

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 ($t_{1/2} \sim 3,5 \times 10^5 \text{ с}$). Это связано, по-видимому, с тем, что у хрома (III) три электрона находятся на t_{2g} уровне, который стабильнее, чем eg. 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 зеленой [6,7]. Фиолетовый цвет электролитов обусловлен присутствием в них комплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, зеленый - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$ [6,8,9]. Состав комплекса в значительной степени определяет его электрохимическое поведение. Зеленые 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: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}]^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ 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 полу волны -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: $\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cr}^0$ 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 зависит 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 объемного и поверхностного комплексообразования.