

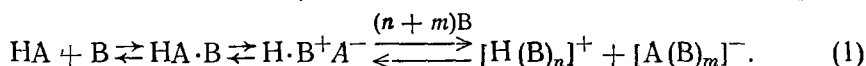
УДК 541.13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ ИОНОВ И ВКЛАДА РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМОВ ПРОВОДИМОСТИ В ПЕРЕНОС ТОКА В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ Н- ИЛИ L-КИСЛОТЫ

Ю. А. Карапетян, А. Д. Крысенко, Ю. Я. Фиалков

Радиометрический вариант метода Гитторфа [1—3] позволяет не только определить ионный состав раствора, но и обосновать механизм переноса тока в растворе. Ранее с помощью данного метода был изучен ионный состав систем, образованных рядом протонных (H_2SO_4 , H_3PO_4) и апротонных ($SbCl_3$, $SbCl_5$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, Br_2) кислот с различными органическими основаниями [4—6]. На основании полученных данных сделан общий вывод о том, что кислотно-основное взаимодействие в системах с Н- и L-кислотами характеризуется единой природой и протекает по нескольким направлениям: ион-ионное взаимодействие (сольволиз); ион-молекулярное взаимодействие (катионная либо анионная сольватация); межмолекулярное взаимодействие (комплексообразование).

Закономерности изменения электропроводности в зависимости от концентрации Н-кислот могут быть связаны с процессами кислотно-основного взаимодействия, протекающими по каждому из трех указанных направлений. Однако в любом случае вследствие того, что состав продуктов присоединения и сольволиза будет одинаковым, кислотно-основное взаимодействие можно представить схемой Н. А. Измайлова [7]:



Поскольку в системах с кислотно-основным взаимодействием в подавляющем большинстве случаев протекает быстрый обмен радиоизотопной метки между присутствующими в растворе формами, находимые экспериментально величины долей переноса элемента* будут определяться разностью подвижностей встречных потоков ионов [3]. Расчет чисел переноса ионов в этом случае проведен по методике, предложенной в работах [2, 5].

Рассмотрим более подробно экспериментальные данные по электромиграции ионов на примере системы $H_2SO_4-CH_3CON(CH_3)$ (табл. 1), в которой устанавливается равновесие согласно схеме (1) (в качестве радиоактивных меток применяли тритий, ^{14}C и ^{35}S). Исходя из указанной схемы, выражающей суммарный процесс взаимодействия, можно составить систему уравнений с учетом материального баланса переноса элементов в соответствующие приэлектродные пространства электролитической ячейки, а также с учетом условия, что сумма чисел переноса (Σt^{\pm}) равна 1:

$$\begin{cases} y = t_S^-; \end{cases} \quad (1a)$$

$$\begin{cases} nx - my = t_C^+; \end{cases} \quad (1b)$$

$$\begin{cases} x - y + z/\sqrt{3} = t_H^+; \end{cases} \quad (1в)$$

$$\begin{cases} x + y + z = 1, \end{cases} \quad (1г)$$

* Под долей переноса элемента здесь подразумевается количество грамм-атомов элемента, переносимого через раствор 1F электричества [1].

Таблица 1

Перенос ионов в системе $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

H_2SO_4 , мол. дол.	Перенос элемента				Числа переноса ионов		
	t_{S}^-	t_{C}^+	t_{H}^+	t_{H}^-	$t_{[\text{H}\cdot\text{B}]^+}$	$t_{\text{HSO}_4^-}^{\text{ион}}$	$t_{\text{HSO}_4^-}^{\text{эст}}$
0,0997	0,62	0,40	—	—	0,39	0,61	0
0,1976	0,68	0,37	0	0,35	0,35	0,65	0
0,2504	0,63	0,30	0	0,29	0,31	0,64	0,05
0,3018	0,50	0,21	—	—	0,21	0,50	0,30
0,3544	0,41	0,16	0	0	0,16	0,41	0,43
0,6705	0,19	0,08	0,31	0	0,08	0,19	0,73
0,7577	0,15	0,06	—	—	0,06	0,15	0,79
0,8052	0,14	0,05	0,38	0	0,05	0,14	0,81
0,8483	0,12	0,05	0,41	0	0,05	0,12	0,83
0,9175	0,10	0,02	0,43	0	0,02	0,10	0,88

где $x = t_{[\text{H}(\text{B})_n]^+}$; $y = t_{[\text{HSO}_4(\text{B})_m]^-}$ — числа переноса катиона и аниона по ион-миграционному механизму; $z = t_{\text{H}^+}^{\text{эст}}$ — число переноса аниона по эстафетному (ионотропному) механизму ($1/\sqrt{3}$ — поправочный коэффициент, учитывающий отношение подвижностей ионов водорода и трития в условиях эстафетной проводимости [8]); t_{H}^+ , t_{C}^+ , t_{S}^- — экспериментально полученные данные по долям переноса элементов; n и m — числа сольватации соответственно протона и аниона.

Решая эти уравнения относительно неизвестных, находим:

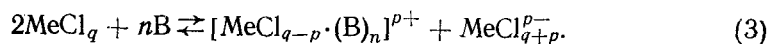
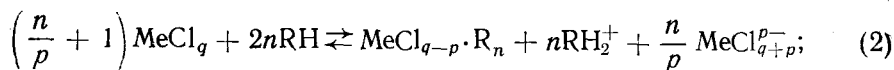
$$x = 2,36 t_{\text{H}}^+ + 3,73 t_{\text{S}}^- - 1,36; \quad z = 2,36 (1 - t_{\text{H}}^+ - 2t_{\text{S}}^-).$$

Поскольку во всем концентрационном интервале $x \approx t_{\text{C}}^+$ (см. табл. 1), то из уравнения (16) находим, что $n=1$ и $m=0$.

Аналогичными системами уравнений описываются процессы электромиграции ионов в двойных системах, содержащих H_2SO_4 и H_3PO_4 [4, 5]. Рассчитанные по описанной методике числа переноса ионов в системе $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ представлены в табл. 1. Видно, что в большей части концентрационного интервала системы (20—90 мол. %) перенос тока осуществляется по смешанному механизму проводимости.

В системах, образованных апротонными кислотами, состав ионов определяется химической природой оснований [6]: в системах с протолитическими основаниями (RH) образуются катионы RH_2^+ , в системах с апротонными основаниями (B) — комплексные катионы $[\text{MeCl}_{q-p}(\text{B})_n]^{p+}$, в то же время состав анионов одинаков — MeCl_{q-p}^{p-} . Количественно сходный характер переноса ионов наблюдается и в системах, содержащих бром [4]: ^{82}Br при пропускании тока мигрирует к аноду, а ^{14}C и тритий — к катоду.

Таким образом, электролитическая диссоциация в системах с апротонными кислотами схематически может быть представлена уравнениями [5, 6]:



Расчет чисел переноса ионов и определение соотносительного вклада ионного и галогенотропного [9] механизмов проводимости в общий перенос тока через раствор в подобных системах также можно осуществлять по уравнениям баланса переноса соответствующих элементов. Так, в системе $\text{SbCl}_3\text{—CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, в которой устанавливается равновесие согласно схеме (3):



уравнения баланса переноса элементов будут иметь вид:

$$\begin{cases} y - x = l_{\text{Sb}}^-; \\ 4y - 2x + z = l_{\text{Cl}}^-; \\ nx = l_{\text{C}}^+; \\ x + y + z = 1, \end{cases}$$

где $x = t_{[\text{SbCl}_2 \cdot (\text{B})_n]^+}$; $y = t_{[\text{SbCl}_4 \cdot (\text{B})_m]^-}$; $t_{\text{SbCl}_4}^{\text{эст}}$ — эстафетная составляющая механизма проводимости; n и m — числа сольватированных соответственно катионом и анионом молекул растворителя.

В рассмотренной системе сольватация аниона SbCl_4^- , как показано в работе [6], отсутствует и, таким образом, $m=0$. Число неизвестных в данной системе уравнений может быть уменьшено, так как z в области малых концентраций апротонной кислоты практически равно нулю. Тогда

$$x = 1 + l_{\text{Sb}}^- - 0,5 l_{\text{Cl}}^-;$$

$$y = 0,5 l_{\text{Cl}}^- - l_{\text{Sb}}^-;$$

$$n = \frac{l_{\text{C}}^+}{1 + l_{\text{Sb}}^- - 0,5 l_{\text{Cl}}^-}.$$

Расчет по данным, приведенным в табл. 2, показывает, что n близко к единице. Принимая, что n остается во всем концентрационном интервале системы неизменным, для всех остальных концентраций, где $z \neq 0$, находим

$$\begin{cases} y - x = l_{\text{Sb}}^-; \\ 4y - 2x + z = l_{\text{Cl}}^-; \\ x = l_{\text{C}}^+; \\ x + y + z = 1, \end{cases}$$

откуда

$$y = l_{\text{Sb}}^- + l_{\text{C}}^+; \quad x = l_{\text{C}}^+; \quad z = 1 - 2l_{\text{C}}^+ - l_{\text{Sb}}^-;$$

или

$$z = l_{\text{Cl}}^- - 2l_{\text{C}}^+ - 4l_{\text{Sb}}^-.$$

Рассчитанные числа переноса ионов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Перенос ионов в системе $\text{SbCl}_3\text{—CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

SbCl ₃ , мол. дол.	Перенос элемента			Числа переноса ионов		
	l_{Sb}^-	l_{Cl}^-	l_{C}^+	$t_{[\text{SbCl}_2 \cdot \text{B}]^+}$	$t_{\text{SbCl}_4^-}$	$t_{\text{Cl}^-}^{\text{эст}}$
0,0998	0,79	3,31	0,11	0,11	0,89	0
0,2133	0,70	3,10	0,14	0,14	0,84	0,02
0,3003	0,64	2,93	0,07	0,07	0,72	0,21
0,3548	0,56	2,67	0,05	0,05	0,61	0,34
0,4021	0,51	2,53	0,03	0,03	0,51	0,43
0,8026	0,09	1,27	0,02	0,02	0,11	0,87
0,8453	0,07	1,20	0,01	0,01	0,08	0,91
0,8776	0,05	1,15	0,01	0,01	0,06	0,93

Уравнения баланса для системы $\text{SbCl}_3\text{—CH}_3\text{CONHCH}_3$, составленные применительно к схеме (2), имеют вид:

$$\begin{cases} y - x = t_{\text{Sb}}^-; \\ 4y - 2x + z = t_{\text{Cl}}^-; \\ x - my + u = t_{\text{C}}^+; \\ x - my + 2u = t_{\text{H}}^+; \\ x + y + z + u = 1, \end{cases}$$

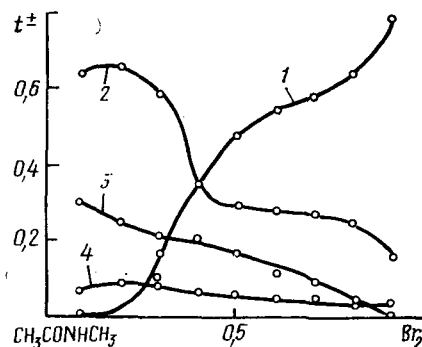
где $x = t_{[\text{SbCl}_2(\text{RH})_n]}^-$; $y = t_{[\text{SbCl}_4(\text{RH})_m]}^-$; $z = t_{\text{SbCl}_4}^{\text{эст}}^-$; $u = t_{\text{RH}_2}^+$.

Решая эту систему уравнений с использованием экспериментальных данных по долям переноса элементов (табл. 3), находим числа переноса соответствующих ионов.

Аналогичным образом могут быть рассчитаны числа переноса ионов в системах, образованных бромом. В качестве примера на рисунке приведены изотермы чисел переноса ионов в системе $\text{Br}_2\text{—CH}_3\text{CONHCH}_3$. Как показывают полученные данные, числа переноса комплексных катионов незначительны по величине ($< 0,15$).

В системах с апротонными основаниями (N,N-диметилацетамидом) перенос тока осуществляется комплексным

Числа переноса ионов в системе $\text{Br}_2\text{—CH}_3\text{CONHCH}_3$: 1— $t_{\text{Br}^-}^{\text{эст}}$; 2— $t_{\text{Br}_3}^{\text{нон}}$; 3— $t_{(\text{H}\cdot\text{Br})^+}$; 4— $t_{(\text{Br}\cdot\text{Br})^+}$.



катионом $[\text{SbCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2]^+$ либо $[\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2]^+$, в системах с протонными основаниями (например, N-метилацетамидом) в переносе тока участвуют уже два вида катионов: наряду с ионами, указанными выше, в растворах ток переносят также ионы $[\text{H}\cdot\text{CH}_3\text{CONHCH}_3]^+$, причем вклад этих ионов в перенос тока существенно выше ($t_{[\text{H}\cdot\text{CH}_3\text{CONHCH}_3]^+}$ достигает примерно 0,3). Аналогичная картина наблюдается и в других системах, образованных апротонными основаниями. Анионы SbCl_4^- и Br_3^- в зависимости от состава раствора могут переносить ток по различным механизмам: в области высоких концентраций основания перенос осуществляется вследствие обычной ионной миграции, а по мере увеличения концентрации апротонной кислоты в растворе все возрастающую роль в переносе тока начинает играть эстафетный механизм проводимости.

Таблица 3

Перенос ионов в системе $\text{SbCl}_3\text{—CH}_3\text{CONHCH}_3$

SbCl_3 , мол. дол.	Перенос элементов				Числа переноса ионов			
	t_{Sb}^-	t_{Cl}^-	t_{C}^+	t_{H}^+	$t_{[\text{SbCl}_2(\text{RH})]^+}$	$t_{[\text{RH}_2]^+}$	$t_{\text{SbCl}_4}^-$	$t_{\text{SbCl}_4}^{\text{эст}}^-$
0,1020	0,54	2,33	0,41	0,68	0,09	0,27	0,63	0
0,2020	0,39	1,87	0,42	0,71	0,11	0,29	0,52	0,06
0,3022	0,29	1,62	0,36	0,62	0,10	0,26	0,39	0,25
0,6943	0,11	1,25	0,12	0,20	0,04	0,08	0,15	0,74
0,7543	0,09	1,23	0,10	0,16	0,04	0,04	0,13	0,78
0,8538	0,07	1,16	0,02	0,05	0	0,02	0,07	0,91

Таким образом, разработанная методика анализа данных по электромиграции ионов в концентрированных растворах ионогенов позволяет осуществлять деление суммарных чисел переноса на ионмиграционную и ионотропную составляющие, а также определять вклад каждого из механизмов проводимости в общий перенос тока через раствор.

1. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы.— Киев: Техніка, 1969.—220 с.
2. Карапетян Ю. А., Крысенко А. Д. Оценка вклада протонной проводимости в перенос тока в некоторых индивидуальных Н-кислотах.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 10, с. 1106—1108.
3. Айзенберг М. А., Стаднийчук П. М. Взаимодействие противоположно направленных потоков при электромиграции ионов.— Теорет. и эксперим. химия, 1974, 10, № 6, с. 774—780.
4. Механизм электролитической диссоциации в двойных системах, образованных некоторыми минеральными кислотами с амидами уксусной кислоты/В. П. Басов, Ю. А. Карапетян, А. Д. Крысенко, Ю. Я. Фиалков.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 6, с. 581—584.
5. Механизмы кислотно-основного взаимодействия, электролитической диссоциации и переноса тока в двойных системах апротонные кислоты — органические основания/В. П. Басов, Ю. А. Карапетян, А. Д. Крысенко и др.— Журн. орган. химии, 1975, 45, № 7, с. 1432—1436.
6. Карапетян Ю. А., Крысенко А. Д., Фиалков Ю. Я. Исследование ионного состава растворов апротонных кислот.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 11, с. 1210—1213.
7. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов.— М.: Химия, 1966.—575 с.
8. Современные аспекты электрохимии/Под ред. Дж. Бокриса, Б. Конуэя.— М.: Мир, 1966.—509 с.
9. Об эстафетном механизме переноса тока в двойных системах, образованных треххлористой сурьмой/В. П. Басов, Ю. А. Карапетян, А. Д. Крысенко и др.— Докл. АН СССР, 1973, 211, № 4, с. 851—852.

Киев, политехн. ин-т

Поступила 25.06.84

УДК 541.135.3

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В. И. Тараненко, В. И. Шаповал, Н. Н. Ускова

В связи с необходимостью выбора оптимальных технологических параметров процесса электролиза титана из расплавленных электролитов, в том числе и напряжений на анодах, плотности тока, формы и материала анода, исследована анодная поляризация электродов из углеграфитовых материалов в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах, содержащих фтортитанат калия. Возможность взаимодействия углеграфитового анода с фтор-ионом установлена при электролизе фтортитанатных [1] и фторцирконатных [2] расплавов. В последнее время в ряде работ [3—5] отмечается, что при электролизе хлоридно-фторидных расплавов анодные газы состоят из смеси хлора и фреонов различного состава. При анодной поляризации стеклоуглерода во фторидных расплавах на его поверхности образуются фторуглеродные соединения (C_xF_y), а состав анодных газов определяется в основном CF_4 [6]. Хлоруглероды (C_xCl_y) являются продуктом промежуточной реакции при анодной поляризации углеграфитовых материалов в хлоридных расплавах [7—9]. В хлоридно-фторидных расплавах на графитовых анодах образуются и фторуглероды, и смешанные фторхлоруглероды [10—11].

Нами исследовано влияние содержания фтористого натрия, фтортитаната калия, соотношения $[F^-]:[TiF_6^{2-}]$ на анодный процесс и состав анодных газов при электролизе в хлоридных расплавах. Фоном для исследования анодной поляризации на углеграфитовых электродах служил эквимольный расплав $KCl-NaCl$ при 700° . В качестве основной методики исследования использованы вольтамперометрия и потенциостатический электролиз. Применяли трехэлектродную ячейку. Катодом