

УДК 541.135.2

## ОЦЕНКА ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В НЕКОТОРЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ N-КИСЛОТАХ

Ю. А. Карапетян, А. Д. Крысенко

Изучение механизма электропроводности в неводных средах является одним из важных разделов общей теории электролитных растворов. Существуют три основных типа проводимости в растворах: ионный (миграционный), ионотропный (эстафетный) и электронный. Наиболее распространенными являются первые два [1, 2], причем часто в электролитных системах оба типа проводимости встречаются одновременно. Достаточно полный анализ механизма переноса заряда в растворе можно провести лишь в том случае, если определена не только природа носителей зарядов, но и их подвижность и вклад различных механизмов проводимости в общий перенос электричества через раствор. Однако количественные данные по этому вопросу в литературе отсутствуют, и связано это главным образом с затруднениями экспериментального и теоретического характера, возникающими при исследовании концентрированных неводных растворов [2].

Наиболее пригоден для изучения механизма переноса тока в концентрированных растворах радиометрический вариант метода Гитторфа [2], с помощью которого (в случае, если радиоизотопной индикации подвергается достаточное число элементов системы) можно получать исчерпывающую информацию.

В данной работе указанным методом определен вклад ионмиграционного и эстафетного механизмов проводимости в общую электропроводность в абсолютных селеновой, фосфорной и серной кислотах.

Механизм электропроводности в перечисленных кислотах, в значительной степени подвергающихся автопротолизу по уравнению  $2\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}^+ + \text{A}^-$ , исследовался в работах [3—8]. В них установлен эстафетный механизм проводимости в селеновой и фосфорной кислотах. Относительно серной кислоты авторы указанных работ не пришли к единой точке зрения. Одни утверждают, что в индивидуальной серной кислоте перенос тока происходит либо полностью по прототропному механизму, либо с существенным его преобладанием [5, 6]; другие считают, что перенос тока осуществляется по обычному ионному механизму [7, 8].

Для определения соотносительного вклада прототропного и ионного механизмов в общую проводимость селеновой, фосфорной и серной кислоты нами была изучена электромиграция ионов в перечисленных кислотах с использованием радиоактивных препаратов  $\text{H}_2^{75}\text{SeO}_4$ ,  $\text{T}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$ ,  $\text{T}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$ ,  $\text{T}_2\text{SO}_4$ . Электролиз проводили в бездиафрагменной ячейке и в ячейках со стеклянными либо керамическими диафрагмами. Условия опытов и методика их проведения описаны в работах [7, 8]. Чтобы свести к минимуму погрешность, связанную с концентрационной диффузией, количество пропущенного электричества должно составлять не более 2 % от величины, необходимой для полного протекания электролитического процесса. Во избежание иных побочных эффектов (электроосмотических, тепловых и др.) сила тока при электролизе не должна превышать 10 мА. Скорость счета проб, содержащих тритий, измеряли на приборе «Scintillation Spectrometer SL-40».

Среднестатистические значения переноса радиоизотопов в расчете на грамм-атом соответствующего элемента приведены в таблице. Полученные данные указывают на практически полное отсутствие электромиграции радиоактивного селена в селеновой кислоте и радиоактивного фосфора в фосфорной. В серной кислоте перенос серы к катоду составляет 0,07. Перенос трития в изученных кислотах был найден равным 0,575 для  $H_2SeO_4$ , 0,580 для  $H_3PO_4$  и 0,720 для  $H_2SO_4$ .

**Перенос радиоактивной метки в индивидуальных селеновой, фосфорной и серной кислотах ( $t=25^\circ$ ,  $I_a=0$ )**

Кислота	Меченый элемент	$i$ , мА	$q \cdot 10^4$ , F	A, имп/мин · мл		$t^+$
				$I_c$	$I_k$	
$H_2SeO_4$	Se	7,5	5,61	20086	0	0
	T	7,5	5,61	311974	1472	0,575
$H_3PO_4$	P	10	7,50	60278	0	0
	T	10	7,50	1876159	8818	0,580
$H_2SO_4$	S	7,5	5,61	25076	71	0,07
	T	7,5	5,61	151107	1175	0,720

Примечание.  $i$  — сила тока;  $q$  — количество пропущенного электричества;  $A$  — относительная активность после электролиза (с учетом диффузии);  $t^+$  — стехиометрическое атомное число переноса соответствующего элемента.

В условиях эстафетной проводимости отношение подвижностей ионов водорода и трития должно быть равным  $\sqrt[3]{3}$  [9, 10]. Таким образом, если в растворе перенос тока осуществляется полностью по эстафетному механизму ( $t_{H^+}=1$ ), этому случаю должен соответствовать перенос трития, равный  $1/\sqrt[3]{3}$  ( $\approx 0,58$ ). Именно такой механизм переноса тока характерен для индивидуальных селеновой и фосфорной кислот (см. таблицу).

Экспериментальные данные по изучению миграции  $^{35}S$  и T в абсолютной серной кислоте также позволяют сделать вполне определенные выводы относительно механизма проводимости. Если считать, что катодный перенос серы, равный 0,07, отвечает ионной миграции иона  $H_3SO_4^+$ , то остальная доля (0,93) должна приходиться на эстафетную проводимость протона, переносимого совместно ионами  $H_3SO_4^+$  и  $HSO_4^-$ . Этой величине соответствует перенос трития, равный  $0,93/\sqrt[3]{3}=0,537$ . Изотопный эффект не распространяется на ионный механизм проводимости, так как в этих условиях замена водорода на тритий практически не сказывается на объеме соответствующих ионов и, следовательно, на их подвижности. Поэтому перенос трития катионом  $H_3SO_4^+$  путем обычной стоковской миграции будет составлять  $3 \cdot 0,07=0,21$ , а расчетное значение переноса трития к катоду в абсолютной  $H_2SO_4$  должно быть равно:  $0,537(t_{T^+})+0,21(t_{T_3SO_4^+}) \approx 0,75$ , что достаточно точно совпадает с экспериментом.

Таким образом, из трех изученных кислот лишь  $H_2SO_4$  обладает смешанным механизмом проводимости, причем вклад ионной миграции в перенос тока незначителен и составляет 7%. Эти данные полностью согласуются с результатами работы [11], полученными методом ИК МНПВО.

1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия.— 3-е перераб. и доп. изд.— М.: Высш. школа, 1975.— 560 с.
2. Фялков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов.— Л.: Химия, 1973.— 376 с.
3. Фялков Ю. А., Яковлева А. В. Доли переноса тока в системах селеновая кислота — карбоновые кислоты.— Электрохимия, 1971, 7, вып. 2, с. 590—593.
4. Greenwood N. N., Thompson A. The mechanism of electrical conduction in fused phosphoric and trideuterophosphoric acids.— J. Chem. Soc., 1959, 7, N 11, p. 3485—3492.

5. *Неводные растворители* / Под ред. Т. Ваддингтона.— М.: Химия, 1971.— 376 с.
6. *Greenwood N. N., Thompson A.* Comparison of properties of anhydrous sulphuric acid and didentersulphuric acid over a rouge.— *J. Chem. Soc.*, 1959, 7, N 11, p. 3474—3484.
7. *Стаднийчук П. М., Житомирский А. Н., Айзенберг М. А.* О механизме переноса тока в абсолютной серной кислоте.— *Журн. физ. химии*, 1976, 50, № 9, с. 2362—2364.
8. *Айзенберг М. А., Житомирский А. Н., Стаднийчук П. М.* Электромиграция радиоактивных меток в абсолютной серной кислоте.— Там же, 1975, 49, № 8, с. 2115—2116.
9. *Шапаронов М. И.* Вещества с межмолекулярной водородной связью как протонные полупроводники.— Там же, 1964, 38, № 2, с. 252—265.
10. *Современные аспекты электрохимии* / Под ред. Дж. Бокриса и Б. Конуэя.— М.: Мир, 1967—509 с.
11. *Рудницкая А. А.* Связь электролитных свойств с ионно-молекулярным составом в двойных жидких системах серная (дейтеросерная) кислота — эфиры: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1982.— 22 с.

Киевский  
политехнический институт

Поступила 30.12.82

УДК 511.135:546.626

## ИОННЫЙ СОСТАВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

А. П. Шутько, В. П. Басов

Изучению физико-химических свойств жидких каталитических комплексов алкилирования бензола, получаемых на основе хлорида алюминия, хлористого водорода и различных ароматических соединений, главным образом алкилпроизводных бензола, посвящены работы [1—4]. Большинство применявшихся методов исследования (ЯМР-, ПМР-, ИК-спектроскопия, волюмо- и вискозиметрия) фиксируют интенсивное межмолекулярное взаимодействие и образование донорно-акцепторных  $\sigma$ -комплексов. Кроме того, согласно кондуктометрическим измерениям [3], взаимодействие между компонентами систем приводит к появлению в растворе различных ионных форм. Не исключено, что именно это обстоятельство в значительной степени и обуславливает высокую каталитическую активность рассматриваемых систем [5]. Логично также предположить, что природа образующихся ионов существенно влияет на скорость и механизм реакций алкилирования. Однако в литературе находим лишь незначительные и противоречивые сведения об ионном составе каталитических комплексов алкилирования [5, 6].

В данной работе с помощью радиометрического варианта метода Гитторфа [7] изучен ионный состав каталитических систем  $\text{AlCl}_3\text{—HCl—C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{AlCl}_3\text{—HCl—C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{AlCl}_3\text{—HCl—C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , синтезированных по методике [8]. Для исследования применяли радиоактивные препараты  $\text{Al}^{30}\text{Cl}_3$  и алкилпроизводные бензола, меченные радиоизотопом  $^{14}\text{C}$  по бензольному кольцу. Были определены стехиометрические числа переноса тока при эквимолекулярном соотношении всех компонентов. Опыты проводили при температуре  $25 \pm 0,1^\circ$  в трехсекционной электролитической ячейке по методике, описанной в [7, 8]. Полученные результаты по переносу ионов рассматриваются на примере системы  $\text{AlCl}_3\text{—HCl—C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Перенос радиоизотопа хлора имеет место только к аноду, а радиоуглерода — только к катоду (табл. 1). При этом числа переноса  $t_{\text{C}}^-$  и  $t_{\text{C}}^+$  равны соответственно 2,9 и 0,25. Столь большое число переноса хлора свидетельствует о том, что этот элемент входит в состав сложного аниона. Если этим анионом является ион  $\text{AlCl}_4^-$ , то число переноса его должно быть равным  $2,9 : 4 = 0,725$ . Исходя из предположения, что в этих системах перенос тока осуществляется по обычному миграцион-