

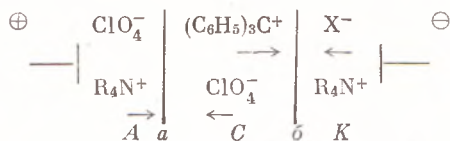
О. Н. БАБКИНА, Ф. С. ДЬЯЧКОВСКИЙ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ИОНОВ  
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 8 IV 1974)

Метод электродиализа ранее был использован для исследования кинетики и механизма некоторых ионных реакций (<sup>1-3</sup>).

Цель настоящей работы заключалась в определении констант рекомбинации катиона  $(C_6H_5)_3C^+$  с анионами  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  методом электродиализа. Опыты выполнены в трехкамерном электродиализаторе в нитрометане и 1,2-дихлорэтане при 22°С в атмосфере аргона. Схематически электродиализатор можно изобразить следующим образом:



$A, C, K$  — анодная центральная и катодная камеры;  $a, b$  — целлофановые мембраны.

В специальном боксе, заполненном  $Ag$ , в центральную камеру электродиализатора помещали раствор  $(C_6H_5)_3CClO_4$ , в анодную и катодную камеры — раствор одной из солей  $(C_2H_5)_4NClO_4$ ,  $(C_2H_5)_4NCl$ ,  $(C_2H_5)_4NBr$ ,  $(C_2H_5)_4NI$ . В ходе электродиализа автоматически поддерживали постоянный ток с помощью стабилизированного выпрямителя. В центральную камеру электродиализатора была впаяна спектрофотометрическая кювета ( $l=3$  мм) и за изменением концентрации катионов  $(C_6H_5)_3C^+$  в ходе электродиализа следили по интенсивности поглощения катионов  $(C_6H_5)_3C^+$  при 412 и 435 нм. Перемешивание раствора в центральной камере в ходе опыта осуществляли током  $Ag$ . С кинетической точки зрения, центральная камера электродиализатора представляет собой открытую систему. Под действием электрического поля часть катионов  $(C_6H_5)_3C^+$  переходит из центральной камеры в катодную, а в центральную камеру из катодной поступают анионы  $X^-$  (где  $X^-$  —  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), реагирующие с катионами  $(C_6H_5)_3C^+$



и в этом случае изменение концентрации катионов  $(C_6H_5)_3C^+$  в центральной камере описывается следующим уравнением:

$$\frac{d[(C_6H_5)_3C^+]}{dt} = -\frac{i \cdot 10^3}{FV} \beta - k[(C_6H_5)_3C^+][X^-], \quad (1)$$

где  $i$  — сила тока,  $V$  — объем центральной камеры,  $F$  — постоянная Фарадея,  $\beta$  — доля ионов  $(C_6H_5)_3C^+$  в общем потоке ионов,  $k$  — константа скорости рекомбинации. В ходе электродиализа катионы  $(C_6H_5)_3C^+$  в центральной камере расходуются в соответствии с уравнением (1), но из анодной камеры в центральную поступают катионы  $R_4N^+$ , поэтому ионная сила раствора центральной камеры не должна сильно изменяться. И дейст-

вительно, в течение опыта при постоянном токе напряжение на электродах практически не меняется. Следует отметить, что в области использованных концентраций соли  $(C_6H_5)_3CClO_4$  в нитрометане она в основном диссоциирована на ионы (табл. 1), тогда как  $(C_6H_5)_3CX$  в нитрометане не диссоциирует<sup>(4)</sup>. После окончания опыта определяли концентрацию  $(C_6H_5)_3CX$ , образовавшегося в центральной камере в ходе электролиза. Она составляла свыше 90% от начальной концентрации катионов

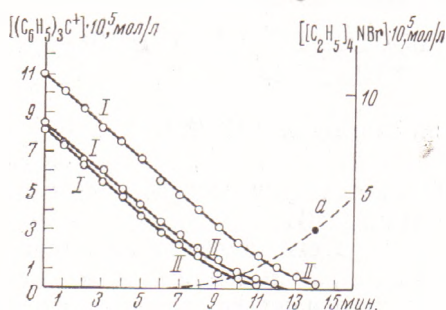


Рис. 1

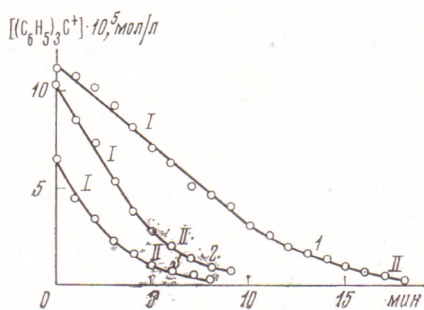


Рис. 2

Рис. 1. Изменение концентрации катионов  $(C_6H_5)_3C^+$  в центральной камере в нитрометане при поступлении анионов  $Br^-$  из катодной камеры (сплошные кривые),  $i=0,25$  ма,  $\gamma=0,60$ . Пунктирная кривая соответствует изменению концентрации  $(C_2H_5)_4NBr$  в центральной камере в ходе электролиза, рассчитанной по уравнению (5). Точка  $a$  определена экспериментально

Рис. 2. Изменение концентрации катионов  $(C_6H_5)_3C^+$  в центральной камере в нитрометане при поступлении анионов  $J^-$  из катодной камеры: 1 -  $i=0,25$  ма,  $\gamma=0,59$ ; 2, 3 -  $i=0,50$  ма,  $\gamma=0,58$

$(C_6H_5)_3C^+$ . Таким образом, катионы  $(C_6H_5)_3C^+$  в основном расходятся в реакции с  $X^-$  и лишь очень небольшая их часть успевает за время опыта перейти в катодную камеру под действием электрического поля. Следовательно, первым членом в уравнении (1) можно пренебречь. Константы диссоциации были рассчитаны по данным электропроводности по закону Оствальда:  $1/\lambda = 1/\lambda_0 + \lambda C/\lambda_0^2 K_d$ .

На рис. 1–3 представлено изменение концентрации катионов  $(C_6H_5)_3C^+$  в ходе электролиза при поступлении анионов  $X^-$  в центральную камеру в нитрометане. Видно, что скорость изменения концентрации катионов  $(C_6H_5)_3C^+$  остается постоянной вплоть до концентрации, приблизительно равной  $3 \cdot 10^{-5}$  мол/л (рис. 1, I). По-видимому, на участке I скорость расходования  $(C_6H_5)_3C^+$  целиком определяется скоростью поступления анио-

Таблица 1

Эквивалентная электропроводность и константа диссоциации в нитрометане при 22° С

$(C_6H_5)_3CClO_4$		$(C_2H_5)_4NBr$		$(C_2H_5)_4NCl$		$(C_4H_9)_4NJ$	
$C \cdot 10^5$ , мол/л	$\lambda$ , $см^2 \cdot ом^{-1} \cdot$ $\cdot моль^{-1}$	$C \cdot 10^5$ , мол/л	$\lambda$ , $см^2 \cdot ом^{-1} \cdot$ $\cdot моль^{-1}$	$C \cdot 10^5$ , мол/л	$\lambda$ , $см^2 \cdot ом^{-1} \cdot$ $\cdot моль^{-1}$	$C \cdot 10^5$ , мол/л	$\lambda$ , $см \cdot ом^{-1} \cdot$ $\cdot моль^{-1}$
10,0	104,84	3,0	90,48	1,0	116,92	5,0	63,33
2,5	140,54	1,0	122,58	0,8	126,67	3,0	79,17
2,0	144,44	0,8	126,67	0,5	138,18	1,0	113,43
—	—	0,5	138,18	0,3	153,54	0,8	126,67
—	—	0,3	149,02	—	—	0,5	144,76
—	—	—	—	—	—	0,3	166,67
0	169,3	0	171,0	0	192,2	0	238,0

$K_d = 1,01 \cdot 10^{-4}$  мол/л     $K_d = 1,76 \cdot 10^{-5}$  мол/л     $K_d = 9,56 \cdot 10^{-6}$  мол/л     $K_d = 4,84 \cdot 10^{-6}$  мол/л

нов  $X^-$  в центральную камеру. Это можно выразить следующим уравнением:

$$\frac{d[X^-]}{dt} = \frac{i \cdot 10^3}{FV} \gamma, \quad (2)$$

где  $\gamma$  — доля ионов  $X^-$  в общем потоке ионов, определяемая экспериментально. Тогда изменение концентрации  $(C_6H_5)_3C^+$  на участке *I* можно описать уравнением

$$\frac{d[(C_6H_5)_3C^+]}{dt} = -\frac{i \cdot 10^3}{FV} \gamma. \quad (3)$$

Действительно, в опытах, проведенных с различной силой тока, наблюдалась пропорциональность скорости уменьшения концентрации  $(C_6H_5)_3C^+$  потоку анионов  $X^-$  и независимость ее от начальной концентрации  $(C_6H_5)_3C^+$  (рис. 2).

По мере расходования  $(C_6H_5)_3C^+$  в центральной камере скорость реакции рекомбинации падает и при  $[(C_6H_5)_3C^+] < 3 \cdot 10^{-5}$  мол/л становится меньше скорости поступления  $X^-$  в центральную камеру, т. е. реакция переходит в кинетическую область, где изменение концентрации  $(C_6H_5)_3C^+$  описывается уравнением

$$\frac{d[(C_6H_5)_3C^+]}{dt} = -k[(C_6H_5)_3C^+][X^-]. \quad (4)$$

Это уравнение описывает участок *II* кинетической кривой. Очевидно, что концентрацию анионов  $X^-$  в каждый момент времени в центральной камере можно рассчитать по материальному балансу:

$$[X^-]_t = \alpha \left[ \frac{i \cdot 10^3}{FV} \gamma t - \{[(C_6H_5)_3C^+]_0 - [(C_6H_5)_3C^+]_t\} \right], \quad (5)$$

где  $\frac{i \cdot 10^3}{FV} \gamma t$  — общее количество анионов  $X^-$ , поступивших в центральную камеру за время  $t$ ,  $\{[(C_6H_5)_3C^+]_0 - [(C_6H_5)_3C^+]_t\}$  — количество анионов  $X^-$ , вступивших в реакцию с  $(C_6H_5)_3C^+$  к моменту времени  $t$ ,  $\alpha$  — степень диссоциации соли  $R_4NX$ , рассчитанная по значениям  $K_d$ , приведенным в табл. 1. Концентрация анионов  $Br^-$ , определенная экспериментально после опыта, точно соответствует значению, рассчитанному по уравнению (5) (рис. 1). Таким образом, по участку *II* кинетической кривой, используя уравнения (4) и (5), можно рассчитать константы скорости реакции  $(C_6H_5)_3C^+$  с  $X^-$  в нитрометане, которые соответственно равны:  $k_{Cl^-} = (1,27 \pm 0,01) \cdot 10^3$ ,  $k_{Br^-} = (1,62 \pm 0,05) \cdot 10^3$ ,  $k_J = (0,66 \pm 0,04) \cdot 10^3$  л/мол · сек.

Прежде всего видно, что константы скорости рекомбинации катиона  $(C_6H_5)_3C^+$  с анионами  $J^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  имеют близкие значения. Возрастание энергии связи  $C-X$  в ряду  $J$ ,  $Br$ ,  $Cl$  должно было бы приводить к увеличению теплоты реакции рекомбинации и уменьшению энергии активации по правилу Поляни — Семенова<sup>(5)</sup>, т. е. следовало бы ожидать возрастания константы скорости рекомбинации от  $J^-$  к  $Cl^-$ . Однако сольватация аниона растет в том же направлении, так как свободная энергия сольватации по уравнению Борна обратно пропорциональна радиусу иона, и в ряду  $J^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  за счет увеличения  $\Delta F$  будет снижаться реакционная способность аниона от  $J^-$  к  $Cl^-$ . Таким образом, по-видимому, происходит частичная компенсация двух эффектов, с чем и связаны близкие значения констант скоростей реакций рекомбинации в нитрометане. Низкие по сравнению с фактором соударения значения констант скоростей также, очевидно, связаны со значительной сольватацией реагирующих ионов в нитрометане.

В дихлорэтано, менее полярном растворителе, ионы сольватированы в меньшей степени и константы их взаимодействия должны быть больше, чем в нитрометано. Действительно, при концентрациях  $(C_6H_5)_3C^+$ , лежащих в пределах чувствительности спектрофотометрического метода анализа, реакция  $Br^-$  с  $(C_6H_5)_3C^+$  в дихлорэтано протекает настолько быстро, что скорость реакции в ходе опыта целиком определяется скоростью поступления анионов  $Br^-$  в центральную камеру (рис. 3), т. е. значение

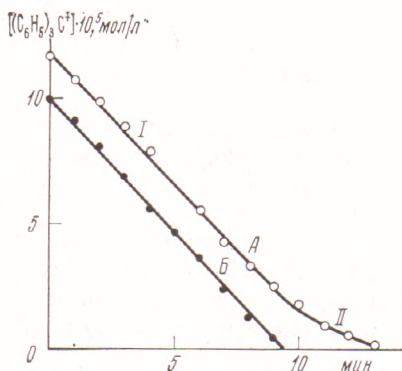


Рис. 3. Изменение концентрации катионов  $(C_6H_5)_3C^+$  в центральной камере: А — в нитрометано при поступлении анионов  $Cl^-$  из катодной камеры ( $i=0,25$  ма,  $\gamma=0,76$ ), Б — в дихлорэтано при поступлении анионов  $Br^-$  из катодной камеры ( $i=0,25$  ма)

константы скорости в дихлорэтано больше максимального значения, которое можно определить методом электролиза в условиях опыта.

Границу использования метода электролиза для расчета констант скоростей реакций ионов в наших условиях можно оценить следующим образом: реакция должна протекать в объеме центральной камеры. Это условие выполняется, если скорость реакции меньше скорости поступления анионов в центральную камеру  $\left( k[(C_6H_5)_3C^+][X^-] < \frac{i \cdot 10^3}{FV} \gamma \right)$ .

Значение константы скорости порядка  $10^5$  л/мол·сек является верхним пределом для измерения ее предложенным методом.

Отделение института химической физики  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
8 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., т. 7, 114 (1965).
- <sup>2</sup> Ф. С. Дьячковский, Д. М. Егиазарян и др., ДАН, т. 181, 1105 (1968).
- <sup>3</sup> О. Н. Бабкина, Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., т. А 16, № 8 (1974).
- <sup>4</sup> A. Bentley, A. G. Svans, J. Hdl-pern, Trans. Faraday Soc., v. 47, 711 (1951).
- <sup>5</sup> Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.