

**ИЗУЧЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА НА РЯДЕ ФОНОВ**

Т. Ф. РЯШЕНЦЕВА, А. А. КАПЛИН

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

Одной из основных стадий метода амальгамной полярографии с накоплением (АПН) является стадия концентрирования металла в амальгаме. Поэтому значительную роль для процесса количественного концентрирования металла представляет выбор условий предварительного электролиза, в частности потенциала электролиза.

За потенциал накопления принимается потенциал предельного тока восстановления ионов металла, присутствующих в растворе, до нулевой валентности. Поэтому для выяснения возможности определения хрома методом АПН необходимо было предварительно изучить условия катодного восстановления Cr^{+3} до нулевой валентности на ртутном электроде.

В литературе имеются некоторые данные по электрохимическому восстановлению трехвалентного хрома на ртутном капающем электроде. Восстановление Cr^{+3} протекает ступенчато. Первая ступень соответствует разряду Cr^{+3} до Cr^{+2} , а вторая — восстановлению Cr^{+2} до металла [1, 2]. Рядом авторов изучено восстановление Cr^{+3} на фонах K_2SO_4 и KCl [3—7]. На данных фонах Cr^{+3} восстанавливается в виде комплексных ионов, причем на потенциал полуволны оказывает влияние концентрация фона. Аналогичный характер имеют поляризационные кривые для Cr^{+3} на фоне KCNS [8]. С целью выяснения области потенциалов перехода Cr^{+3} до нулевой валентности нами проведены исследования катодного восстановления Cr^{+3} на вышеуказанных фонах, а также на фоне NH_4F , который является одним из наиболее широкоприменяемых фонов в методе АПН. Поляризованные кривые снимались при помощи чешского полярографа *LP-60*. В работе использовалась *U*-образная ячейка, которая является приложением к данному прибору. Ртутный капающий электрод, используемый в качестве индикаторного, имел следующие характеристики: масса вытекающей в 1 сек ртути на фоне 0,1 М KCNS — 3,07 мг/сек; на фоне 0,5 М K_2SO_4 — 3,63 мг/сек; на фоне 0,1 М NH_4F — 3,68 мг/сек; период капания при высоте столба ртути 57 см в указанных фонах изменялся в пределах от 1,2 до 2,5 сек в зависимости от накладываемого напряжения (рабочая область потенциалов). Электродом сравнения служила большая поверхность ртути на дне ячейки («донная ртуть»). Контакт «донной ртути» с подводными проводами прибора осуществлялся при помощи платиновой проволочки. Через анализируемый раствор перед снятием полярограммы пропускался в течение 5—10 мин

азот для удаления следов растворенного кислорода. Посуда, применяемая в работе, отмывалась путем кипячения в разбавленной азотной кислоте. Ртуть, используемая для ртутного капающего электрода и для электрода сравнения, очищалась по методу, описанному в [9]. В работе использовались реактивы марки «хч» и «осч» и вода, перегнанная в пирексовом аппарате с KMnO_4 после предварительной очистки на польском редистилляторе *Re-5*.

В работе изучено восстановление $\text{Cr}(\text{III})$ на фонах $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, 1 M KCl (свежеприготовленном), KCNS (разных концентраций) и $0,1 \text{ M NH}_4\text{F}$. На всех указанных фонах наблюдаются две полярографические волны, что хорошо согласуется с литературными данными. Вторая волна разряда Cr^{+3} в ряде случаев осложнена максимумом, а на фоне 1 M KCl значительно превосходит высоту первой волны. Потенциал полуволны для 2-й волны при больших концентрациях Cr^{+3} сливается с волной разряда водорода, что затрудняет расчет полярографических характеристик хрома. Значения потенциалов полуволны для восстановления Cr^{+3} на изученных нами фонах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значение потенциалов полуволн и рассчитанных констант диффузионного тока уравнения Ильковича и коэффициентов переноса α для процесса восстановления $\text{Cr}(\text{III})$ на ртутном капающем электроде

Фон	Концентрация Cr^{+3} , г/мл	$\varphi_{1/2}$ первой волны, в	$\varphi_{1/2}$ второй волны, в	K_g первой волны	K_g второй волны	α первой волны	α второй волны
0,1 M KCNS	$2,4 \cdot 10^{-5}$	-0,82	-1,42	1,83	3,50	0,468	0,510
	$1,2 \cdot 10^{-5}$	-0,82	-1,42	1,73	3,47	0,406	0,377
	$2,0 \cdot 10^{-5}$	-0,80	-1,40	1,14	4,87	0,435	—
0,1 M NH_4F	$3,1 \cdot 10^{-5}$	-1,27	-1,73	0,88	2,89	0,369	0,394
	$4,8 \cdot 10^{-5}$	-1,25	-1,73	0,95	2,94	0,410	0,354
	$6,5 \cdot 10^{-5}$	-1,23	-1,71	0,95	2,89	0,344	0,413
0,5 M K_2SO_4	$2,1 \cdot 10^{-5}$	-1,40	-1,89	1,65	4,38	0,325	0,273
	$3,0 \cdot 10^{-5}$	-1,40	-1,87	1,83	3,94	0,319	—
	$1,3 \cdot 10^{-5}$	-1,40	-1,90	1,99	2,86	—	—

При изучении влияния концентрации фона в случае восстановления Cr^{+3} на фоне KCNS установлено, что с увеличением концентрации CNS^- ионов первая волна восстановления Cr^{+3} становится более пологой, что говорит об изменении обратимости процесса. Одновременно наблюдается сдвиг потенциала разряда $\text{Cr}^{+2} \rightarrow \text{Cr}^0$ в отрицательную область и при концентрации KCNS , большей 1 M , вторая волна сливается с волной разряда водорода. Это может быть объяснено изменением состава разряжающегося на электроде роданидного комплекса хрома. Одним из критериев обратимости процесса является наклон полярографической кривой в координатах $\lg \frac{I}{I_g - I}$, φ .

Изучение данной зависимости для восстановления Cr^{+3} на указанных фонах позволило сделать вывод о необратимости процесса как для первой, так и для второй волны. С использованием выражения

для потенциала необратимой катодной волны и анализа зависимостей $\lg \frac{I}{I_g - I}$, φ рассчитаны коэффициенты переноса α для процесса восстановления Cr^{+3} на данных фонах. Рассчитанные значения коэффициентов переноса приведены в табл. 1.

Проверка диффузионного характера предельного тока первой и второй волны проводилась по зависимости предельного тока от высоты столба ртути, которая была линейной. Поэтому для изученных процессов применимо уравнение Ильковича для диффузионного тока:

$$I_d = 605 nD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C,$$

где I_d — диффузионный ток, *мкА*;

D — коэффициент диффузии ионов металла в растворе, *см²/сек*;

m — масса вытекающей в 1 сек ртути, *мг/сек*;

τ — период капания, *сек*;

C — концентрация ионов в растворе, *ммоль/л*.

Нами рассчитаны константы диффузионного тока, $K_g = 605 nD^{1/2}$, для процесса восстановления хрома (111) на ряде фонов. Данные приведены в табл. 1. Из сравнения приведенных констант видно, что в большинстве случаев величина диффузионной константы для первой волны приблизительно в два раза меньше, чем для 2-й волны. Это подтверждает предположение о том, что первая волна соответствует переходу $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+2}$; при более отрицательном потенциале протекает процесс с участием двух электронов.

Проведенные исследования показали, что восстановление Cr^{+3} до нулевой валентности происходит при отрицательных потенциалах, близких к потенциалу разряда водорода. Отсюда следует, что стадию предварительного концентрирования хрома в амальгаме необходимо проводить при потенциалах, равных — 1,65 в; — 1,95 в и — 2,0 в (отн. донн. ртути) для фонов 0,1 М КСНС, 0,1 М NH_4F и 0,5 М K_2SO_4 соответственно.

Выводы

1. Изучено полярографическое поведение трехвалентного хрома на фонах 0,1 М КСНС, 0,5 М K_2SO_4 , 0,1 М NH_4F и 1 М КСІ.
2. Рассчитаны константы диффузионного тока и коэффициенты переноса α для изученного процесса на ряде фонов.
3. Определена область потенциалов предельного тока перехода ионов трехвалентного хрома до металла на ртутном электроде.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Панфилов, А. И. Лопушанская. «Укр. хим. журн.», 22, 578 (1956).
2. Н. Г. Кудрявцев, Я. Б. Пшилуски, И. И. Потапов. «Хим. и хим. технология», 5, 67 (1962).
3. M. Demassieux, J. Neugovskiy. J. Chim. phys., 26, 216 (1929).
4. J. B. Willis. J. Am. Chem. Soc., 67, 547 (1945).
5. J. B. Willis. J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 78, 239 (1946).
6. R. E. Hammett, Ch. M. Shull, Jr., Am. Chem. Soc., 73, 1240 (1951).
7. И. А. Коршунов, М. К. Щенников. ЖАХ, 4, 5 (1949).
8. Д. П. Малаюга. Труды по аналитической химии, т. IV (VII), Изд. АН СССР, 1952, стр. 96.
9. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева. Полярографический анализ. М., Госхимизд., 1959, стр. 183—184.