

Логарифмирование уравнения (2) приводит к уравнению прямой

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

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 нафтолдисульфокислотами 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. Rauhamäki 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. Aspects. 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  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .—Indian J. Chem., 1973, 11, N 12, p. 1036—1308.
5. Srivastava 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., Калинкин 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 характеристи-

стистики жидкых сплавов могут быть оценены из диаграммы состояния. Так, в [2] для систем с простой эвтектикой было предложено следующее уравнение, связывающее температуру линии ликвидус с термодинамическими свойствами жидких сплавов:

$$T_e = \frac{\overline{\Delta H}_i + \Delta H_{\text{пл}}}{\overline{\Delta S}_i + \Delta S_{\text{пл}}}, \quad (1)$$

где  $\overline{\Delta H}_i$  и  $\overline{\Delta S}_i$  — парциальные энталпии и энтропии смешения компонента  $i$ ;  $\Delta H_{\text{пл}}$  и  $\Delta S_{\text{пл}}$  — теплота и энтропия плавления чистого компонента  $i$ .

В настоящей работе мы применили уравнение (1) для расчета термодинамических характеристик жидких сплавов системы Ge—Ni

в области составов, приближающихся к эвтектическим. Такой расчет термодинамических свойств жидких сплавов был применен к двухкомпонентным системам с простой эвтектикой

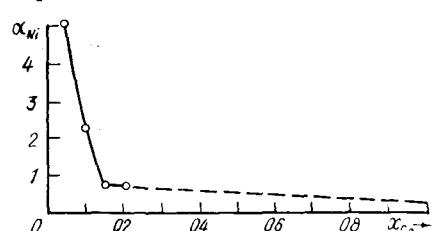


Рис. 1. Зависимость  $\alpha$ -функции никеля от состава германия в системе Ge—Ni.

[3]. Расчет основан на использовании результатов калориметрического исследования жидких сплавов системы Ge—Ni [4] в сочетании с данными температур линии ликвидус диаграммы состояния системы Ge—

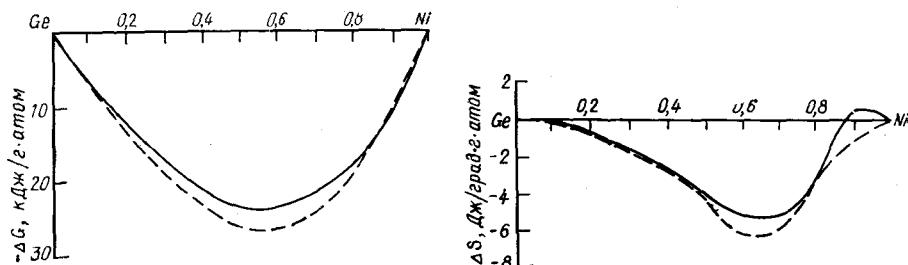


Рис. 2. Интегральные свободные энергии смешения жидких сплавов Ge—Ni при 1773 К (пунктир — данные [8]).

Рис. 3. Интегральные энтропии смешения жидких сплавов Ge—Ni при 1773 К (пунктир — данные [8]).

Ni [5]. При расчете допускали, что в интервале температур от линии ликвидус до температуры калориметрического опыта парциальные энталпии и энтропии смешения с изменением температуры не меняются. Схема расчета состояла в следующем. Вначале на основании калориметрических данных по парциальным энталпиям смешения германия и никеля  $\overline{\Delta H}_{\text{Ge}, \text{Ni}}$  [4], а также справочных данных по теплотам и энтропиям плавления германия и никеля [6—7] вычисляли парциальную энтропию смешения германия и никеля из уравнения (1). Затем определяли парциальную свободную энергию германия и никеля по уравнению

$$\overline{\Delta G}_i = \overline{\Delta H}_i - T \overline{\Delta S}_i, \quad (2)$$

где  $T$  — температура калориметрического опыта.

Активность германия и никеля находили из выражения:

$$\overline{\Delta G}_i = RT \ln a_i. \quad (3)$$

Коэффициенты активности компонентов во всем интервале концентраций вычисляли из уравнения Гиббса — Дюгема

$$\lg \gamma_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \lg \gamma_1. \quad (4)$$

Для интегрирования уравнения (4) использовали  $\alpha$ -функцию:

$$\alpha_1 = \frac{\lg \gamma_1}{(1-x_1)^2}. \quad (5)$$

После преобразований уравнение (4) принимает вид

$$\lg \gamma_2 = - \alpha_1 x_1 x_2 - \int_{x_2=1}^{x_2} \alpha_1 dx_2. \quad (6)$$

Интеграл в уравнении (6) вычисляли графическим интегрированием зависимости  $\alpha_1=f(x_2)$ . Расчет  $\alpha$ -функции проводили с обеих сторон диаграммы состояния системы Ge—Ni. Зависимость  $\alpha$ -функции никеля от состава германия в системе Ge—Ni приведена на рис. 1. Практика графического вычисления интеграла в уравнении (6) показала, что не обязательно знать зависимость  $\alpha=f(x_2)$  во всем интервале концентраций. Поскольку  $\alpha$ -функция стремится к постоянному значению, можно экстраполировать ее ход до состава  $x_2=1$ . В расчете мы

Парциальные и интегральные свободные энергии (Дж/г·атом) и энтропии смешения (Дж/град·г·атом) жидких сплавов системы Ge—Ni при 1773 К

$x_{\text{Ge}}$	$-\bar{\Delta}G_{\text{Ge}}$	$-\bar{\Delta}G_{\text{Ni}}$	$-\Delta G_{\text{см}}$	$\Delta S_{\text{см}}$
0,1	57379	7205	12217	0,757
0,2	39936	13184	18535	—3,397
0,3	32292	18301	22497	—5,460
0,4	26200	22336	24242	—5,242
0,5	20639	26857	23744	—3,912
0,6	15271	30689	21439	—2,598
0,7	10828	34606	17962	—1,372
0,8	6443	29120	10979	—1,146
0,9	2908	36108	6226	—0,005

воспользовались этим допущением. Экстраполяция  $\alpha$ -функции до  $x_2=1$  позволила рассчитать во всем интервале составов  $\lg \gamma_2$  с последующим вычислением активности, парциальной свободной энергии и определением интегральных величин свободной энергии и энтропии смешения по известным термодинамическим соотношениям. Для вычисления интегральной энтропии смешения по уравнению

$$\Delta S_{\text{см}} = \frac{\Delta H_{\text{см}} - \Delta G_{\text{см}}}{T} \quad (7)$$

использовали интегральные энталпии смешения калориметрического опыта [4].

В таблице приведены результаты расчета парциальных и интегральных функций смешения жидких сплавов системы Ge—Ni. Рассчитанные свободные энергии и энтропии смешения жидких сплавов системы Ge—Ni хорошо согласуются с результатами работы [8] (рис. 2, 3).

1. Вагнер К. Термодинамика сплавов.— М.: Металлургия, 1957.— 179 с.
2. Kybaszewski O., Chart T. G. Calculation of metallurgical equilibrium diagrams from thermochemical data.— J. Inst. Metals., 1965, 94, p. 329—338.
3. Термодинамические свойства жидких сплавов германия с индием / Г. И. Баталин, Е. А. Белобородова, Н. Н. Миненко и др.— Журн. физ. химии, 1976, 50, № 2, с. 360—362.
4. Шлапак А. Н., Белобородова Е. А., Баталин Г. И. Теплоты смешения двойных жидких сплавов германия с железом, кобальтом и никелем.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 2, с. 209—211.
5. Хансен М., Андерко И. Структуры двойных сплавов.— М.: Металлургия, 1962.— Т. 2. 1487 с.
6. Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов.— М.: Металлургия, 1969.— 252 с.
7. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.— М.: Химия, 1975.— 536 с.
8. Березуцкий В. В., Еременко В. Н., Лукашенко Г. М. Термодинамічні властивості рідких сплавів нікелю з германієм.— Допов. АН УРСР. Сер. Б, 1977, № 2, с. 122—125.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила:  
10 марта 1982 г.

УДК 541.124.7+546.56

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИССОЦИАЦИИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА МЕДИ (II)

А. П. Тимченко

Расплавы хлорида меди (II) рассматриваются как рабочее тело термоэлектрохимических циклов водородной энергетики [1]. Для оценки применимости хлоридов меди в подобных схемах необходимы данные о равновесии реакции



которые в литературе отсутствуют.

В настоящей работе изучена термическая диссоциация эквимольных солевых смесей хлорида меди (II) с хлоридами щелочных металлов ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{KCl}-\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}-\text{KCl}$ ) и определена константа равновесия реакции (1):

$$K = \frac{[\text{Cu}^+] P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{[\text{Cu}^{2+}]}, \quad (2)$$

при расчете которой использовались результаты работы [2].

Равновесие реакции (1) изучали в температурном интервале 450—750° при давлении хлора 1 атм. В работе использовали переплавленные хлориды щелочных металлов, дегидратированные барботажем хлористого водорода, осущенного вымораживанием при температуре —66°. Хлориды меди (II) приготавляли по Браузеру [3]. Во всех опытах навеску хлорида меди (II) брали равной 10 г. Реактор загружали смесью солей в боксе с инертной средой. Реактор представлял собой видоизмененный сосуд Степанова объемом 15 см<sup>3</sup>, который сообщался П-образным кварцевым капилляром с наружной средой через барботер-гидрозатвор. Затворной жидкостью служила концентрированная серная кислота. Выделившийся из барботера-гидрозатвора хлор поглощался 30 %-ным раствором иодистого калия в 4 барботерах, через которые непрерывно прокачивался воздух. Хлор, выделившийся согласно реакции (1), определяли по титрованию тиосульфатом натрия иода, образующегося в растворе иодистого калия при барботаже хлорвоздушной смеси.

Экспериментальные данные представлены на рисунке, а значения константы равновесия — в таблице. Очевидно, что наиболее диссоци-