

6. Лазарев А. Н., Маженов Н. А., Миргородский А. П. Оптические колебания кристалла YPO_4 и его аналогов, резонансные расщепления колебаний сложных анионов.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, 14, № 11, с. 2107—2118.
7. Ambruster A. Infrared reflection studies on the phosphates arsenates and vanadates of lutetium and ittrium.— J. Phys. Chem. Solids, 1976, 37, N 3, p. 321—327.
8. Тенишев А. Т., Павлюкевич Т. М., Лазарев А. Н. Инфракрасные спектры и строение фосфатов и сульфатов РЗЭ.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, 10, с. 1771—1781.
9. ИК- и КР-спектры безводных ортофосфатов Tb—Lu / Э. Н. Юрченко, Е. Б. Бургина, В. И. Бугаков и др.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, 14, № 11, с. 2038—2040.
10. Колебательные спектры оксофосфатов РЗЭ / В. П. Орловский, А. Н. Цивадзе, Ю. Я. Харитонов и др.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, 15, № 6, с. 975—979.
11. Инфракрасные спектры фосфатов гадолиния / Е. И. Петров, И. В. Тананаев, В. Г. Первых, С. М. Петушкова.— Журн. неорган. химии, 1967, 12, № 10, с. 2645—2650.
12. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 410 с.
13. Ratajzak H., Baran J. Infrared and raman polarized spectra of monoclinic KD_2PO_4 crystal.— J. Raman Spectrosc., 1978, 7, N 1, p. 54—60.
14. Колебательные спектры тригидратов двузамещенных фосфатов магния и марганца / В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова, Е. Д. Дзюба, Т. И. Баранникова.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, 15, № 6, с. 957—962.

Киевский
политехнический институт

Поступила
30 марта 1982 г.

УДК 546.56:541.486:543.42.062

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ (II) С 1-АМИНО-8-НАФТОЛ-2,4-ДИСУЛЬФОКИСЛОТОЙ В ВОДЕ И ВОДНО-ДИОКСАНОВОЙ СРЕДЕ

И. И. Сейфуллина, Л. С. Скороход, Т. Е. Мазепа

Комплексообразование $Cu(II)$ с сульфокислотами нафталина наиболее широко представлено для различных нитропроизводных [1—3]. Наименее изучены аминокислоты [4, 5].

В настоящей работе спектрофотометрически исследовано комплексообразование меди (II) с 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой в воде и водно-диоксановой среде. Выбор среды обусловлен тем, что исследования, описанные в [1—5], проведены в аналогичных условиях. В работе использовали нитрат меди (II) высокой чистоты с содержанием отдельных примесей не более $1 \cdot 10^{-5} \%$ и 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоту марки «х. ч.». Водный раствор лиганда окрашен. Поэтому оптическую плотность растворов измеряли в видимой области (390—800 нм) на спектрофотометре СФ-18 в кюветах толщиной 10 мм со специальными кварцевыми окошками при температуре $18 \pm 0,5^\circ$, спустя 30 мин (время наступления равновесного состояния).

Исследование комплексообразования меди (II) с 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой проводили при концентрации меди $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, область концентрации лиганда составляла $1 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. рН растворов создавали азотной кислотой и гидроксидом калия и контролировали при помощи рН-метра рН-121 со стеклянным электродом. Постоянство ионной силы ($I=1,0$ и $0,1$) в каждой серии опытов поддерживали нитратом калия.

Исследование комплексообразования в смешанном растворителе проводили в водно-диоксановой среде с 75 %-ным содержанием последнего. Предварительно было проверено соблюдение основного закона светопоглощения; найдены длина волны и оптимальные рН, соответствующие максимуму поглощения растворов. При двух ионных силах ($I=0,1$ и $I=1,0$) и длине волны, соответствующей максимальному поглощению растворов, и оптимальных рН измерена оптическая плотность раствора лиганда в зависимости от его концентрации и смеси

раствора 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоты с нитратом меди (II) при переменной концентрации первого и постоянной — второго.

Поиски длин волн, соответствующих максимальному светопоглощению раствора 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоты и ее смеси с Cu (II), были проведены в широком интервале pH (1,5—9,0). На рис. 1 для примера представлены данные при трех значениях pH: 1,5; 7,0; 9,0. Из рисунка видно, что оптическая плотность смесей растворов меди (II) с 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой увеличивается по

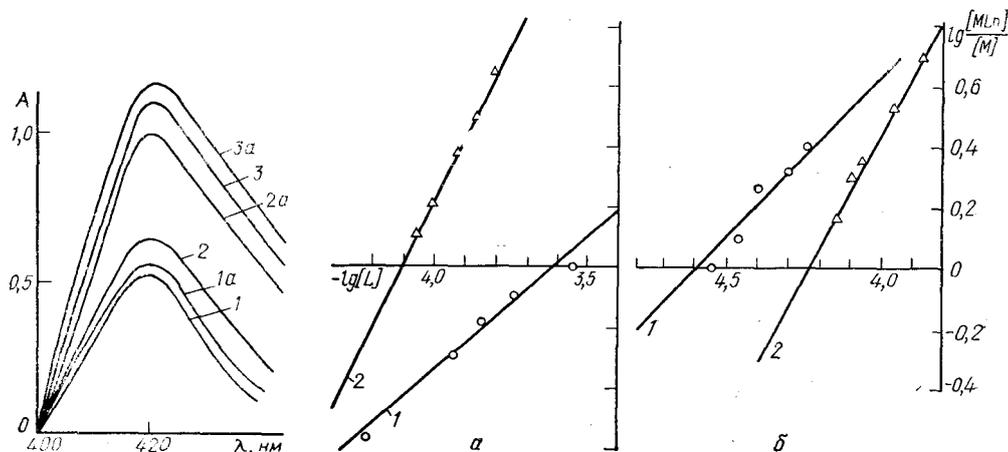


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от длины волны при pH, равном 1,5 (1, 1а); 7,0 (2, 2а); 9,0 (3, 3а) для раствора 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоты и для смеси реактива с нитратом меди (II) соответственно.

Рис. 2. Состав комплекса Cu (II) с 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой в воде (а) и в водно-диоксановой среде (б): 1, 2 — соответственно первая и вторая ступени комплексообразования.

сравнению с растворами чистого лиганда той же концентрации. Это указывает на взаимодействие в системе Cu (II) — 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислота с образованием комплексных соединений. Наиболее благоприятные условия для комплексообразования наблюдаются при pH=7,0 (максимальная разница в оптической плотности растворов). Аналогичная зависимость получена и для водно-диоксановой среды (максимальная разница оптической плотности наблюдается при $\lambda=419$ нм и pH 7,0).

Состав комплексных соединений устанавливали методом сдвига равновесия. Для этого измеряли оптическую плотность растворов 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоты (L) и смесей ее с раствором нитрата меди (II) с различным соотношением при постоянной концентрации металла на длине волны 419 нм при pH 7,0. Затем строили зависимость разницы оптической плотности ΔA от молярного соотношения Cu (II):L. Указанная зависимость (кривая насыщения) имеет ступенчатый характер, что свидетельствует о том, что комплексообразование проходит ступенчато, а отношение стехиометрических коэффициентов в составе комплексов в первом приближении равно 1 и 2. Комплексообразование в растворе Cu (II) может быть представлено следующей общей схемой:



где M — металл; L — лиганд.

Согласно схеме (1), константа устойчивости комплекса с Cu (II) имеет вид

$$K_{уст} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}, \quad (2)$$

где $[ML_n]$ — концентрация комплекса; $[M]$ — равновесная концентрация металла; $[L]$ — равновесная концентрация лиганда.

В спектрофотометрии равновесные значения концентраций можно выразить через величины оптической плотности и молярного коэффициента светопоглощения [6]. Концентрация комплексной формы равна:

$$C_k = \frac{\Delta A_x}{l(\varepsilon_c - t\varepsilon_M - n\varepsilon_L)}, \quad (3)$$

где l — толщина кюветы, см; ΔA_x — разность оптических плотностей растворов Cu(II) с лигандом и чистого реагента для данной ступени; ε_c — молярный коэффициент светопоглощения для смеси Cu(II) с реагентом; $\varepsilon_M, \varepsilon_L$ — молярные коэффициенты светопоглощения растворов металла и лиганда соответственно; t и n — стехиометрические коэффициенты.

Таблица 1

Расчет констант устойчивости комплекса Cu(II) с 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой в воде ($C_M = 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda = 419$ нм; pH 7,0)

Состав комплекса	$C_M:C_L$	$I=0,1$				$I=1,0$			
		$[\text{ML}_n] \cdot 10^4$	$[\text{L}] \cdot 10^4$	$[\text{M}] \cdot 10^4$	pK	$[\text{ML}_n] \cdot 10^4$	$[\text{L}] \cdot 10^4$	$[\text{M}] \cdot 10^4$	pK
ML	1:0,3	1,50	0,60	5,50	3,66	1,80	0,30	5,20	4,06
	1:0,5	2,34	1,16	4,66	3,64	2,90	0,70	3,10	4,10
	1:0,6	2,75	1,45	4,25	3,64	3,30	0,90	3,70	4,00
	1:0,7	3,10	1,80	3,90	3,65	3,80	1,10	3,20	4,03
	1:0,9	3,50	2,80	3,50	3,55	4,50	1,80	2,50	4,00
					$pK_{\text{ср}} = 3,63$				$pK_{\text{ср}} = 4,04$
ML ₂	1:1,29	4,02	1,00	2,99	8,13	4,19	0,62	2,81	8,49
	1:1,42	4,53	0,89	2,47	8,36	4,62	0,70	2,38	8,60
	1:1,57	4,90	1,19	2,10	8,22	5,02	0,96	1,98	8,51
	1:1,71	5,30	1,37	1,70	8,22	5,40	1,20	1,60	8,53
	1:1,85	5,70	1,55	1,30	8,26	5,84	1,27	1,16	8,49
					$pK_{\text{ср}} = 8,24$				$pK_{\text{ср}} = 8,52$

Таблица 2

Расчет констант устойчивости комплексов Cu(II) с 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой в водно-диоксановой среде ($C_M = 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda = 419$ нм; pH 7,0)

Состав комплекса	$C_M:C_L$	$I=0,1$				$I=1,0$			
		$[\text{ML}_n] \cdot 10^4$	$[\text{L}] \cdot 10^4$	$[\text{M}] \cdot 10^4$	pK	$[\text{ML}_n] \cdot 10^4$	$[\text{L}] \cdot 10^4$	$[\text{M}] \cdot 10^4$	pK
ML	1:0,5	3,22	0,28	3,18	4,56	2,82	0,68	4,18	4,00
	1:0,6	3,85	0,35	3,15	4,54	3,52	0,78	3,48	4,04
	1:0,7	4,50	0,40	2,50	4,65	3,90	1,00	3,10	4,10
	1:0,75	4,75	0,50	2,25	4,62	4,18	1,07	2,82	4,14
	1:0,8	5,02	0,58	1,98	4,64	4,36	1,34	2,64	4,09
					$pK_{\text{ср}} = 4,60$				$pK_{\text{ср}} = 4,07$
ML ₂	1:1,28	4,12	0,72	2,88	8,41	4,12	0,72	2,88	8,41
	1:1,43	4,61	0,79	2,39	8,49	4,59	0,83	2,41	8,44
	1:1,51	4,85	0,87	2,15	8,47	4,81	0,95	2,19	8,39
	1:1,70	5,40	1,10	1,60	8,44	5,43	1,14	1,57	8,42
	1:1,85	5,80	1,35	1,20	8,43	5,80	1,35	1,20	8,42
					$pK_{\text{ср}} = 8,45$				$pK_{\text{ср}} = 8,42$

Поскольку область поглощения раствора металла не совпадает с областью поглощения лиганда, то молярный коэффициент светопоглощения раствора металла принимается равным нулю. Значения равновесных концентраций комплекса, металла и лиганда приведены в табл. 1 и 2.

Логарифмирование уравнения (2) приводит к уравнению прямой

$$\lg \frac{[ML_n]}{[M]} = \lg K_{уст} + n \lg [L] \quad (4)$$

с тангенсом угла наклона, равным числу координированных молекул лиганда n .

По экспериментальным значениям были построены зависимости (4) для рассматриваемых систем. На рис. 2 приведены данные для ионной силы 0,1. Уточненные таким образом величины n совпадают с найденными из кривых насыщения.

Указанный метод предусматривает определение констант устойчивости графическим и аналитическим путем. Для большей точности нами был выбран последний. Рассчитанные по уравнению (2) величины констант устойчивости (см. табл. 1 и 2) для первой и второй ступеней комплексообразования позволяют сделать вывод, что процесс комплексообразования Cu (II) с 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой протекает ступенчато с образованием соединений состава 1:1 и 1:2 и в воде, и в водно-диоксановой среде. Для комплексов с молярным отношением $M:L=1:1$ ($I=0,1$) устойчивость растет при переходе от воды к водно-диоксановой среде, а при составе 1:2 этого не наблюдается. Устойчивость для всех рассматриваемых комплексов практически не зависит от ионной силы растворов.

Сравнение полученных данных с известными [1—5] для комплексообразования Cu (II) с подобными нитрозопроизводными нафтолди-сульфокислотами показало, что замена аминогруппы на нитрозогруппу в молекуле лиганда не оказывает влияния на характер комплексообразования (ступенчатый), но приводит, как правило, к уменьшению устойчивости образующихся комплексов и в воде, и в водно-диоксановой среде.

1. *Mäkitie O., Lehto A.* Spectrophotometric studies of Cu(II) chelates 1-nitroso-2-naphthol-6-sulphonic and 2-nitroso-1-naphthol-6-sulphonic acid in aqueous solution.—*Acta chem. scand.*, 1972, 26, N 5, p. 2141—2143.
2. *Rauhamaäki R., Lehtonen K., Mäkitie O.* Potentiometric and spectrophotometric studies on the stabilities of Cu(II) complexes of 2-nitroso-2-naphthol-8-sulphonic acid.—*Suomen Kem.*, 1972, 45, 5/6, p. B185—B187.
3. *Singh T., Mahan A., Dey Arun K.* Stepwise equilibrium constants in Cu(II) — nitroso-R-salt system. *Aspctr. studies.*—*J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1972, 34, N 8, p. 2551—2555.
4. *Vartak D. G., Jose C. J.* Stability constants of the complexes of substituted 8-amino-1-naphthols with UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} .—*Indian J. Chem.*, 1973, 11, N 12, p. 1036—1308.
5. *Shrivastava S., Chakrawarti P. B.* Proton ligand formation constants of 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid.—*J. Indian Chem. Soc.*, 1980, 57, N 7, p. 670—672.
6. *Булатов М. И., Калинин И. П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа.—*Л.: Химия*, 1972.—408 с.

Одесский
государственный университет

Поступила
8 февраля 1982 г.

УДК 536.653:669.783'794

РАСЧЕТ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И ЭНТРОПИИ СМЕШЕНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ Ge—Ni

Г. И. Баталин, А. Н. Шлапак

Существует тесная связь между видом диаграммы состояния и изменением термодинамических функций смешения жидких сплавов [1]. Известно, что в ряде случаев некоторые термодинамические характери-