

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА (III)

Ключевые слова: комплексы хрома (III), электрохимическое восстановление.

Представлен анализ экспериментальных данных по электрохимическому поведению системы хром (III)-вода.

Keywords: complexes of chromium (III), electrochemical recovery.

Provides the analysis of the experimental data on the electrochemical behavior of the system chrome (III) - water.

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).

Результаты и их обсуждение

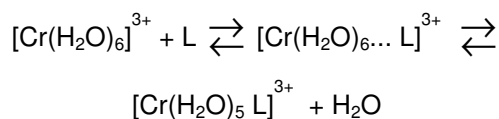
Интерес исследователей, проявляемый к использованию солей хрома (III) в гальванотехнике, обусловлен большей экономичностью процесса и меньшей вредностью такого производства по сравнению с соединениями хрома (VI) [1]. Однако, осуществление процесса электроосаждения хрома из растворов соединений хрома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

Химия комплексов хрома (III) достаточно подробно изложена в литературе [2-4]. Однако, учитывая сложность электрохимического процесса целесообразно, на наш взгляд, рассмотреть некоторые химические аспекты данной проблемы.

Хром (III) образует в основном октаэдрические комплексы с координационным числом шесть. Комплексы хрома (III) инертны. По данным [5] обмен лигандов в них происходит медленно ($t_{1/2} \sim 3,5 \cdot 10^5$ с). Это связано, по-видимому, с тем, что у хрома (III) три электрона находятся на t_{2g} уровне, который стабильнее, чем e_g .

Для получения гальванических покрытий используют растворы хлоридов и сульфатов хрома

(III). В водных растворах указанные соединения образуют комплексы. В зависимости от условий (температура, концентрация, pH) состав комплексов меняется, что сопровождается изменением их окраски от фиолетовой до зелёной [6,7]. Фиолетовый цвет электролитов обусловлен присутствием в них комплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, зелёный - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$ [6,8,9]. Состав комплекса в значительной степени определяет его электрохимическое поведение. Зелёные и фиолетовые модификации комплексных соединений хрома (III) могут переходить одна в другую, как при “старении” электролитов, так и в случае электролиза растворов на их основе. Процесс замещения молекул воды на другие лиганды в аквакомплексе может быть представлен следующей схемой:



Реакция замещения оказывает лабилизирующее влияние на оставшиеся в комплексе молекулы воды и дальнейший процесс их замены происходит относительно быстро.

По мнению авторов работы [9], тёмно-зелёная форма комплекса при электролизе переходит в фиолетовую вследствие накопления в растворе соединений хрома (II).

При определённых условиях в растворах солей хрома (III) происходит образование многоядерных комплексов за счёт гидроксильных, кислородных, аминных, тиоцианатных, карбоксильных и других мостиков [2, 10].

Анализируя химию комплексных соединений хрома (III), [2, 4, 10-12], можно отметить, что при изучении электрохимического поведения указанных соединений необходимо учитывать реакции замещения лигандов, гидролиза, а так же возможные окислительно-восстановительные процессы, изменяющие электронное состояние хрома (III) в соответствующих его соединениях.

В качестве одного из эффективных координационно-активных соединений, применяемых при электрохимическом восстановлении комплексов хрома (III) используется глицин [13, 14]. По вопросу механизма

восстановления хрома (III) до хрома (0) в литературе существуют различные мнения.

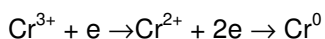
А.Т. Ваграмян и другие [15] показали, что кинетика и механизм процесса восстановления хрома (III) существенно зависят от pH раствора и модификации разряжающегося комплекса. В частности, отмечено, что в области pH 1,8 - 2,3 скорость восстановления комплексов хрома (III) зелёной модификации до хрома (0) выше, чем скорость реакции стадийного переноса электронов. В растворах фиолетовой модификации наблюдается обратная зависимость.

По данным работы [16], кинетика и механизм процесса восстановления хрома (III) зависит от анионного состава растворов.

Значительное число работ в рассматриваемой области выполнено А.И. Фаличевой с сотрудниками [17-19]. Установлено [18], что основным фактором, определяющим скорость процесса восстановления хрома (III), является электронное строение комплексов, участвующих в электродном процессе.

Существенное влияние на состояние комплексов хрома (III) в растворе и их электрохимическое поведение оказывают соединения хрома (II) [2, 6, 17, 20]. Нельзя исключить, что соединения хрома (II) при электролизе могут образовываться вследствие восстановления комплексов хрома (III) атомарным водородом на катоде [6], а также в результате растворения электролитических осадков хрома в кислых электролитах [2].

Детальное изучение кинетики и механизма восстановления комплексов хрома (III) проведено литовскими исследователями [13, 21-23] методом вращающегося амальгамированного дискового электрода. В растворах комплексов хрома (III) фиолетовой модификации показано, что поляризационные кривые имеют две волны [21]. Потенциалы первой полуволны -0,78 В, второй - (-1,17) В. На основании анализа поляризационных кривых, полученных в растворах с различной концентрацией хрома (III), высказано мнение, что электровосстановление хрома (III) до хрома (0) происходит по схеме:



При потенциале второй волны, кроме электрохимического восстановления соединений хрома происходит и реакция разряда доноров протонов. Установлено также, что катодная поляризация имеет, в основном, диффузионную природу.

Аналогичное работе [21] исследование, проведённое в растворах комплексов хрома (III) зелёной модификации авторами [22] показало, что поляризационные кривые имеют две волны при потенциалах: -0,9 и -1,1 В. Отмечено, что в растворах комплексов хрома (III) зелёной модификации их восстановление до хрома (0) происходит легче, чем в случае фиолетовой модификации.

На стадийность процесса разряда комплексов хрома (III), указывают и данные работы [23], проведённые на хромовом электроде.

Фундаментальные исследования кинетики электрохимического восстановления хрома (III) представлены в работах Г.М. Флорианович [24] и Ю.М. Полукарова [20] с соавторами.

Исследование авторов [13, 25] позволили выяснить влияние природы некоторых лигандов на электрохимическое поведение комплексов хрома (III). В частности, показано, что глицинат - [13], хлорид- и некоторые другие галогенид-ионы [25] способствуют процессу восстановления комплексов и выделению металлического хрома.

Таким образом, анализируя рассмотренные работы, можно сделать вывод, что большинство исследователей придерживается мнения о том, что процесс восстановления комплексов хрома (III) происходит стадийно, а кинетика и механизм процесса во многом зависят от состава разряжающихся комплексов.

Однако, следует заметить, что в цитируемой литературе по электрохимии комплексов хрома (III) и работах, связанных с получением гальванических покрытий из таких растворов, хотя и рассматриваются различные модификации комплексов, их состав, как правило, авторами не устанавливается. Известно, что зелёной, также, как и фиолетовой модификации комплексов могут соответствовать соединения различного состава, а следовательно, и реакционной способности. Поэтому, целесообразность таких исследований, по установлению состава комплексных соединений, представляется актуальной. Такие исследования нами проведены и представлены в работах [26,27].

Отсутствуют данные о влиянии импульсного тока на кинетику и механизм процессов восстановления комплексов хрома (III). На необходимость получения такой информации о процессе могут свидетельствовать данные работы [28], в которой отмечается положительное влияние импульсного тока на качество хромовых покрытий.

Таким образом, анализ литературных данных и результаты собственных исследований показывают, что положительное решение технологических проблем связанных с восстановлением хрома (III) и получением соответствующих гальванических покрытий с нужными свойствами возможно не только на основе учета режимов электролиза, форм тока, но роли процессов объёмного и поверхностного комплексообразования.

Литература

1. Максименко С.А., Бакакина О.А. Электроосаждение хромовых покрытий из электролитов на основе солей трехвалентного хрома и муравьиной кислоты // Гальванотехника и обработка поверхности. - 1992. - Т.1, № 3-4. - С. 47-50.
2. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия: Химия переходных элементов. - М.: Мир. - 1969. - Т. 3. - 592 с.
3. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. - М.: Наука, 1979. - 219 с.

4. Кендлин Д., Тейлор Л., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. - М.: Мир, 1970. - 392 с.
5. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. Пер. с англ. / Под ред. К.В.Астахова. Изд. 3-е, испр. и доп. - М.: Химия. - 1976. - 568 с.
6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия : Учеб. для химико - технолог. вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высшая школа. - 1988. - 640с.
7. Кладницкая К.Б., Заяц А.И., Кублановский В.С. Состояние ионов хрома в сернокислых электролитах // Журнал физической химии. - 1974. - Т. 48, № 12. - С. 3034 - 3035.
8. Кладницкая К.Б., Заяц А.И., Зосимович Д.П. Спектрофотометрическое исследование ионов трехвалентного хрома в сернокислых растворах // Украинский химический журнал. - 1972. - Т.38, № 4. -С. 308-314.
9. Нечаева Н.Е., Зосимович Д.П., Зорич Н.Ф. Состояние ионов хрома при электролизе хлорного хрома // Украинский химический журнал. - 1971. - Т.37, № 7. -С. 716-719.
10. Tracy Hall, Eyring H. The stability of chromium salts in aqueous solutions // Journal of the american chemical society. - 1950. - V.72, № 2. - P. 782-790.
11. Hamm R.E., Johnson P. Complex ions Cr (III). VIII. Mechanism reactions of organic acid anions with chromium (III) // Journal of the american chemical society. - 1958. - V.80, № 17. - P. 4469-4475.
12. Taube H., King E.A. The bridged activated complex for the electron exchange of chromium (II) and monochromium (III) ion // Journal of the american chemical society. - 1954. - V.76, № 15. - P. 4053-4054.
13. Юодис К.К., Скоминас В.Ю., Матулис Ю.Ю. Исследование электрохимических реакций в сульфатных растворах Cr (III) методом ВДЭ с кольцом. 3. Влияние некоторых лигандов на процесс электровосстановления Cr (III) // Труды АН Лит.ССР. - 1978. - Серия Б, Т. 4 (107). - С. 37 - 46.
14. Кудрявцев Н.Т., Потапов И.И., Сорокина Н.Г. Исследование электролитического осаждения хрома из растворов его трехвалентных соединений // Защита металлов. - 1965. - Т.1, № 3. -С. 304-307.
15. Ваграмян А.Т., Томашова И.Н., Савченко Г.Ф. Электроосаждение хрома из комплексов фиолетовой и зеленой модификаций // Защита металлов. - 1968. - Т.4, № 2. -С. 140-141.
16. Нечаева Н.Е. Влияние аниона SO_4^{2-} на катодный процесс при электролизе хлорида хрома // Украинский химический журнал. - 1976. - Т.42, № 1. -С. 25-29.
17. Фаличева А.И., Никитин В.Д., Савинова Н.В. Исследование условий гальванического хромирования из сернокислых электролитов // Журнал прикладной химии. - 1963. - Т.36, № 7. -С. 1511-1514.
18. Бурдыкина Р.И., Фаличева А.И. Электровосстановление хрома из соединений хрома (III) и хрома (VI) // IX Всесоюзная научно-техническая конф. по электрохимич. технолог. "Гальванотехника-87". Тез. докл. Казань. 1987. -С. 162-163.
19. Фаличева А.И., Бурдыкина Р.И. Электровосстановление Cr (III) из перхлоратного электролита в присутствии аминокислот // VIII Всесоюзная научно-техническая конф. по электрохимич. технолог. Тез. докл. Казань. 1977. -С. 32-33.
20. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. Электроосаждение и свойства осадков хрома из концентрированных сернокислых растворов Cr (III) // Защита металлов. - 1998. - Т. 34, № 2. - С. 117-122.
21. Йодялене Н.В., Скоминас В.Ю., Матулис Ю.Ю. О механизме процессов, происходящих при электровосстановлении хрома (III). 1. Исследование электровосстановления Cr^{3+} в растворе хромаммониевых квасцов фиолетовой модификации методом ВДЭ с кольцом // Труды АН Литов. ССР. - 1970. - Серия Б., Т.4 (63). -С. 77-88.
22. Йодялене Н.В., Скоминас В.Ю., Матулис Ю.Ю. О механизме процессов, происходящих при электровосстановлении Cr^{3+} . 2. Исследование электровосстановления Cr^{3+} в сульфатных растворах зеленой модификации методом ВДЭ с кольцом // Труды АН Литов. ССР. - 1970. - Серия Б., Т.4 (63). -С. 89-98.
23. Юодис К.К., Скоминас В.Ю., Йодялене Н.В., Матулис Ю.Ю. Исследование электрохимических реакций в сульфатных растворах Cr^{3+} методом ВДЭ с кольцом. (1. Предварительное изучение поведения хромового электрода в разбавленных растворах Cr^{3+}) // Труды АН Литов. ССР. - 1978. - Серия Б., Т.4(107). -С. 21-27.
24. Ларченко Е.А., Флорианович Г.М., Филатова Н.Г., Литвиненко В.А., Парамонов В.А., Колотыркин И.Я. Исследования возможности замены электролитов Cr (VI) на растворы Cr (III) при получении хромированной лакированной жести // Защита металлов. - 1991. - Т. 27, № 3. - С. 453-458.
25. Скоминас В.Ю., Раджюнене Б.С. Влияние анионов и лигандов на электроосаждение хрома из его трехвалентных соединений. 1. Галогены в сульфатном электролите // Труды АН Литов. ССР. - 1986. - Серия Б, Т.2(153). -С.10-18.
26. Березин Н.Б., Березина Т.Н., Межевич Ж.В. Носители зарядов в электролитах на основе соединений хрома (III). Система хром (III) – вода//Вестник Казанского технологического университета.- 2012.- Т.15, № 19.- С. 53-55.
27. Березин Н.Б., Березина Т.Н., Шарифуллина А.У., Чевела В.В. Носители зарядов в электролитах на основе соединений хрома (III). Система хром (III) – глицин - вода //Вестник Казанского технологического университета.- 2012.- Т.15, № 19.- С.59-61.
28. Елинек Т.В. Успехи в гальванотехнике. Обзор мировой литературы за 1993/94 г. // Гальванотехника и обработка поверхности. - 1994. - Т.3, № 5-6. - С. 5 - 28.

© Н. Б. Березин – д-р хим. наук, проф. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, berezin@kstu.ru; Т. Н. Березина – асп. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ; Ж. В. Межевич – канд. хим. наук, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ; Р. Н. Войцеховская – канд. хим. наук., зам. ген. дир. ООО НПФ «Мединструмент», г. Казань.