

УДК 544.6.018.47-039.6

Н. Б. Березин, Т. Н. Березина, Ж. В. Межевич

НОСИТЕЛИ ЗАРЯДОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА (III).

СИСТЕМА ХРОМ (III) - ВОДА

Ключевые слова: Электролиты на основе соединений хрома (III), метод ядерной магнитной релаксации протонов, комплексообразование, система хром(III) – вода.

Методом ядерной магнитной релаксации протонов исследовано образование гидроксокомплексов в электролитах на основе соединений хрома (III).

Keywords: Electrolits on the basis of compounds of chrome (III), a method of a nuclear magnetic relaxation of protons, a complex formation, system chrome (III) – water.

The method of a nuclear magnetic relaxation of protons investigated formation of gidroksokompleks in electrolits on the basis of compounds of chrome (III).

Знание носителей зарядов в электрохимической системе необходимо не только для выяснения механизма транспорта реагента, но и целенаправленного управления протекающих в ней реакций.

Хромирование является одним из распространенных процессов в гальванотехнике. Хромовые покрытия придают изделиям твердость, износостойкость, жаростойкость и другие ценные функциональные свойства. Блестящие хромовые покрытия обладают высокой светоотражающей, а черные – светопоглощающей способностью. Важной областью применения хромовых покрытий является защита от коррозии.

На практике для электроосаждения хрома используют электролиты, содержащие хромовые кислоты с небольшим количеством серной кислоты и некоторых других добавок.

Несмотря на многолетний опыт процессов хромирования, они имеют серьезные недостатки, среди которых в первую очередь следует отметить низкий выход хрома по току и токсичность соединений хрома (VI). Соединения хрома (VI) оказывают на организм человека общетоксическое, раздражающее, аллергенное, канцерогенное и мутагенное действие. Для снижения экологической опасности процессов хромирования весьма актуальным является замена соединений хрома (VI) на хром (III).

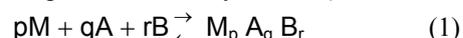
Интерес исследователей, проявляемый к использованию солей хрома (III) в гальванотехнике, обусловлен большей экономичностью процесса и меньшей вредностью такого производства по сравнению с соединениями хрома (VI) [1]. Однако, осуществление процесса электроосаждения хрома из растворов соединений хрома (III) связано с рядом трудностей, обусловленных как сложностью химической природы образующихся комплексов, так и многообразием реакций на электродах [1].

Экспериментальная часть

Исходные данные для установления состава образующихся комплексов в электролитах получали

pH - метрическим титрованием [2] и методом ядерной магнитной релаксации протонов [3] (измерения проводили на кафедре неорганической химии Казанского федерального университета под руководством д.х.н. В.В. Чевелы, за что ему огромная благодарность). Подробная информация по изучению реакций комплексообразования, технике и методике измерений магнитно-релаксационным методом дана в книге А.А. Попеля [4].

Представляя процесс комплексообразования металла М с лигандами А и В в виде (здесь и далее электрические заряды частиц опускаются)



выражение для скорости релаксации будет определяться соотношением

$$\frac{1}{T_{1(2)}} = \sum_{i=1}^p \sum_{j=0}^q \sum_{k=0}^r K_{э1(2)} \beta_{pqr} [M]^p [A]^q [B]^r \quad (2)$$

где $1/T_{1(2)}$ - скорость релаксации; $K_{э1(2)}$ - коэффициент релаксационной эффективности комплекса $M_p A_q B_r$; β_{pqr} - константа устойчивости комплекса $M_p A_q B_r$; $[M], [A], [B]$ - равновесные концентрации ионов металла и лигандов в растворе, соответственно.

Времена релаксации определяли на импульсном когерентном ЯМР - спектрометре [4] (точность измерений составляет 3 %).

Обработку экспериментальных данных, основанную на использовании уравнения (2), наряду с уравнением материального баланса, проводили посредством минимизации целевой функции F [5]:

$$F = \sum_{i=1}^N \left(x_{эксп,i} - x_{расч,i} \right)^2 \frac{1}{\sigma^2 x_{эксп,i}^2} \quad (3)$$

где $x_{эксп,i}$ и $x_{расч,i}$ - экспериментально измеренное и рассчитанное значение $1/T_{1(2)}$, соответственно; i и N - порядковый номер и количество экспериментов; σ - относительная погрешность измерений.

Минимизацию функции F проводили по программе SPESSP [3,6]. Достоверность полученных данных оценивали по критерию Фишера, исходя из величин σ и полученного значения F_{\min} [5].

Результаты и их обсуждение

Как известно, гидролиз солей хрома (III) протекает довольно сложно, и в зависимости от концентрации хрома (III), pH растворов образуются комплексы с различным числом в них атомов комплексообразователя [7].

На рис. 1 представлены зависимости релаксационной эффективности $K_{Э1}$ от pH при различных концентрациях хрома (III).

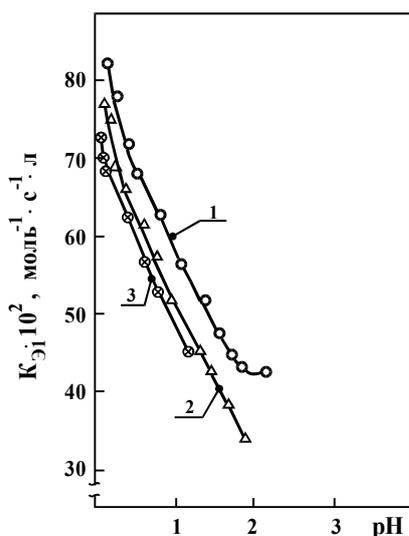


Рис. 1 - Зависимость $K_{Э1}$ - pH в системе хром(III) - вода. Концентрация хрома(III) (моль/л): 1 - 0,0013; 2 - 0,005; 3 - 0,05

Во всём исследованном диапазоне pH $K_{Э1}$ зависит от концентрации хрома (III), что указывает на образование полиядерных форм комплексных соединений. Однако при математической обработке релаксационных кривых оказалось, что данными работы [7] (константы устойчивости и стехиометрия комплексов) невозможно описать зависимость « $K_{Э1}$ - pH». С целью определения термодинамических и релаксационных характеристик гидроксокомплексов хрома (III) проводили математическое моделирование зависимостей « $K_{Э1}$ - pH» (программа SPESSP). При этом полагали, согласно [7], что в области pH = 0 ÷ 0,5 существуют формы $[Cr_2(OH)]^{5+}$ и $[Cr_2(OH)_2]^{4+}$ (здесь и далее молекулы воды во внутренней сфере не указываются). Результаты моделирования приведены в таблице.

$K_{Э1}$ акваиона хрома (III) равен 8500 л/моль·с. Значения $\lg \beta$ и $K_{Э1}$ в таблице 1 описывают релаксационные кривые в диапазоне $C_{Cr(III)} = 0,0013 \div 0,05$ моль/л и pH = 0 ÷ 2. Используя данные $\lg \beta$ из таблицы, мы построили диаграммы распределения гидроксокомплексов хрома (III) в зависимости от pH (рис. 2).

Таблица 1 - Константы устойчивости и коэффициенты релаксационной эффективности ($K_{Э1}$) гидроксокомплексов хрома (III)

Стехиометрические соотношения		$\lg \beta$	$K_{Э1}$ (л/моль·с)	Комплекс
Cr (III)	H ⁺			
2	1	$1,86 \pm 0,11$	5877	$[Cr_2(OH)]^{5+}$
2	2	$1,25 \pm 0,16$	4066	$[Cr_2(OH)_2]^{4+}$
4	5	$3,48 \pm 0,18$	3216	$[Cr_4(OH)_5]^{7+}$

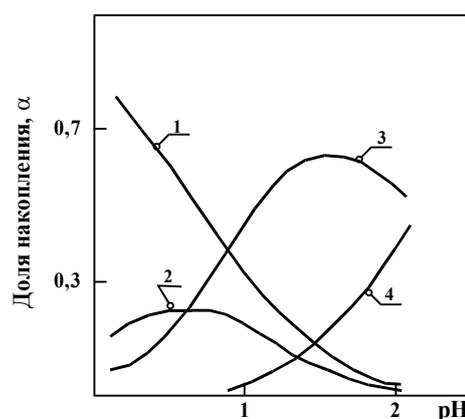


Рис. 2 - Диаграмма распределения (α - pH) гидроксокомплексов хрома(III) в растворе 0,0013 моль/л Cr(III): 1 - $[Cr_{aq}]^{3+}$; 2 - $[Cr_2(OH)]^{5+}$; 3 - $[Cr_2(OH)_2]^{4+}$; 4 - $[Cr_4(OH)_5]^{7+}$

Результаты проведённого исследования показали, что термодинамическая устойчивость аква- и гидроксокомплексов хрома (III) невелика, а, следовательно, и их реакционная способность может быть достаточно высокой. Наличие высокого положительного заряда должно также способствовать вхождению таких комплексов в зону электрохимической реакции - ДЭС и их восстановлению. Однако, на практике, такие комплексы электрохимически малоактивны [8]. Большую роль здесь играет, видимо, образование полиядерных форм комплексов хрома (III), реакционная способность которых, помимо химических, должна иметь и стерические ограничения.

Литература

- С.А. Максименко, О.А. Бакакина, Гальванотехника и обработка поверхности, 1, 3-4, 47-50 (1992)
- Ф. Россотти, К. Россотти, Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. Мир, Москва, 1965. 522 с.
- Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятков, Полиядерные комплексы в растворах. Изд-во Казанского ун-та, Казань, 1989. 288 с.

4. А.А. Попель, Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. Химия, Москва, 1978. 224 с.
5. Э.С. Щербакова, И.П. Гольдштейн, Е.Н. Гурьянов, К.А. Кошечков, Изв. АН СССР. Сер.химия, 6, 1262-1271 (1975)
6. Ю.И. Сальников, В.В. Устьяк, Журнал неорганической химии, **28**, 1, 148-150 (1983)
7. L. Qinhiu, S. Mengchang, Y. Ding, R. Jianguo, D. Anbang Jungo resue. Sci. sin. **29**, 8, 785 - 794 (1986)
8. Н.Б.Березин, О.И.Ахмеров, Вестник Казан. технолог. ун-та, **2**, 56-62, (2001)

© **Н. Б. Березин** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, berezin@kstu.ru;
Т. Н. Березина – магистрант КНИТУ; **Ж. В. Межевич** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ.