

УДК 541.135.1

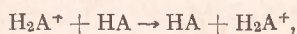
ХИМИЯ

В. П. БАСОВ, Ю. А. КАРАПЕТЯН, А. Д. КРЫСЕНКО,
П. М. СТАДНИЙЧУК, Ю. Я. ФИАЛКОВ

ОБ ЭСТАФЕТНОМ МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕНОСА ТОКА В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ ТРЕХХЛОРИСТОЙ СУРЬМОЙ

(Представлено академиком Б. П. Никольским 22 I 1973)

В работах (^{1, 2}) с помощью радиоизотопного варианта метода Гитторфа (³) было показано, что в двойных жидких системах, образованных серной кислотой с различными основными компонентами, так же как и в индивидуальной кислоте (⁴), в области с высоким содержанием H_2SO_4 ток полностью переносится по эстафетному механизму



здесь HA — молекула кислоты.

Сопоставление изотерм удельной электропроводности κ систем, образованных серной кислотой, с изотермами κ систем, образованных сильной

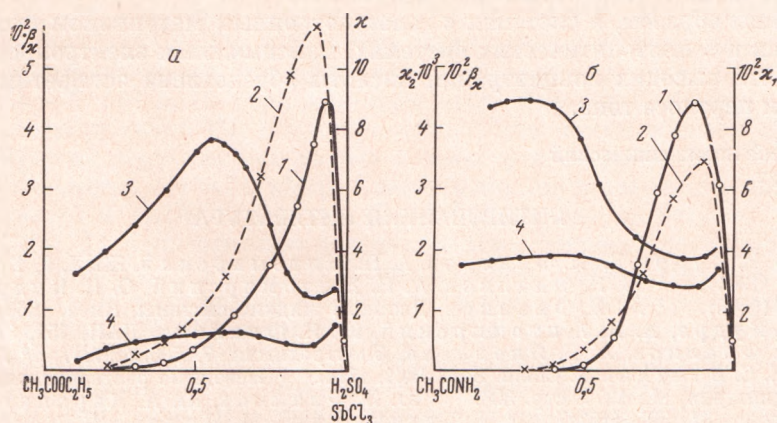
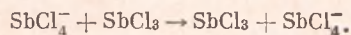


Рис. 1. Удельная электропроводность κ_{25} и относительный температурный коэффициент электропроводности β_{κ} систем $H_2SO_4 - CH_3COOC_2H_5$ (1, 3) и $SbCl_3 - CH_3COOC_2H_5$ (2, 4) (а), $H_2SO_4 - CH_3CONH_2$ и $SbCl_3 - CH_3CONH_2$ (2, 4) (б). 1 — $\kappa_1 \cdot 10^2$, 2а — $\kappa_2 \cdot 10^4$, 2б — $\kappa_2 \cdot 10^3$, 3, 4 — β_{κ}

апротонной кислотой — треххлористой сурьмой, указывает на большую аналогию между этими кривыми (см. рис. 1а, б). Это дает основание предполагать, что в области высоких концентраций $SbCl_3$ перенос тока осуществляется по хлоротропному механизму:



На возможность эстафетного механизма проводимости в данных системах указывает также концентрационная зависимость относительного температурного коэффициента электропроводности β_{κ} , который, по определению, отличается от энергии активации электропроводности лишь постоянным множителем. Как было показано на примере систем с сильными минеральными кислотами (⁵), в системах со смешанным эстафетно-мигра-

ционным механизмом проводимости максимальному вкладу эстафетного механизма переноса тока отвечает минимум на кривой β_* . Из рис. 1а, б видно, что кривые β_* систем с треххлористой сурьмой также обладают минимумом в области значительных концентраций SbCl_3 ; кроме того, обращает на себя внимание далеко идущая аналогия в геометрии кривых β_* систем с H_2SO_4 и SbCl_3 . Предположение об эстафетном механизме проводимости в концентрированных растворах SbCl_3 тем более вероятно, что, как показано в работах (⁶, ⁷), ион SbCl_4^- обладает аномально высокой подвижностью в треххлористой сурьме.

Для экспериментального подтверждения существования хлоротропного механизма проводимости был изучен с помощью радиометрического варианта метода Гитторфа перенос ионов в системах, образованных треххлористой сурьмой с уксусной кислотой (⁸), хлористым амилом, уксусноэтиловым эфиром, амидами уксусной кислоты. При этом радиоизотопами метилось максимально возможное число элементов.

Для работы использовались радиоизотопы Sb^{125} , Cl^{36} , C^{14} , H^3 . Условия эксперимента (скорость счета средней части электролизной ячейки, количество пропущенного тока по отношению к количеству раствора, воспроизводимость радиометрических измерений и т. п.) обеспечивали возможность фиксации ионной миграции при числах (долях) переноса $\geq 0,01$. Эксперименты показали, что в области концентраций 0,8–0,9 м.д. SbCl_3 миграция ионов в электрическом поле как к катоду, так и к аноду отсутствует. С понижением концентрации относительный вклад эстафетного механизма в общую проводимость уменьшается вследствие уменьшения концентрации свободных молекул треххлористой сурьмы, хотя концентрация ионов SbSl_4^- при этом может возрасть.

Таким образом, в системах с галогенотропным механизмом проводимости, как и в протолитических системах, максимальная электропроводность в области высоких концентраций кислоты обусловлена эстафетным механизмом переноса тока.

Киевский политехнический институт

Поступило
15 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. К. Кудра, Ю. Я. Фиалков, А. Н. Житомирский, ЖНХ, 8, 1742 (1963); 9, 2454 (1964).
- ² Ю. Я. Фиалков, А. Н. Житомирский, О. К. Кудра, ЖНХ, 10, 934 (1963).
- ³ Ю. Я. Фиалков, Двойные жидкие системы, Киев, 1969, стр. 147.
- ⁴ О. К. Кудра, А. Н. Житомирский, Ю. Я. Фиалков, ДАН, 151, 377 (1963).
- ⁵ Ю. А. Фиалков, А. В. Яковлева, Электрохимия, 7, 590 (1971).
- ⁶ A. G. Davies, E. C. Vaughan, J. Chem. Soc., 1961, 1711.
- ⁷ Неводные растворители, под ред. Т. Ваддингтона, М., 1971, стр. 306.
- ⁸ Ю. Я. Фиалков, Ю. А. Карапетян, Укр. хим. журн., 37, 395 (1971).
- ⁹ П. Тутунджич, М. Лилер, Б. Косанович, Гласн. хем. друштва, 19, 225 (1954).