольких десятков, то для обеспечения достоверности значений рассчитанных констант равновесия и областей существования тех или иных твердых фаз процедура использования математической модели системы требует определенной последовательности действий включающих:

- учет данных эксперимента, полученных при относительно большом диапазоне значений параметров системы с использованием разнообразных экспериментальных методов;
- анализ экспериментальных данных на основе достоверной априорной информации или проведение дополнительного эксперимента;
- применение правил и условий для расчета областей существования твердой фазы с учетом присутствия в системе полиядерных, гетероядерных, гетеролигандных соединений;
- учет колебаний концентраций соединений при установлении равновесия;
- выделение областей данных эксперимента с наименьшей размерностью и ранжирование остальных областей по росту размерности;
- применение программных продуктов с визуальным отображением пространства поиска значений констант равновесия и автоматическим определением числа частиц;

– автоматическое установление вида случайных процессов.

Для построения достоверной модели системы необходим также учет особенностей влияния метода исследования на результаты расчетов. Например, экономичным и достаточно информативным является потенциометрический метод [1–4]. Отметим, что при сливании реагентов, в первую очередь, проявляют себя быстро образующиеся фазы. Для обнаружения сравнительно медленно образующихся соединений надежнее использовать метод остаточных концентраций [1, 2], который заключается в смешении реагентов и выдерживании их достаточно длительное время при заданных условиях. Однако этот метод недостаточно экспрессивен и экономичен.

Данные по остаточной концентрации при реакции осаждения можно представить в виде кривых титрования в форме зависимости величины рН от объема добавленного в исследуемую систему реагента. При этом концентрация добавляемого реагента должна быть значительно выше содержания соли металла в растворе для недопущения значительного разбавления реакционной смеси. Разработка модели исследуемой системы является основой для создания соответствующих баз данных и позволяет подвергать проверке полученные экспериментальные результаты. При наличии сомнений делается вывод о необходимости введения поправок или проведения дополнительных экспериментов. Также поправка при потенциометрическом методе может быть определена путем сравнения экспериментального и расчетного значений рН системы после достоверной оценки уравнений материального баланса и значений констант равновесия.

При обработке результатов эксперимента необходимо принимать во внимание, что число представленных в справочной литературе констант равновесия для исследуемой системы, как правило, недостаточно для составления уравнений материального баланса при ограниченности информации о их температурной зависимости. Отметим также, что учет только *правила произведения растворимости* при расчете областей существования соединений в большинстве случаев недостаточен, в частности, при последовательном образовании фаз одинакового химического состава для различных значений рН раствора.

Затрудняют получение надежных результатов по фазообразованию также трудности в составлении уравнений материального баланса при поддержании ионной силы раствора за счет введения в систему “инертных электролитов” в количествах, превышающих содержание реагентов. К тому же на практике отсутствуют математические модели систем, учитывающих сов-

местное существование полядерных, гетероядерных, гетеролигандных соединений как в растворе, так и в виде твердой фазы.

В ранее выполненных работах [1–8] нами было убедительно показано, что при оценке условий фазообразования необходимо дополнительное использование еще трех правил растворимости: *правила молекулярной растворимости*, *правила растворимости по интермедиату* и *правила выделения приоритетного осадка*. Их использование позволяет рассчитать концентрации полядерных, гетероядерных, гетеролигандных соединений при существовании нескольких осадков в одной системе, включая области существования золь и пленок. Кроме того, на данном этапе лучше использовать расчетные способы учета ионной силы раствора, тем более, что в условиях существования осадков влияние ионной силы незначительно.

Отметим, что в известных нам работах по фазообразованию [9–13], моделирование равновесий в водных растворах проводилось без учета образования твердых фаз, колебаний параметров системы, а также без разделения реакций на быстрые и медленные при установлении равновесий, что резко снижает достоверность получаемых результатов.

В связи с этим, целью настоящей работы являлась разработка модели и алгоритма процесса фазообразования в водных растворах солей металлов, обеспечивающих повышение достоверности конечных результатов.

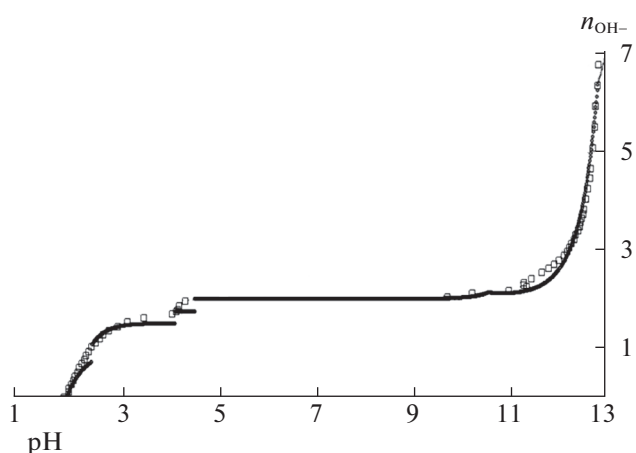


Рис. 1. Зависимость функции образования по гидроксид-иону ($n_{\text{ОН}^-}$) от рН раствора по результатам обработки экспериментальных (квадраты) и теоретических (сплошные линии) кривых потенциометрического титрования в системе $\text{SnSO}_4\text{--H}_2\text{O--NaOH}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 приведены экспериментальные данные, характеризующие зависимость функции образования (n) по гидроксид иону от pH раствора по результатам обработки экспериментальных кривых потенциметрического титрования в системе $\text{SnSO}_4\text{--H}_2\text{O--NaOH}$, а в табл. 1 представлены рассчитанные значения констант равновесия в указанной системе с применением правил произведения растворимости, молекулярной растворимости, растворимости по интермедиату и выделения приоритетного осадка [2]. Сливание ре-

гентов в условиях образования осадков проводилось при интенсивном перемешивании с интервалами времени между порциями титранта от 30 до 120 с с целью обнаружения медленно протекающих реакций. Такие реакции обнаруживаются при сравнении данных потенциметрического титрования и данных при использовании метода остаточных концентраций. В таблице 1 представлены константы устойчивости и растворимости, найденные методом остаточных концентраций при продолжительности выдерживания раствора 60 сут (с индексом 1), 18 сут (с ин-

Таблица 1. Значения констант устойчивости и растворимости в системе $\text{SnSO}_4\text{--H}_2\text{O--NaOH}$, рассчитанные методом остаточных концентраций при продолжительности выдерживания раствора 60 сут (индекс 1), 18 сут (индекс 2), по данным потенциметрического титрования (индекс 3)

$K_1 = [\text{SnOH}^+]/([\text{Sn}^{2+}][\text{OH}^-])$	$11.6 \pm 0.1_{(1)}, 10.4 \pm 0.1_{(2)}, 9.4 \pm 0.1_{(3)}$
$K_2 = [\text{Sn}(\text{OH})_2]/([\text{SnOH}^+][\text{OH}^-])$	$9.3 \pm 0.1_{(1)(2)}, 8.8 \pm 0.1_{(3)}$
$K_3 = [\text{Sn}(\text{OH})_3^-]/([\text{Sn}(\text{OH})_2][\text{OH}^-])$	$4.5 \pm 0.1_{(1)(2)(3)}$
$K_4 = [\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}]/([\text{Sn}(\text{OH})_3^-][\text{OH}^-])$	$3.9 \pm 0.1_{(1)(2)(3)}$
$K_5 = [\text{Sn}(\text{OH})_5^{3-}]/([\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}][\text{OH}^-])$	$3.7 \pm 0.1_{(1)(2)(3)}$
$K_6 = [\text{Sn}(\text{OH})_6^{4-}]/([\text{Sn}(\text{OH})_5^{3-}][\text{OH}^-])$	$3.3 \pm 0.4_{(1)}, 1.7 \pm 0.1_{(2)}$
$K_{\text{P4B0}} = [\text{Sn}_4^{8+}]/[\text{Sn}^{2+}]^4$	$6.5 \pm 0.4_{(1)(2)}, 2.0 \pm 0.1_{(3)}$
$K_{\text{PB1XB1}} = [\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}]/[\text{Sn}(\text{OH})^+]^2$	$4.0 \pm 0.2_{(1)(2)}, 2.9 \pm 0.1_{(3)}$
$K_{\text{PB1XB1S}} = [\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$-6.2 \pm 0.3_{(1)(2)(3)}$
$K_{2\text{S}} = [\text{Sn}(\text{OH})_2]$	$-5.5 \pm 0.3_{(1)(2)(3)}$
$K_{\text{P2B1X2B2}} = [\text{Sn}_4(\text{OH})_6^{2+}]/([\text{SnOH}^+]^2[\text{Sn}(\text{OH})_2]^2)$	$16.0 \pm 0.3_{(1)(2)(3)}$
$K_{\text{P2B1X2B2S}} = [\text{Sn}_4(\text{OH})_6^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$-5.9 \pm 0.5_{(1)(2)(3)}$
$K_{\text{PB1X3B2}} = [\text{Sn}_4(\text{OH})_7^+]/([\text{Sn}(\text{OH})^+][\text{Sn}(\text{OH})_2]^3)$	$17.2 \pm 0.3_{(1)(2)(3)}$
$K_{\text{PB1X3B2S}} = [\text{Sn}_8(\text{OH})_{14}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$-10.3 \pm 0.1_{(1)(2)(3)}$
$K_{\text{OB2DW}} = [\text{SnO}]/[\text{Sn}(\text{OH})_2]$	$1.8 \pm 0.1_{(1)(2)(3)}$
$K_{\text{OB3DW}} = [\text{SnO}(\text{OH})^-]/[\text{Sn}(\text{OH})_3^-]$	$2.3 \pm 0.1_{(1)(2)(3)}$
$K_{\text{OB3DWS}} = [\text{Sn}(\text{OH})_3^-]$	$-2.3 \pm 0.1_{(1)(2)(3)}$
$K_{\text{OB4DW}} = [\text{SnO}(\text{OH})_2^{2-}]/[\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}]$	$1.5 \pm 0.1_{(1)(2)(3)}$
$K_{\text{OB4DWS}} = [\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}]$	$-3.0 \pm 0.1_{(2)(3)(4)}$
$K_{\text{HSO}_4^-} = [\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HSO}_4^-]$	$-1.94_{(1)(2)(3)}$

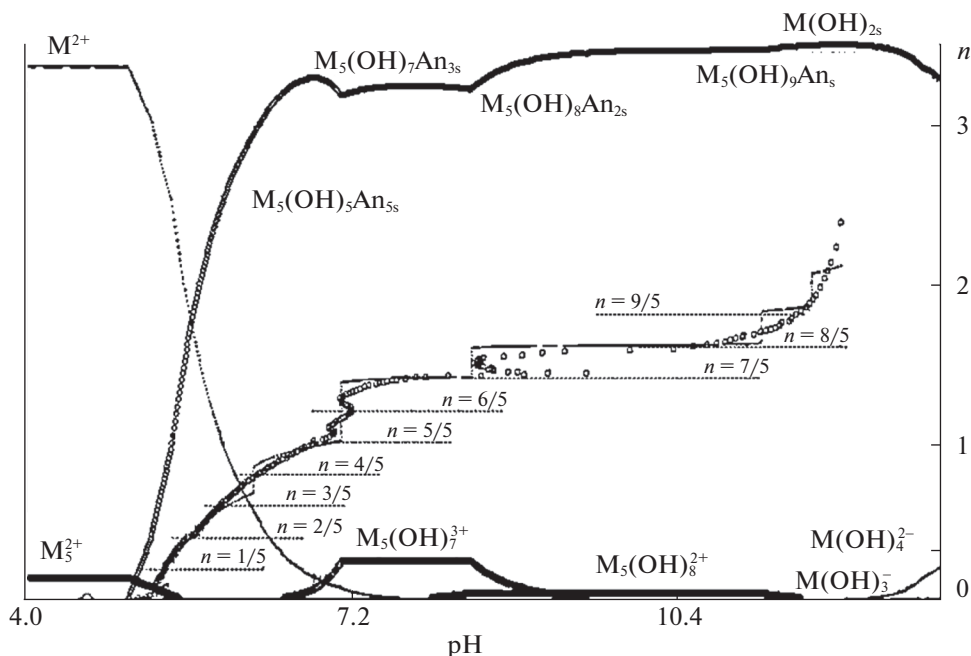


Рис. 2. Экспериментальная кривая потенциометрического титрования 0.100 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.100 М раствором NaOH (квадраты), где $n = C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}}/(C_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2})$ (точками отображена расчетная кривая). В начальный момент образования соединений по шкале рН показан их состав (осадки отображены с индексом “s”). Большим кружком показано расчетное значение рН начала гидролиза; М – $\text{Pb}(\text{II})$, An – NO_3^- .

дексом 2) и по данным потенциометрического титрования (с индексом 3). Как следует из таблицы 1, соединения SnOH^+ , $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_6^{4-}$, Sn_4^{8+} , $\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$ образуются сравнительно медленно, что существенно влияет на условия получения целевых соединений олова. Отметим, что рассчитанные по данным потенциометрического титрования с учетом использования дополнительных правил, величины констант в большинстве случаев хорошо совпадают с результатами, найденными методом остаточных концентраций.

Для более точного определения условий синтеза целевых соединений (например, в форме тонких пленок) необходим также учет колебаний параметров системы, которые заметно ухудшают возможности прогнозирования. В исследуемых системах нередко возникают воспроизводимые колебания рН, заключающиеся в уменьшении его величины при добавлении в раствор сильного основания, что, несомненно, парадоксально (см. рис. 2). В работах [8, 14] нами была предложена математическая модель таких колебаний в системе $\text{Pb}(\text{II})\text{—H}_2\text{O—OH}^-$, которая позволяет предсказывать колебания параметров системы и улучшать прогнозирование результатов. Предложенная в [8] модель дополнительно учитывает “эффект памяти” раствора [15], заключающийся

во влиянии на возникновение колебаний параметров системы относительно медленно образующихся соединений.

На рис. 2 представлена экспериментальная кривая зависимости $n = f(\text{pH})$ в координатах, где $n = C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}}/(C_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2})$. В этой системе было проведено 203 измерения рН с интервалом 30 с каждое после добавления и интенсивного перемешивания реагентов. Расчетная кривая остаточной концентрации $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ на рис. 2 представлена в виде кружков. В начальный момент образования соединений по шкале рН показан их состав (осадки отображены индексом “s”). Как видно из рис. 2 в системе $\text{Pb}(\text{II})\text{—H}_2\text{O—OH}^-$ присутствуют семь видов осадков. На рис. 2 также видны колебания рН раствора с различной амплитудой. Периодичность колебаний хорошо совпадает со значениями $n = X/5$, где $X = 1\text{—}8$.

Отметим особенность зависимости $n = f(\text{pH})$ в условиях образования осадков. В этом случае на указанной зависимости возникает излом. Такие изломы хорошо видны на расчетных кривых (рис. 2) при переходе одного осадка в другой. Экспериментальные кривые $n = f(\text{pH})$ в этих областях имеют наклон из-за медленного перехода одного осадка в другой.

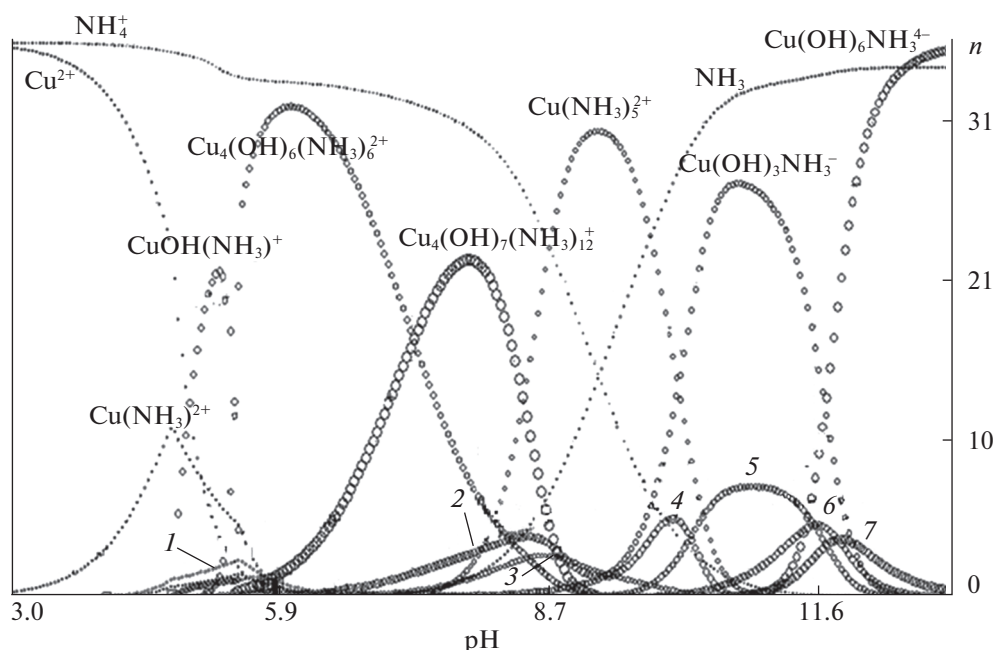


Рис. 3. Моделирование кривой потенциметрического титрования для системы $\text{CuSO}_4\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{OH}$ (NaOH) (экспериментальная кривая – квадраты) и результаты расчета мольных долей соединений в системе при содержании реагентов, моль/л: $[\text{CuSO}_4] = 0.081$, $[\text{NH}_4^+] = 1.80$, $[\text{NaOH}] = 2.04$; $M - \text{Cu(II)}$, $1 - \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $2 - \text{Cu}_4(\text{OH})_7(\text{NH}_3)_{12}^+$, $3 - \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $4 - \text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, $5 - \text{Cu}(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_3^-$, $6 - \text{Cu}(\text{OH})_4\text{NH}_3^{2-}$, $7 - \text{Cu}(\text{OH})_6\text{NH}_3^{4-}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет экспериментальных данных, полученных в условиях существования твердых фаз, требует применения программных продуктов с возможностью решения задач с размерностью около 100. Для получения достоверных результатов необходима определенная последовательность действий, в которой первым шагом является выделение областей данных эксперимента с наименьшей размерностью и ранжирование остальных областей по ее росту. Наименьшую размерность, как правило, имеют системы с более низкой концентрацией базисных соединений и отсутствием твердой фазы. Например, данные представленные на рис. 3 для системы $\text{CuSO}_4\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{OH}$ (NaOH , KOH) являются результатами расчетов, на основе экспериментальных кривых $n = f(\text{pH})$ (отмечены крестиками). Затем выделяются области pH, в которых существуют три (четыре) соединения в значимых мольных долях. Например, на рис. 3 можно выделить области с размерностью три в диапазоне pH от 3 до 4.

Кроме расчета значений констант равновесия, необходима оценка их неопределенности. Для этого прежде всего нужно установить функцию, описывающую случайный процесс, которая существенно влияет на величину неопределенности. На рис. 4 представлено пространство реше-

ний распределения Вейбулла, имеющего три независимых параметра. Для сравнения на рисунке представлены результаты расчетов тремя методами: табулирования (пространство отображено в виде мелкой сетки), Монте-Карло (большие кружки) и градиентным или методом неинерционного шарика (последовательность кружков среднего размера). Первый метод требует сравнительно больших затрат времени. Результаты рас-

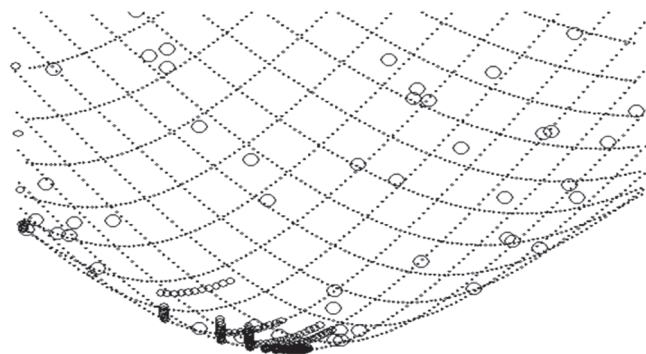


Рис. 4. Расчет констант распределения Вейбулла, содержащего случайные погрешности методами табулирования (в виде мелкой сетки), Монте-Карло (большие кружки), градиентным или методом неинерционного шарика (последовательность кружков среднего размера).

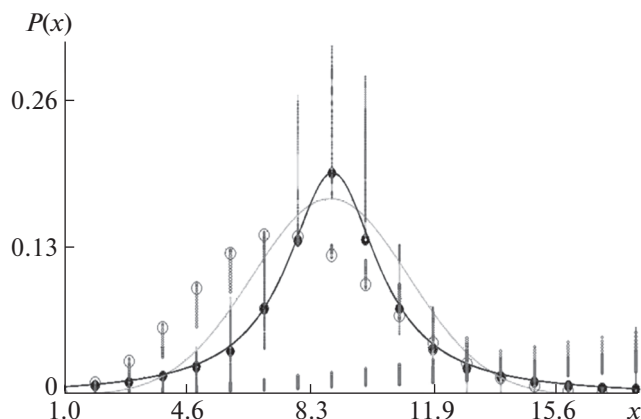


Рис. 5. Результаты автоматического распознавания случайного процесса, содержащегося в неопределенности измеряемой величины при сравнительном использовании функций Гаусса, Коши, Больцмана, Пуассона. Критерии оптимизации: Гаусса – 54.81 (итераций 1000), Коши – 10.74 (итераций 1000), Больцмана – 88.04 (итераций 16), Пуассона – 56.99 (итераций 200). Относительная неопределенность результата измерения при $P = 0.95$ составила 849% ($M = 9.0 \pm 77$).

чета методом Монте-Карло уменьшают временные затраты практически на порядок, однако требуют многократных пусков программы. Значительно быстрее можно выполнить необходимые расчеты при использовании метода неинерционного шарика. На начальном этапе путем табулирования необходимо установить отсутствие локальных экстремумов. Наличие погрешностей приводит к искажению пространства решений особенно вблизи экстремумов. В этом случае необходимо, чтобы число данных на один или два порядка превышало размерность.

Пространство решений численными методами можно отобразить визуально, однако такое восприятие возможно лишь для задач с размерностью до четырех. Использование программ расчета без визуального отображения пространства решений с высокой вероятностью приводит к решениям на основе локальных экстремумов, т.е. к неверному расчету параметров системы. Для более точного расчета необходим правильный выбор уравнений материального баланса системы, причем ручной режим требует достаточно больших затрат времени. Крайне желательно наличие автоматического определения числа частиц в системе с помощью программного продукта. Правильно составленные уравнения материального баланса системы позволяют создать математическую модель системы, способную теоретически описать с высокой точностью экспериментальные данные,

обеспечить возможность планирования дальнейших экспериментов с целью решения требуемых технологических задач.

При наличии экспериментальных данных измеряемого параметра с числом наблюдений более 20 возможен расчет неопределенности в автоматическом режиме. На рис. 5 приведены результаты автоматического распознавания случайного процесса, содержащегося в неопределенности измеряемой величины при сравнительном использовании для его описания функций Гаусса, Пуассона, Больцмана, Коши. Показано, что процесс лучше всего описывается функцией Коши.

Отметим также, что случайные процессы описываются функцией Гаусса, если отдельные этапы эксперимента дают независимые друг от друга погрешности.

Таким образом, разработана модель равновесного состояния и предложен алгоритм обработки экспериментальных данных потенциометрического титрования, обеспечивающие повышение достоверности значений определяемых констант равновесия и состава соединений в водных растворах солей металлов. В работе представлены примеры анализа данных с помощью моделей равновесия, учитывающие ряд дополнительных правил растворимости. При составлении уравнений материального баланса исследуемых систем и анализа данных использованы разработанные программные продукты, которые позволяют проводить определение: числа частиц в системе; величин констант равновесия и состав образующихся фаз; автоматически распознавать случайные процессы при сравнительном использовании функций Гаусса, Пуассона, Больцмана, Коши. Наличие математической модели фазообразования в растворах солей металлов с учетом существования полиядерных, гетеролигандных соединений и колебаний параметров системы позволяет оптимизировать процессы синтеза целевых соединений в виде тонких пленок, осадков, зольей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Динь З.Т., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 963.
2. Yusupov R.A., Dinh Z.T., Bakhteev S.A. // J. of Applied Solution Chemistry and Modeling. 2015. V. 4. № 4. P. 185.
3. Туленин С.С., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А. и др. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1791.
4. Федорова Е.А., Бахтеев С.А., Маскаева Л.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 944.
5. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А. // Там же. 2009. Т. 83. № 12. С. 2395.
6. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А., Смердова С.Г. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 84. № 7. С. 1391.
7. Юсупов Р.А., Михайлов О.В., Абзалов Р.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1066.

8. Юсупов Р.А., Динь З.Т., Бахтеев С.А. Оптимизация гидрохимического синтеза тонких пленок PbS. Расчет констант равновесий в системе Pb(II)–H₂O–ОН–тиомочевина для синтеза целевых соединений. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 42 с.
9. Xi Wang, Qi-Yuan Chen, Zhou-Lan Yin et al. // J. Cent. South Univ. Technol. 2011. V. 18. P. 48.
10. Selin T., Chelsea P., Stephen A. C., Eray S. A. // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012. V. 4. № 7. P. 3676.
11. Булдакова Н.С. Протолитические и координационные равновесия образования полиядерных гетеролигандных комплексонатов никеля(II) в водных растворах органических аминов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань: КНИТУ, 2015. 16 с.
12. Корнев В.И., Булдакова Н.С., Дидик М.В. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 808.
13. Корнев В.И., Булдакова Н.С. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 8. С. 1366.
14. Динь З.Т., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А. // Тез. докл. VIII Междунар. научн. конф. “Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества”. Иваново, 2014. С. 72.
15. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 217 с.