

1. Richardson M. F., Wagner W. F., Sands D. E. Anhydrous and hydrous rare earth acetylacetonates and their infrared spectra.— *Inorg. Chem.*, 1968, 7, N 12, p. 2495—2500.
2. Мартыненко Л. И., Муравьева И. А., Халмурзиев Н. К. Ацетилацетонаты редкоземельных элементов.— В кн.: *Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов*. М., Наука, 1978, с. 35—38.
3. Grenthe L., Fernelius W. C. Stability relationships among the rare earth acetylacetonates.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, N 24, p. 6258—6260.
4. Жолдаков А. А., Давиденко Н. К. Устойчивость комплексных соединений РЗЭ с ацетилацетоном, дибензоилацетоном и салициловым альдегидом.— *Журн. неорган. химии*, 1968, 13, № 12, с. 3223—3226.
5. Сало Н. И., Дудко В. В., Костромина Н. А. Исследование ацетилацетонатных комплексов неодима в водных растворах.— *Укр. хим. журн.*, 1983, 49, № 5, с. 454—459.
6. Дудко В. В., Костромина Н. А., Сало Н. И. Исследование ацетилацетонатных комплексов неодима в водно-метанольных растворах.— Там же, 1984, 50, № 8, с. 800—804.
7. Van Viter L. G., Haas C. G. Studies of coordination compounds. I. A method for determining thermodynamic equilibrium constants in mixed solvents.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, N 2, p. 451—455.
8. Давиденко Н. К., Горюшко А. Г., Яцимирский К. Б. Спектры и строение β-дикетонатов празеодима, неодима, европия, эрбия в водно-метанольных растворах.— В кн.: *Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов*. М.: Наука, 1978, с. 58—75.
9. Романенко Э. Д., Костромина Н. А. Влияние растворителей на константы устойчивости комплексов неодима и эрбия с некоторыми органическими соединениями.— *Журн. неорган. химии*, 1968, 13, № 7, с. 1840—1847.
10. Money R. W., Davies C. W. The solubility of barium oxalate in aqueous solution.— *J. Chem. Soc.*, 1938, pt. II, p. 2098—2100.
11. Май Л. А., Вевере И. Э., Яунземе И. И. Комплексы лютеция с ацетилацетоном и 2-амино-2-пентан-4-оном.— *Изв. АН ЛатвССР*, 1975, № 3, с. 310—315.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР, Киев

Поступила 28.06.84

УДК 541.123.21

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИКЕЛЯ (II) С ПИПЕРАЗИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Е. С. Серета, М. В. Артеменко

Ранее нами был изучен ряд координационных соединений никеля (II) с пиперазином в кристаллическом состоянии [1]. Было интересно проследить за тем, как протекает процесс комплексообразования никеля (II) с пиперазином в растворе.

В качестве объекта исследования выбрана система хлорид никеля (II) — пиперазин — вода. Состав и устойчивость образующихся комплексных соединений в этой системе определялся по методу Бьеррума [2] и методом сдвига равновесия [3]. Как видно из рис. 1, комплексообразование сопровождается только увеличением оптической плотности, а характер спектра изменяется незначительно.

Метод соответственных растворов Бьеррума пригоден при бесцветном ионе металла и лиганде, поэтому в нашем случае необходимо исключить влияние окраски иона никеля (II). Для этого интенсивность окраски измеряли при $\lambda = 660$ нм, когда разница в интенсивности окраски между ионом никеля (II) и его комплексным соединением с пиперазином максимальна. При этой длине волны были определены молярные коэффициенты поглощения для иона никеля (II) E_m (по кривой 1) и для комплекса E_k (по кривой 2), которые используются для расчета интенсивности окраски комплекса. Суммарная оптическая плотность равна:

$$A = l(C_k \cdot E_k + C_m E_m), \quad (1)$$

где C_k и C_m — концентрации комплекса и иона металла соответственно; l — толщина слоя.

Если концентрацию комплекса обозначить через X , а общую концентрацию металла через C_m , то концентрация несвязанного в комп-

лекс иона металла будет равна $C_m - X$. Тогда

$$\frac{A}{l} = E_k \cdot X + E_m (C_m - X), \quad (2)$$

отсюда

$$X = \frac{A - E_m \cdot C_m \cdot l}{l(E_k - E_m)}. \quad (3)$$

Зная концентрацию несвязанного иона металла и комплекса, можно рассчитать оптическую плотность по формуле

$$A = CEI \quad (4)$$

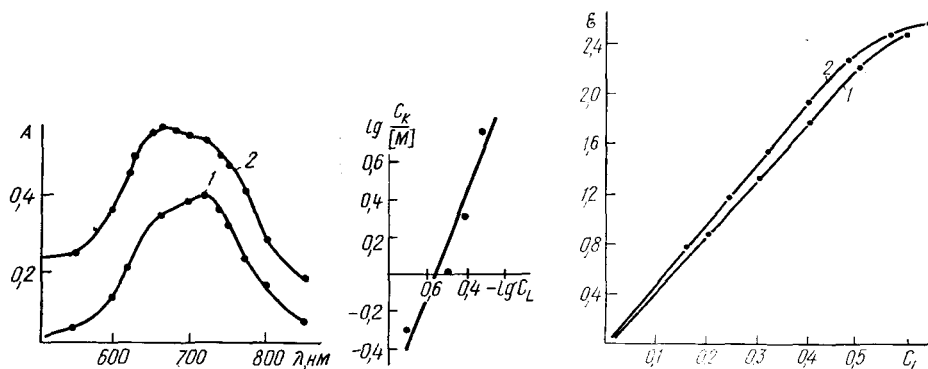


Рис. 1. Кривые светопоглощения водных растворов: 1 — хлорида никеля (II); 2 — комплекса никеля (II) с пиперазином.

Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{C_k}{[M]}$ от концентрации пиперазина.

Рис. 3. Кривые приведения комплекса с пиперазином при различной концентрации никеля (II), моль/л: 1 — 0,0452; 2 — 0,025.

и, таким образом, исключить интенсивность окраски несвязанного иона металла.

Предварительные опыты показали, что лучше всего комплексообразование никеля (II) с пиперазином в водном растворе проходит при pH 6, поэтому последующие исследования проводили при этом значении pH раствора.

Для определения состава и прочности образующихся комплексных соединений готовили серии растворов с постоянной концентрацией иона металла и переменной концентрацией лиганда. Результаты опытов для двух серий растворов с концентрациями никеля (II), равными 0,0452 и 0,025 моль/л, приведены в табл. 1, 2 и на рис. 2, 3. Видно, что при pH 6 никель (II) с пиперазином образует комплекс с соотношением компонентов 1:2 (рис. 2). Кривые приведения, по которым находили общие концентрации лиганда, отвечающие данной паре соответствен-

Таблица 1

Расчет состава комплекса никеля (II) с пиперазином ($C_m = 4,52 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH 6)

C_L , моль/л	A_{660}	$C_k \cdot 10^3$	$[M] \cdot 10^3$	$\frac{C_k}{[M]}$	$\lg \frac{C_k}{[M]}$	$-\lg C_L$
0,2	0,43	1,53	2,99	0,52	-0,30	0,70
0,3	0,47	2,30	2,22	1,04	0	0,52
0,4	0,51	3,06	1,46	2,16	0,32	0,40
0,5	0,55	3,85	0,67	5,75	0,76	0,30
0,6	0,58	4,34	0,18	24,10	1,38	0,21

ных растворов, показаны на рис. 3. Исходя из полученных данных, рассчитывали функцию образования \bar{n} и равновесную концентрацию лиганда L по формулам

$$\bar{n} = \frac{C_L'' - C_L'}{C_M'' - C_M'}; \quad (5)$$

$$[A] = \frac{C_L' \cdot C_M'' - C_L'' \cdot C_M'}{C_M'' - C_M'}, \quad (6)$$

где C_M' и C_M'' — меньшая и большая концентрация иона металла соответственно; C_L' и C_L'' — найденные по кривым приведения общие кон-

центрации лиганда для серий растворов с меньшей и большей концентрацией никеля (II). Результаты расчета представлены в табл. 3.

По полученным данным построена кривая образования, которая приведена на рис. 4. В точках $\bar{n} = n - 0,5$ $-\lg[L] = -\lg \kappa$, где κ — промежуточная константа устойчивости. Ступенчатые константы устойчивости равны

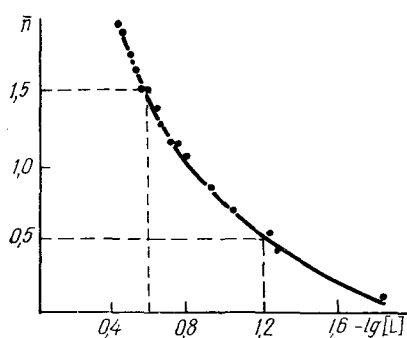


Рис. 4. Кривая образования комплекса никеля (II) с пиперазином.

произведению промежуточных констант устойчивости. Из кривой образования видно, что никель (II) с пиперазином образует два комплекса, промежуточные константы которых равны $\kappa_1 = 1,51 \cdot 10^4$ и $\kappa_2 = 3,8$, а ступенчатые константы устойчивости — $\beta_1 = 1,51 \cdot 10^4$ и $\beta_2 = 5,74 \cdot 10^4$. Константы нестойкости будут равны $K_1 = 6,6 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Таким образом, в водных растворах хлорид никеля (II) с пиперазином образует малоустойчивые координационные соединения типа двойных солей.

Таблица 2

Расчет молярных коэффициентов погашения комплекса никеля (II) с пиперазином

C_L , моль/л	$A_{\text{св}}$	$C_K \cdot 10^2$	$[M] \cdot 10^2$	A_K	A_M	E
$C_M = 0,0452$ моль/л						
0	0,35	0	4,52	0	0,35	0
0,20	0,43	1,53	2,99	0,20	0,23	0,88
0,30	0,47	2,30	2,22	0,30	0,17	1,33
0,40	0,51	3,06	1,46	0,40	0,11	1,77
0,50	0,55	3,85	0,67	0,50	0,05	2,22
0,60	0,58	4,34	0,18	0,57	0,01	2,52
$C_M = 0,025$ моль/л						
0	0,19	0	2,50	0	0,19	0
0,16	0,23	0,73	1,77	0,09	0,14	0,76
0,24	0,25	1,13	1,37	0,15	0,11	1,18
0,32	0,27	1,45	1,05	0,19	0,08	1,52
0,40	0,29	1,83	0,67	0,24	0,05	1,92
0,48	0,31	2,18	0,32	0,28	0,02	2,28
0,56	0,32	2,34	0,16	0,30	0,01	2,44
0,64	0,33	2,35	0,15	0,31	0,01	2,56

Таблица 3

Расчет функции образования \bar{n} ($C'_m=0,025$, $C''_m=0,0452$ моль/л)

E	C'_L	C''_L	\bar{n}	$[L]$	$-\lg[L]$	E	C'_L	C''_L	\bar{n}	$[L]$	$-\lg[L]$
0,1	0,021	0,024	0,15	0,015	1,82	1,1	0,227	0,250	1,14	0,196	0,71
0,2	0,042	0,048	0,20	0,035	1,46	1,2	0,250	0,275	1,24	0,218	0,66
0,3	0,064	0,07	0,40	0,054	1,27	1,3	0,269	0,297	1,37	0,236	0,63
0,4	0,083	0,094	0,54	0,059	1,23	1,4	0,290	0,320	1,49	0,253	0,60
0,5	0,104	0,116	0,69	0,089	1,05	1,5	0,311	0,341	1,49	0,275	0,56
0,6	0,124	0,138	0,69	0,104	0,98	1,6	0,332	0,365	1,63	0,292	0,53
0,7	0,144	0,162	0,82	0,119	0,92	1,7	0,352	0,387	1,73	0,307	0,51
0,8	0,162	0,183	1,04	0,135	0,87	1,8	0,372	0,410	1,88	0,322	0,49
0,9	0,186	0,207	1,04	0,159	0,80	1,9	0,392	0,430	1,88	0,352	0,45
1,0	0,207	0,230	1,14	0,176	0,75	2,0	0,413	0,452	1,93	0,365	0,44

1. Мельник Г. С., Артеменко М. В., Серета Е. С. Комплексные соединения никеля (II) с пиперазином.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 6, с. 590—596.
2. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе.— М.: Изд-во иностр. лит., 1961.— 157 с.
3. Голуб А. М., Скопенко В. В. Основы координаційної хімії.— К.: Вищ. шк., 1977.— 303 с.

Киев. технол. ин-т пищ. пром-сти

Поступила 05.07.84

УДК 541.13.134

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Л. И. Зарубицкая, В. И. Тараненко, В. И. Шаповал

С целью получения информации о строении титансодержащих расплавов нами изучалось влияние фтор-аниона на электродные процессы, происходящие в растворах хлорида титана (III) в KCl—NaCl. Были измерены стационарные потенциалы и потенциалы анодного растворения титана в хлоридно-фторидных солевых смесях [1—3]. Введение фторидов в титансодержащие расплавы KCl—NaCl сдвигало потенциалы анодного растворения и стационарные в отрицательную сторону. Такое явление объясняется образованием более прочных фторидно-хлоридных и фторидных соединений титана путем вытеснения анионов хлора из координационной сферы хлоридных комплексов более активными фтор-анионами. Данные по комплексообразованию, полученные электрохимическими методами, подтверждаются анализом электронных спектров поглощения [4], на основании которых установлено геометрическое и электронное строение таких соединений в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах.

В настоящей работе изучено влияние комплексообразования на катодные процессы, происходящие при восстановлении титана из галогенидных электролитов. Методика измерений заключалась в следующем: сначала в расплав вводили определенную добавку иона-комплексообразователя, в данном случае хлорида трехвалентного титана концентрации ($5 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$) моль/1000 г растворителя KCl—NaCl. Хлорид трехвалентного титана синтезировали по известной методике [5]. В этот раствор вводили навески фторида натрия, являющегося лигандом, для получения соотношения титана к фтору от 1:0,5 до 1:27. Для изме-