

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 рН - 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) $pM + qA + rB \rightleftharpoons Mp Aq Br$ (1) выражение для скорости релаксации будет определяться соотношением (2) где $1/T_1(2)$ - скорость релаксации; k - коэффициент релаксационной эффективности комплекса $Mp Aq Br$; K - константа устойчивости комплекса $Mp Aq Br$; $[M]$, $[A]$, $[B]$ - 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

$F [5]: (3)$ где $\text{хэсп}, i$ и $\text{храсч}, i$ - экспериментально измеренное и рассчитанное значение $1/T_1(2)$, соответственно; i и N порядковый номер и количество экспериментов; s относительная погрешность измерений. Минимизацию функции F проводили по программе CPESSP [3,6]. Достоверность полученных данных оценивали по критерию Фишера, исходя из величин s 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 $KЭ1$ от pH при различных концентрациях хрома (III). Рис. 1 - Зависимость $KЭ1$ - 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 $KЭ1$ 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 « $KЭ1$ - pH». С целью определения термодинамических и релаксационных характеристик гидроксокомплексов хрома (III) проводили математическое моделирование зависимостей « $KЭ1$ - pH» (программа CPESSP). При этом полагали, согласно [7], что в области $pH = 0 \dots 0,5$ 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. $KЭ1$ акваиона хрома (III) равен 8500 л/моль·с. Значения Igb и $KЭ1$ в таблице 1 описывают релаксационные кривые в диапазоне $CCr(III) = 0,0013 \dots 0,05$ моль/л и $pH = 0 \dots 2$. Используя данные Igb из таблицы, мы построили диаграммы распределения гидроксокомплексов хрома (III) в зависимости от pH (рис. 2).

Таблица 1 - Константы устойчивости и коэффициенты релаксационной эффективности ($KЭ1$) гидроксокомплексов хрома (III)

Стехиометрические соотношения Igb	$KЭ1$ (л/моль·с)	Комплекс Cr (III)
1	$1,86 \pm 0,11$	$5877 [Cr_2(OH)]^{5+}$
2	$1,25 \pm 0,16$	$4066 [Cr_2(OH)_2]^{4+}$
4	$5,348 \pm 0,18$	$3216 [Cr_4(OH)_5]^{7+}$

Рис. 2 - Диаграмма распределения (α - pH) гидроксокомплексов хрома(III) в растворе 0,0013 моль/л Cr(III): 1 - $[Cr(aq)]^{3+}$; 2 - $[Cr_2OH]^{5+}$; 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.