



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006139992/04, 13.11.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.11.2006

(45) Опубликовано: 27.04.2008 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ВЕЛИЧКО В.В., СУПРУНОВИЧ В.И., УСАТЕНКО Ю.И. - Журнал неорганической химии. 1974, т.19, №4, с.1004-1008. RU 2240555 C1, 20.11.2004. SU 1553892 A1, 30.03.1990. SU 1471116 A1, 07.04.1989. US 4582572 A1, 15.04.1986. ЛОПАТИН Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. - М.: ВШ, 1975, с.45-46. БУДАНОВ В.В., ВОРОБЬЕВ Н.К. Практикум по физической химии. - М.: Химия, 1986, с.280-281.

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государственный университет, отдел
информации, Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Чеботарев Виктор Константинович (RU),
Щербакова Людмила Владимировна (RU),
Полякова Инесса Юрьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Алтайский государственный университет" (RU)

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ И РАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам определения различных термодинамических констант неорганических и органических веществ в теоретической и практической областях химии. Способ включает индивидуальное потенциометрическое титрование, в процессе которого добавляют воду и достигают предельной степени протекания реакции путем изменения коэффициента разбавления при постоянной концентрации титранта до исчезновения скачка потенциала, рассчитывают коэффициент разбавления по формуле

$$f = \frac{V_{\text{ал}} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{R}}}{V_{\text{M}}}$$

где $V_{\text{ал}}$, $V_{\text{H}_2\text{O}}$ и V_{R} - соответственно, объемы

раствора соли металла, добавленной воды и титранта, а V_{M} - начальный объем определяемого вещества, вычисляют концентрацию определяемого компонента с учетом разбавления, определяют предельную степень протекания реакции с учетом коэффициента разбавления, на основании которой рассчитывают молярную растворимость малорастворимой соли или равновесную концентрацию растворимого комплексного соединения в точке стехеометричности, после чего определяют константу равновесия с учетом стехеометрических коэффициентов. Достигается ускорение и повышение информативности определения. 5 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 323 438** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

G01N 31/16 (2006.01)

G01N 27/26 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006139992/04**, **13.11.2006**

(24) Effective date for property rights: **13.11.2006**

(45) Date of publication: **27.04.2008 Bull. 12**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel
informatsii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):

**Chebotarev Viktor Konstantinovich (RU),
Shcherbakova Ljudmila Vladimirovna (RU),
Poljakova Inessa Jur'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) METHOD OF DETERMINING EQUILIBRIUM CONSTANTS OF REACTIONS OF LOW-SOLUBLE SALTS WITH SOLUBLE COMPLEX COMPOUNDS

(57) Abstract:

FIELD: physicochemical methods.

SUBSTANCE: invention relates to determining various thermodynamic constants for inorganic and organic substances in theoretic and applied chemistry fields. Method includes individual potentiometric titration, in the course of which water is added to achieve limiting degree of the extent of reaction owing to change in the coefficient of dilution at invariable concentration of titrant until potential jump comes to end. Coefficient of dilution is calculated according to formula: $f = (V_1 + V_2 + V_3)/V_4$, where V_1 , V_2 , V_3 represent volumes of metal salt

solution, water, and titrant, respectively, and V_4 represents initial volume of substance in question. Concentration of this substance is calculated taking into consideration coefficient of dilution. From this concentration, molar solubility of low-soluble salt or equilibrium concentration of soluble complex compound in the stoichiometric point is calculated, after which equilibrium constant is found taking into consideration stoichiometric coefficients.

EFFECT: accelerated determination and increased information validity thereof.

5 tbl, 2 ex

RU 2 3 2 3 4 3 8 C 1

RU 2 3 2 3 4 3 8 C 1

Изобретение относится к способам определения различных термодинамических констант неорганических и органических веществ, в частности определения констант равновесия химических реакций ($K_{\text{равн}}$) (произведений растворимости малорастворимых веществ (ПР) и констант устойчивости растворимых комплексных соединений (β)),

5 которые применяются в теоретической и практической областях химии.

Известными способами являются:

Метод линеаризации кривой титрования (аналог) [Б.М.Марьянов Математические вопросы исследования химических равновесий./Под ред. Э.С.Щербакова и др. - Томск: Изд-во ТГУ. 1978. С.131-229] [1].

10 Экспериментально-расчетный метод, позволяющий использовать в инструментальной титриметрии реакции, выход которых не достигает 100%. Наряду с точкой стехиометричности (т.с.), метод позволяет оценивать константу равновесия аналитической реакции, т.е. ПР, ионное произведение (ИП), константу устойчивости, константу ионизации продуктов реакции. Кривые титрования приводят к линейному виду с
15 помощью специальных переменных, функциональный вид которых зависит от способа индикации т.е.

Линеаризация кривой титрования возможна при условии, что ионная сила раствора в процессе титрования сохраняется неизменной.

20 Помимо ионной силы при комплексонометрическом титровании необходимо поддерживать на постоянном уровне pH раствора.

Способ определения произведений растворимости и ионных произведений малорастворимых солей и комплексных соединений (аналог) [Чеботарев В.К., Щербакова Л.В., Краев Ю.К., Мосунова А.Е. Способ определения произведений растворимости и ионных произведений малорастворимых солей и комплексных соединений. Патент РФ
25 №2240555//20.11.2004. Бюл. №32] [2] - экспериментально-расчетный способ с использованием предельной степени протекания реакции, которая достигается путем синхронного уменьшения концентрации титранта и определяемого компонента. При исчезновении скачка потенциала рассчитывают молярную концентрацию компонента, образующего малорастворимое соединение в точке стехиометричности, далее
30 равновесную концентрацию определяемого вещества и растворимость малорастворимого соединения, а затем произведение растворимости или ионное произведение.

К недостаткам аналога относится длительная стадия проведения эксперимента и невозможность определения констант равновесия ($K_{\text{равн}}$) для растворимых соединений и малорастворимых соединений при $r_{\text{ПР}} > 8,00$ (при такой величине $r_{\text{ПР}}$ степень протекания
35 реакции меньше предельной).

Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование в присутствии "посредника" (прототип) [В.В.Величко, В.И.Супрунович, Ю.И.Усатенко. О прочности тииоксианалатов некоторых металлов.//Ж. неорганической химии. 1974. Т.19. №4. С.1004-1008] [3]. В
40 данном случае при титровании смеси "посредник" - Me^{n+} (посредником служит ион одноименный с материалом индикаторного электрода) на потенциометрических кривых фиксируются два скачка. Первый из них соответствует полному связыванию "посредника", второй - Me^{n+} . Участок кривой между первым и вторым скачками, характеризующий частичное связывание иона металла в виде малорастворимого осадка или растворимого комплексного соединения, использовали для расчета его ИП или β . Для различных точек
45 этого участка по уравнению Нернста находят равновесную концентрацию ионов "посредника", далее из выражения - ионное произведение = ["посредник"]·[лиганд] рассчитывают равновесную концентрацию лиганда, определяют концентрацию не связанного (свободного) металла при заданной концентрации лиганда и вычисляют ИП или β определяемого компонента. Основным недостатком данного способа является
50 невозможность титрования с двумя скачками иона - «посредника» в смеси с определяемым компонентом.

Общими признаками прототипа и заявляемого способа определения констант равновесия является использование потенциометрического титрования.

Сущность изобретения заключается в том, что способ определения констант равновесия реакций малорастворимых солей и растворимых комплексных соединений, включающий индивидуальное потенциометрическое титрование, отличающийся тем, что в процессе титрования добавляют воду и достигают предельной степени протекания реакции путем

5 изменения коэффициента разбавления при постоянной концентрации титранта до исчезновения скачка потенциала, рассчитывают коэффициент разбавления (f), предельную степень протекания реакции ($СП_{пред}$), далее молярную растворимость малорастворимого соединения (S) (или молярную концентрацию определяемого компонента ($C_{т.с.}$) в точке стехиометричности), а затем константу равновесия образующегося соединения ($K_{равн}$)

10 учитывая стехиометрические коэффициенты.

Осуществляется предлагаемый способ определения констант равновесия реакций малорастворимых солей и комплексных соединений путем применения индивидуальных потенциометрических титрований с использованием предельной степени протекания реакции ($СП_{пред}$) [3] и коэффициента разбавления (f).

15 Коэффициент разбавления (f) показывает во сколько раз объем титруемого раствора в т.с. больше начального объема определяемого вещества, и рассчитывается по уравнению 1:

где

$$f = \frac{V_{ал} + V_{H_2O} + V_R}{V_M} \quad (1)$$

20

$V_{ал}$, V_{H_2O} и V_R - соответственно, объемы раствора соли металла, добавленной воды и титранта, а V_M - начальный объем определяемого вещества. Степень протекания индивидуальной реакции напрямую зависит от коэффициента разбавления (f), который в

25 свою очередь оказывает влияние на величину скачка потенциала и погрешность определения $K_{равн}$.

Взаимосвязь коэффициента разбавления и предельной степени протекания реакции выражается следующими уравнениями [Chebotarev V.K., Kraev Y.K., Voronkina I.V. and others Prognostication criterion of potential and practical use of analytical

30 reagents in titrimetria of individual substances // Talanta. 1998. №47. P.1043-1051] [4]:

$$f = 1,1 \dots 1,5 \quad СП_{пред} = 92,10 + 10,130 \cdot f - 3,426 \cdot f^2, \quad (2)$$

$$f = 1,5 \dots 2,5 \quad СП_{пред} = 100 - 0,629 / f, \quad (3)$$

$$f = 2,5 \dots 11,0 \quad СП_{пред} = 99,93 - 0,415 / f, \quad (4)$$

35 где $СП_{пред}$ - предельная степень протекания реакции; f - коэффициент разбавления.

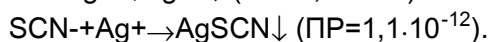
С увеличением коэффициента разбавления повышается и предельная степень протекания реакции. Экспериментально доказано, что при коэффициенте разбавления (f от 2,5 до 11,0) предельная степень протекания реакции ($СП_{пред}$) изменяется от 99,72 до 99,90%. Реализация предлагаемого способа расчета констант равновесия ($K_{равн}$)

40 (произведение растворимости (ПР), константа ионизации (ИП), константа устойчивости (β), константа нестойкости (K')) может быть представлена в виде определенной модели:

1. Принимают концентрацию растворов реагента и иона металла 0,1000 моль/л, $V_x = V_R = 10,00$ мл, градиент приливания вблизи т.с. 0,10 мл. Условия титрования

45 стандартные: $p = 1$ атм; $t = (25 \pm 0,1)^\circ C$.

2. Проводят расчет кривых потенциометрического титрования соединений с известными величинами констант равновесия по уравнению Нернста, на примере реакций осаждения:



В зависимости от величины скачка потенциала симбатно уменьшают концентрации реагента и иона металла до концентрации, при которой скачок еще фиксируется.

3. Концентрация реагента остается постоянной, а концентрация иона металла изменяется за счет разбавления его раствора до исчезновения скачка потенциала, что

соответствует предельной степени протекания реакции.

Коэффициент разбавления (f) вычисляют по уравнению 1:

$$f = \frac{V_{ал} + V_{H_2O} + V_R}{V_M}$$

5 4. Проводят расчет константы равновесия по схеме:

а) находят концентрацию иона металла с учетом f по уравнению:

$$C_X = \frac{C_{M_{исх}} \cdot V_M}{V_M + V_{H_2O}} \quad (5)$$

10 б) рассчитывают $СП_{пред}$ по одному из уравнений 2, 3, 4;

в) рассчитывают молярную растворимость (или равновесную концентрацию (моль/л)) в т.с. по уравнению:

$$S_{MR} = \frac{(100 - СП_{пред}) \cdot C_M \cdot V_M}{(nV_M + V_{H_2O} + mV_R) \cdot 100}, \quad (6)$$

15 учитывая стехиометрические коэффициенты m и n;

г) проводят расчет константы равновесия:

$$ПР_{A_nB_m} = S^2 \quad (\text{для бинарного соединения}) \quad (7)$$

$$\beta = \frac{[MR_n]}{[M] \cdot [R]^n}, \quad (8)$$

где ПР - произведение растворимости;

S - растворимость малорастворимого соединения, моль/л;

25 β - константа устойчивости комплексного соединения;

$[MR_n]$ - молярная концентрация не диссоциировавших комплексных ионов, моль/л;

$[M]$ - молярная концентрация иона комплексообразователя, моль/л;

$[R]$ - молярная концентрация иона лиганда, моль/л;

m и n - стехиометрические коэффициенты.

30 Для реакций осаждения на примере тиоционата серебра $AgSCN$ (п.2 теоретической схемы расчета) по рассчитанным кривым титрования, степеням протекания реакции, представленным в таблице 1, проведен расчет f, $S_{т.с}$ и ПР $(1,02 \pm 0,05) \cdot 10^{-12}$. Данные таблицы свидетельствуют о том, что рассчитанное значение $ПР_{AgSCN}$ близко к справочным величинам $1,1 \cdot 10^{-12}$ [Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия. 1979. - С.96-97] [5]; $(1,16 \pm 1,57) \cdot 10^{-12}$ [Справочник химика./Под редакцией Никольского. 2-е изд. Т. III. М.: Химия, 1964. 10008 с.] [6]; $1,0 \cdot 10^{-12}$ [Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев Г.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика аналитика. - М.: Металлургия, 1976. - 138 с.] [7].

40 Манипулируя шагом коэффициента разбавления добиваются того, что рассчитанные значения ПР отличаются между собой в десятых и даже сотых долях коэффициента перед степенным множителем в значении $K_{равн}$ (табл.2).

Показано, что, если шаг коэффициента разбавления (Δf) равен 0,1-0,05 определение ведется с изменением доверительного интервала во второй значащей цифре (например,

45 $ПР_{AgSCN} = (1,0 \pm 0, n) \cdot 10^{-12}$). При Δf с шагом $< 0,05$ - в третьей значащей цифре (например,

$ПР_{AgSCN} = (1,02 \pm 0, n) \cdot 10^{-12}$). Это позволяет определить значение $K_{равн}$ с меньшей погрешностью. Анализ результатов таблиц 1 и 2 позволяет сделать вывод, что статистическую обработку проводят по трем или по пяти значениям $K_{равн}$.

50 Согласно теоретической схеме расчета $K_{равн}$ устанавливают шаг коэффициента разбавления (f) и возможную погрешность определения $K_{равн}$, рассчитаны пороговые молярные концентрации иона металла и реагента, а также оценивают правильность предлагаемого способа определения констант равновесия реакций малорастворимых солей и растворимых комплексных соединений путем сравнения рассчитанных $K_{равн}$ с табличными данными [5], [6], [7]. Предлагаемый способ определения констант равновесия

реакций малорастворимых солей и комплексных соединений апробируют на примере потенциометрического титрования указанных выше систем: бромид- и тиоцианат-ионов азотнокислым серебром, а также на примере взаимодействия некоторых

сульфидобразующих ионов металлов и дитиопирилметана, образующих растворимые комплексы. Для фиксации т.с. используют метод потенциометрического титрования как наиболее удобный по техническому исполнению. При этом применяют установку для титрования рН-метрмилливольтметр. Индикаторным электродом служит электрод из серебра в паре с насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Перемешивание анализируемого раствора осуществляют электромагнитной мешалкой из комплекта прибора.

Титрование проводят при постоянной концентрации реагента. Концентрация же определяемого вещества изменяется за счет разбавления его раствора (изменяя коэффициент разбавления) до исчезновения скачка потенциала, что соответствует предельной степени протекания реакции. Далее выполняют расчет коэффициента разбавления (f) до предельной степени протекания реакции ($C_{\text{пред}}$) до молярной растворимости малорастворимого соединения (S) (или молярной концентрации определяемого компонента в точке стехиометричности ($C_{\text{т.с.}}$) для растворимых соединений) до константы равновесия образующегося соединения ($K_{\text{равн}}$). Титрование проводят в стандартных условиях: $p=1$ атм; $t=(25,0\pm 0,1)^\circ\text{C}$. Постоянную ионную силу раствора поддерживают $0,1 \text{ M KNO}_3$ в случае титрования бромид- и тиоцианат-ионов азотнокислым серебром и 10M раствором серной кислоты в случае титрования сульфидобразующих ионов металлов дитиопирилметаном.

Рассмотрим пример расчета ПР тиоцианата серебра по данным экспериментального потенциометрического титрования (табл.3).

1. Рассчитывают f по уравнению 1:

$$f_1 = \frac{10,00 + 3,25 + 9,85}{10} = 2,31$$

$$f_1 = \frac{10,00 + 3,50 + 9,85}{10} = 2,34$$

$$f_1 = \frac{10,00 + 3,75 + 9,85}{10} = 2,36$$

2. Вычисляют концентрацию определяемого компонента с учетом разбавления по уравнению 5:

$$C_1 = \frac{0,000985 \cdot 9,85}{13,25} = 7,3 \cdot 10^{-4}$$

$$C_2 = \frac{0,000985 \cdot 9,85}{13,50} = 7,2 \cdot 10^{-4}$$

$$C_3 = \frac{0,000985 \cdot 9,85}{13,75} = 7,1 \cdot 10^{-4}$$

3. Рассчитывают $СП_{\text{пред}}$ по уравнению 3, так $f=1,5...2,5$

$$СП_{\text{пред}1} = 100 - 0,629 / 2,31 = 99,73$$

$$СП_{\text{пред}1} = 100 - 0,629 / 2,34 = 99,73$$

$$СП_{\text{пред}1} = 100 - 0,629 / 2,36 = 99,73$$

4. По предельной степени протекания реакции выполняют расчет растворимости роданида серебра по уравнению 6:

$$s_1 = \frac{(100 - 99,73) \cdot 7,3 \cdot 10^{-4} \cdot 13,25}{2310} = 1,13 \cdot 10^{-6}$$

$$s_2 = \frac{(100 - 99,73) \cdot 7,2 \cdot 10^{-4} \cdot 13,5}{2335} = 1,12 \cdot 10^{-6}$$

$$s_3 = \frac{(100 - 99,73) \cdot 7,1 \cdot 10^{-4} \cdot 13,75}{2360} = 1,12 \cdot 10^{-6}$$

5.Вычисляют ПР:

$$\text{ПР}_{\text{AgSCN}} = S^2$$

$$\text{ПР}_1 = (1,13 \cdot 10^{-6})^2 = 1,28 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{ПР}_2 = (1,12 \cdot 10^{-6})^2 = 1,25 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{ПР}_3 = (1,12 \cdot 10^{-6})^2 = 1,25 \cdot 10^{-12}$$

После статистической обработки получают следующий результат:

$$\text{ПР}_{\text{AgSCN}} = (1,26 \pm 0,04) \cdot 10^{-12} \text{ (табл.3).}$$

Данные таблицы свидетельствуют о том, что рассчитанные на основе экспериментальных данных значения ПР_{AgSCN} в области исчезновения скачка потенциала близки и сравнимы со справочной величиной - экспериментально найденная величина $\text{ПР}_{\text{AgSCN}} = (1,26 \pm 0,04) \cdot 10^{-12}$; справочные величины $\text{ПР}_{\text{AgSCN}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ [5]; $(1,16 \pm 1,57) \cdot 10^{-12}$ [6]; $1,0 \cdot 10^{-12}$ [7].

Аналогичным образом проводят расчет константы устойчивости комплексных соединений. В качестве примера представлены рассчитанные по экспериментальным данным, β растворимых комплексов дитиопирилметаната сурьмы и теллура, которые приведены в табл.4 и 5.

Данные таблиц свидетельствуют, что при концентрации раствора дитиопирилметана, равной $7,86 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрации раствора соли сурьмы и теллура равны соответственно $9,10 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $3,89 \cdot 10^{-6}$ моль/л скачок потенциала размазывается, т.е. его невозможно зафиксировать.

Расчет константы устойчивости рассматривают на примере комплекса $\text{Sb}(\text{ДТМ})_2$:

1) рассчитывают коэффициент разбавления по уравнению 1:

$$f_1 = \frac{10 + 24,50 + 3,05}{10} = 3,76$$

$$f_2 = \frac{10 + 24,75 + 3,05}{10} = 3,78$$

$$f_3 = \frac{10 + 25,00 + 3,05}{10} = 3,81$$

2) вычисляют концентрации (моль/л) иона металла с учетом разбавления по уравнению 5:

$$C_{X1} = \frac{0,00103 \cdot 3,05}{10 + 24,50} = 9,10 \cdot 10^{-5}$$

$$C_{X2} = \frac{0,00103 \cdot 3,05}{10 + 24,75} = 9,04 \cdot 10^{-5}$$

$$C_{X3} = \frac{0,00103 \cdot 3,05}{10 + 25,00} = 8,97 \cdot 10^{-5}$$

3) рассчитывают $\text{СП}_{\text{пред}}$ (%) с учетом коэффициента разбавления по уравнению 4:

$$\text{СП}_{\text{пред}1} = 99,93 - 0,414 / 3,755 = 99,82$$

$$\text{СП}_{\text{пред}2} = 99,93 - 0,414 / 3,780 = 99,82$$

$$\text{СП}_{\text{пред}3} = 99,93 - 0,414 / 3,805 = 99,82$$

4) равновесную концентрацию (моль/л) устанавливают по уравнению

$$C_{\text{м.с}} = \frac{(100,0 - \text{СП}_{\text{пред}}) \cdot C_X \cdot V_X}{(V_X + V_R \cdot n) \cdot 100}, \quad (9)$$

где $\text{СП}_{\text{пред}}$ - предельная степень протекания реакции, %;

C_X - молярная концентрация определяемого компонента с учетом разбавления, моль/л;

V_X - объем определяемого компонента, мл;

V_R - объем титранта, пошедший на титрование, мл;

n - стехиометрический коэффициент.

$$C_{m.c_1} = \frac{0,189,10 \cdot 10^{-5} \cdot 34,50}{(34,50 + 3,05 \cdot 2) \cdot 100} = 1,39 \cdot 10^{-7}$$

$$C_{m.c_2} = \frac{0,189,04 \cdot 10^{-5} \cdot 34,75}{(34,75 + 3,05 \cdot 2) \cdot 100} = 1,38 \cdot 10^{-7}$$

$$C_{m.c_3} = \frac{0,188,98 \cdot 10^{-5} \cdot 35,00}{(35,00 + 3,05 \cdot 2) \cdot 100} = 1,36 \cdot 10^{-7}$$

5) константу устойчивости комплекса рассчитывают по уравнению:

$$\beta = \frac{C_X - C_{m.c}}{4C_{m.c}^3} \quad (10)$$

$$\beta_1 = \frac{9,10 \cdot 10^{-5} - 1,392 \cdot 10^{-7}}{4 \cdot (1,392 \cdot 10^{-7})^3} = 8,4 \cdot 10^{15}$$

$$\beta_2 = \frac{9,04 \cdot 10^{-5} - 1,384 \cdot 10^{-7}}{4 \cdot (1,384 \cdot 10^{-7})^3} = 8,5 \cdot 10^{15}$$

$$\beta_3 = \frac{8,98 \cdot 10^{-5} - 1,376 \cdot 10^{-7}}{4 \cdot (1,376 \cdot 10^{-7})^3} = 8,6 \cdot 10^{15}$$

После статистической обработки получают следующие результаты: $\beta[\text{Sb}(\text{DTM})_2] = (8,5 \pm 0,2) \cdot 10^{15}$; $\beta[\text{Te}(\text{DTM})_2] = (1,45 \pm 0,02) \cdot 10^{19}$.

Таким образом, предлагаемый новый способ определения констант равновесия реакций малорастворимых солей и растворимых комплексных соединений, отличается сокращением оперативного времени при определении произведений растворимости и констант устойчивости; возможностью регулирования погрешности определения констант равновесия, за счет варьирования шага коэффициента разбавления; возможностью определения констант равновесия растворимых комплексных соединений; простотой и экспрессностью.

Таблица 1. Расчетные данные для построения кривых потенциометрического титрования раствора KSCN раствором AgNO_3 с использованием коэффициента разбавления

$V_R, \text{мл}$	$C_{\text{AgNO}_3} = 0,001 \text{ M}$ $C_{\text{KSCN}} = 0,001 \text{ M}$ $V_{\text{ан}} = 10,00 \text{ мл}$		$f = 2,3$ $C_{\text{SCN}^-} = 7,69 \cdot 10^{-4}$		$f = 2,35$ $C_{\text{SCN}^-} = 7,41 \cdot 10^{-4}$ $\text{СП}_{\text{пред}} = 99,76$ $\mu = 0,001$		$f = 2,37$ $C_{\text{SCN}^-} = 7,27 \cdot 10^{-4}$ $\text{СП}_{\text{пред}} = 99,76$ $\mu = 0,001$		$f = 2,40$ $C_{\text{SCN}^-} = 7,14 \cdot 10^{-4}$ $\text{СП}_{\text{пред}} = 99,76$ $\mu = 0,001$	
	Потенциал $E, \text{мВ}$	Скачок потенциала $\Delta E, \text{мВ}$	Потенциал $E, \text{мВ}$	Скачок потенциала $\Delta E, \text{мВ}$	Потенциал $E, \text{мВ}$	Скачок потенциала $\Delta E, \text{мВ}$	Потенциал $E, \text{мВ}$	Скачок потенциала $\Delta E, \text{мВ}$	Потенциал $E, \text{мВ}$	Скачок потенциала $\Delta E, \text{мВ}$
9,65	373	9	380	9	381	9	381	9	381	9
9,75	382	13	389	13	390	13	390	13	390	13
9,85	395	28	402	28	403	28	403	28	403	28
9,95	423	45	430	32	431	30	431	29	431	28
10,05	468	28	462	28	461	28	460	29	459	29
10,15	496	13	490	13	489	13	489	13	488	13
10,25	509	19	503	9	502	9	502	9	501	9
10,35	518		512		511		511		510	
			ПР = $1,04 \cdot 10^{-12}$		ПР = $1,01 \cdot 10^{-12}$		ПР = $1,00 \cdot 10^{-12}$			

Статистическая обработка данных по ПР $_{\text{AgSCN}}$

X_i	$\bar{X}$	$d = \bar{X} - X_i ^2$	$S = \sqrt{\frac{\sum d}{n-1}}$	$S_r = \frac{S}{\bar{X}}$	$\bar{X} \pm t_s \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$
$1,04 \cdot 10^{-12}$	$1,02 \cdot 10^{-12}$	$1,04 \cdot 10^{-24}$	0,02	0,02	$(1,02 \pm 0,05) \cdot 10^{-12}$
$1,01 \cdot 10^{-12}$		$1,0 \cdot 10^{-28}$			
$1,00 \cdot 10^{-12}$		$4,0 \cdot 10^{-28}$			

где μ - ионная сила раствора; X_i - значение варианты; $\bar{X}$ - среднее значение варианты; n - число вариант; t_s - значение коэффициента Стьюдента; S_r - относительное стандартное отклонение.

Таблица 2. Зависимость доверительного интервала и относительного стандартного отклонения от шага коэффициента разбавления при расчете PP_{AgSCN}

	$\Delta f = 0,1$	$\Delta f = 0,05$	$\Delta f = 0,02$	$\Delta f = 0,01$
ПП	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$	$(1,02 \pm 0,05) \cdot 10^{-12}$	$(1,02 \pm 0,02) \cdot 10^{-12}$
n	5	5	5	5
Sr	0,05	0,03	0,01	0,005
ПП	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$	$(1,02 \pm 0,05) \cdot 10^{-12}$	$(1,02 \pm 0,04) \cdot 10^{-12}$
n	3	3	3	3
Sr	0,03	0,02	0,007	0,003

где ПП – произведение растворимости;

n – число вариант при статистической обработке;

Sr – относительное стандартное отклонение

Таблица 3. Данные экспериментального потенциометрического титрования раствора KSCN раствором $AgNO_3$ с использованием коэффициента разбавления

$V_{R, мл}$	$C_{SCN^-} = 9,85 \cdot 10^{-4} M$ $C_{Ag^+} = 9,85 \cdot 10^{-4} M$ $V_{ал} = 10,00 мл$		$f = 2,26$ $C_{SCN^-} = 7,61 \cdot 10^{-4}$ СП _{пред} = 99,73		$f = 2,29$ $C_{SCN^-} = 7,58 \cdot 10^{-4}$ СП _{пред} = 99,73		$f = 2,31$ $C_{SCN^-} = 7,43 \cdot 10^{-4}$ СП _{пред} = 99,73 $\mu = 1,73 \cdot 10^{-3}$		$f = 2,34$ $C_{SCN^-} = 7,29 \cdot 10^{-4}$ СП _{пред} = 99,73 $\mu = 1,73 \cdot 10^{-3}$		$f = 2,36$ $C_{SCN^-} = 7,16 \cdot 10^{-4}$ СП _{пред} = 99,73 $\mu = 1,73 \cdot 10^{-3}$	
	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ
9,50	223		232		236		231		191		172	
9,60	227	4	236	4	239	3	234	3	194	3	175	3
9,70	233	6	242	6	244	5	240	6	199	6	180	5
9,80	253	20	260	16	260	16	254	14	213	14	194	14
9,90	278	25	280	20	278	18	269	15	227	14	206	12
10,10	298	20	296	16	294	16	283	14	241	14	220	14
10,10	304	6	302	6	299	5	289	6	247	5	225	5
10,20	308	4	306	3	302	3	292	3	250	4	223	4
			ПП = $1,34 \cdot 10^{-12}$		ПП = $1,36 \cdot 10^{-12}$		ПП = $1,28 \cdot 10^{-12}$		ПП = $1,25 \cdot 10^{-12}$		ПП = $1,25 \cdot 10^{-12}$	

Статистическая обработка данных по PP_{AgSCN}

X_i	$\bar{X}$	$d = \bar{X} - X_i ^2$	$S = \sqrt{\frac{\sum d}{n-1}}$	$S_r = \frac{S}{\bar{X}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_s \cdot S}{\sqrt{n}}$
$1,28 \cdot 10^{-12}$	$1,26 \cdot 10^{-12}$	$1,04 \cdot 10^{-24}$	0,02	0,01	$(1,26 \pm 0,04) \cdot 10^{-12}$
$1,25 \cdot 10^{-12}$		$1,0 \cdot 10^{-28}$			
$1,25 \cdot 10^{-12}$		$4,0 \cdot 10^{-28}$			

где μ – ионная сила раствора; X_i – значение варианты; $\bar{X}$ – среднее значение варианты; n – число вариант; t_s – значение коэффициента Стьюдента; S_r – относительное стандартное отклонение.

Таблица 4. Данные экспериментального потенциометрического титрования раствора Sb^{3+} раствором дитиопирилметана

$V_{R, \text{мл}}$	$C_{Sb^{3+}} = 0,001030 \text{ М}$ $C_R = 0,007860 \text{ М}$ $V_{\text{ал}} = 10,00 \text{ мл}$		$f = 3,755$ $C_{Sb^{3+}} = 9,10 \cdot 10^{-5}$ $СП_{\text{пред}} = 99,82$ $\mu = 2,49$		$f = 3,780$ $C_{Sb^{3+}} = 9,04 \cdot 10^{-5}$ $СП_{\text{пред}} = 99,82$ $\mu = 2,49$		$f = 3,805$ $C_{Sb^{3+}} = 8,97 \cdot 10^{-5}$ $СП_{\text{пред}} = 99,82$ $\mu = 2,49$	
	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ
2,70	130	1	119	2	107	2	158	2
2,80	129		117		105		156	
2,90	125		114		96		154	
3,00	110		101		82		145	
3,10	69		87		67		132	
3,20	54	15	75	12	52	15	118	14
3,30	41	13	63	12	39	13	104	14
3,40	31	10	52	11	28	11	93	11
β			$8,4 \cdot 10^{15}$		$8,5 \cdot 10^{15}$		$8,6 \cdot 10^{15}$	

Статистическая обработка данных по β [$Sb(\text{DTM})_2$]

X_i	$\bar{X}$	$d = \bar{X} - X_i ^2$	$S = \sqrt{\frac{\sum d}{n-1}}$	$S_r = \frac{S}{\bar{X}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_s \cdot S}{\sqrt{n}}$
$8,4 \cdot 10^{15}$	$8,5 \cdot 10^{15}$	$1,96 \cdot 10^{28}$	$1 \cdot 10^{14}$	0,01	$(8,5 \pm 0,2) \cdot 10^{15}$
$8,5 \cdot 10^{15}$		$9 \cdot 10^{26}$			
$8,6 \cdot 10^{15}$		$1,44 \cdot 10^{28}$			

где μ - ионная сила раствора; X_i - значение варианты; $\bar{X}$ - среднее значение варианты; n - число вариант; t_s - значение коэффициента Стьюдента; S_r - относительное стандартное отклонение.

Таблица 5. Данные экспериментального потенциометрического титрования раствора Te^{4+} раствором дитиопирилметана

$V_{R, \text{мл}}$	$C_{Te^{4+}} = 0,0001490 \text{ М}$ $C_R = 0,009136 \text{ М}$ $V_{\text{ал}} = 10,00 \text{ мл}$		$f = 10,775$ $C_{Te^{4+}} = 3,90 \cdot 10^{-6}$ $СП_{\text{пред}} = 99,89$ $\mu = 2,85$		$f = 10,800$ $C_{Te^{4+}} = 3,89 \cdot 10^{-6}$ $СП_{\text{пред}} = 99,89$ $\mu = 2,85$		$f = 10,825$ $C_{Te^{4+}} = 3,88 \cdot 10^{-6}$ $СП_{\text{пред}} = 99,89$ $\mu = 2,85$		$f = 10,850$ $C_{Te^{4+}} = 3,87 \cdot 10^{-6}$ $СП_{\text{пред}} = 99,89$ $\mu = 2,85$		$f = 10,875$ $C_{Te^{4+}} = 3,86 \cdot 10^{-6}$ $СП_{\text{пред}} = 99,89$ $\mu = 2,85$	
	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ	Потенциал Е, мВ	Скачок потенциала ΔE , мВ
2,40	64	1	82	1	73	1	67	1	65	1	70	1
2,50	63		81		72		66		64		69	
2,60	62		80		71		65		63		68	
2,70	50		68		59		52		50		54	
2,80	14		54		46		39		38		41	
2,90	-4	36	41	14	33	13	27	12	25	13	29	12
3,00	-8	16	37	4	29	4	23	4	21	4	25	4
3,10	-12	4	33	4	25	4	19	4	17	4	21	4
β			$1,44 \cdot 10^{19}$		$1,44 \cdot 10^{19}$		$1,45 \cdot 10^{19}$		$1,46 \cdot 10^{19}$		$1,47 \cdot 10^{19}$	

Статистическая обработка данных по β [$Te(\text{DTM})_2$]

X_i	$\bar{X}$	$d = \bar{X} - X_i ^2$	$S = \sqrt{\frac{\sum d}{n-1}}$	$S_r = \frac{S}{\bar{X}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_s \cdot S}{\sqrt{n}}$
$1,44 \cdot 10^{19}$	$1,45 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{34}$	0,01	0,007	$(1,45 \pm 0,02) \cdot 10^{19}$
$1,45 \cdot 10^{19}$		0			
$1,46 \cdot 10^{19}$		$1 \cdot 10^{34}$			

где μ - ионная сила раствора; X_i - значение варианты; $\bar{X}$ - среднее значение варианты; n - число вариант; t_s - значение коэффициента Стьюдента; S_r - относительное стандартное отклонение.

Формула изобретения

Способ определения констант равновесия реакций малорастворимых солей и растворимых комплексных соединений, включающий индивидуальное потенциометрическое титрование, отличающийся тем, что в процессе титрования добавляют воду и достигают предельной степени протекания реакции путем изменения коэффициента разбавления при постоянной концентрации титранта до исчезновения скачка потенциала, рассчитывают коэффициент разбавления по формуле

$$f = \frac{V_{\text{ал}} + V_{H_2O} + V_R}{V_M},$$

где $V_{\text{ал}}$, V_{H_2O} и V_R - соответственно, объемы раствора соли металла, добавленной воды

и титранта, а V_M - начальный объем определяемого вещества, вычисляют концентрацию определяемого компонента с учетом разбавления, определяют предельную степень протекания реакции с учетом коэффициента разбавления, на основании которой рассчитывают молярную растворимость малорастворимой соли или равновесную концентрацию растворимого комплексного соединения в точке стехеометричности, после чего определяют константу равновесия с учетом стехеометрических коэффициентов.

10

15

20

25

30

35

40

45

50