

Характер расчетных зависимостей величины анодного пика электроотрицательного элемента от концентрации электроположительного металла в растворе, отклонения от калибровочной кривой подтверждены на системах $Cd-Au$; $Cu-Au$; $Ag-Au$; $Ni-Cr$ для соизмеримых количеств компонентов электролитического сплава на графитовом электроде.

В системах $Cu-Au$; $Ag-Au$; $Ni-Cr$ на зависимости тока электроотрицательного элемента от концентрации электроположительного при постоянной концентрации первого в растворе наблюдается увеличение пика электроотрицательного элемента в области малых концентраций электроположительного, много меньших, чем электроотрицательного. При дальнейшем увеличении концентрации электроположительного, то есть при соизмеримых количествах компонентов в растворе, имеет место экспоненциальное уменьшение анодного пика более электроотрицательного металла, по характеру совпадающего с расчетными данными. Характер отклонения калибровочной кривой электроотрицательного элемента при постоянной концентрации электроположительного во всех указанных системах совпадает с теоретическими.

Литература

1. Е.М.Ройзенблат, Х.З.Брайнина. Электрохимия, 5, 396, 1969.
2. Х.З.Брайнина. "Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз", М., 1972.
3. Л.Ф.Трушина, А.А.Каплин. ЖАХ, 25, 1616, 1970.
4. И.Пригожин, Р.Дефэй. "Химическая термодинамика", Новосибирск, изд. "Наука", 1966.
5. К.Вагнер. "Термодинамика сплавов", ГОНТИ, М., 1957.
6. А.Г.Стромберг. Известия СО АН СССР, 5, 76, 1962.
7. Т.Ф.Ряшенцева, А.А.Каплин. Изв.ТПИ, настоящий том, стр.13.

КОСВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (Ш) МЕТОДОМ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ.

Т.Ф.Ряшенцева, А.А.Каплин

Возможность определения хрома методом полярографии с накоплением после концентрирования его на электроде в виде металла до сих пор экспериментально не подтверждена. По-видимому, это связано с малой растворимостью хрома в ртути, а также с быстрой пассивацией металлического хрома в водных растворах, осложняющей процесс его анодного окисления.

Известны несколько способов косвенного определения хрома с использованием полярографии с накоплением /1+3/. В основу

этих способов положено концентрирование хрома на электроде в виде его труднорастворимых соединений при химической реакции на поверхности электрода.

Для целей косвенного определения ряда элементов, в том числе хрома, нами предлагается использовать протекающее в процессе предварительного электролиза образование интерметаллических соединений или твердых растворов в объеме электрода или на его поверхности между определяемым элементом, не окисляющимся в удобной для регистрации области потенциалов, и элементом, анодноокисляющимся в изучаемой области. Взаимное влияние элементов, которое может быть положено в основу их косвенного определения, заключается в изменении условий электроосаждения при образовании сплавов и изменении активности компонентов, образующих соединение или твердый раствор на электроде. Это проявляется в изменении потенциала, высоты и ширины анодного пика одного из компонентов сплава, ток анодного растворения которого регистрируется на полярограмме. Кроме косвенного определения элементов изучение взаимного влияния двух металлов, образующих сплав на твердом электроде, открывает возможность применения полярографии с накоплением для решения как практических, так и теоретических вопросов сплавообразования.

В данной работе приведены данные по использованию предлагаемого принципа для определения микроколичеств хрома. Преимуществом предлагаемого метода перед указанными выше является исключение необходимости перевода $Cr(III)$ в $Cr(VI)$ и большая термодинамическая устойчивость образующегося соединения по отношению к раствору электролита.

С целью выяснения возможности электроконцентрирования хрома в виде металла и для выбора оптимальных условий проведены исследования по восстановлению $Cr(III)$ на ртутном капаящем электроде. На фонах KCl , K_2SO_4 , NH_4F и KCN процессу $Cr(III) \rightarrow Cr(0)$ отвечают две полярографические волны. По зависимостям величины предельного тока от концентрации хрома и от высоты столба ртути можно предполагать сложный характер предельного тока обеих волн. Из наклона полярографических волн следует вывод о необратимости процесса. Рассчитаны коэффициенты переноса и, с использованием прямолинейности зависимости высоты предельного тока от концентрации $Cr(III)$, определены константы диффузионно-

го тока для обеих волн на разных фонах. Полученные данные показывают, что с наибольшей скоростью и наименьшим перенапряжением процесс $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{O})$ протекает на фоне I M KClNS , который использован в качестве фона в нашей работе. Потенциал электроосаждения хрома из раствора I M KClNS выбран по области перехода $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{O})$ на данном фоне (- 1,6 + - 1,8) в, (нас.к.э.)

По литературным данным наиболее изученными являются сплавы хрома с никелем, железом и сурьмой / 4 /. Выбор в качестве индикаторного элемента никеля обусловлен наличием достаточных данных по полярографическому поведению последнего на графитовом электроде / 5 /.

Анодные вольт-амперные кривые никеля регистрировались по обычной методике на полярографе $\angle P - 60$. В работе использовались ячейки со вставными стаканчиками, графитовый электрод, пропитанный эпоксидной смолой, и нас. к.э. в качестве электрода сравнения. Удаление из раствора кислорода проводилось азотом. Для приготовления фона применялся роданистый калий из фиксаналов. Стандартный раствор хрома (III) готовился из соли $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

С увеличением концентрации хрома (III) в растворе высота анодного пика никеля уменьшается. Это объясняется образованием соединения между никелем и хромом при совместном разряде на графитовом электроде. Так как нового пика при этом не наблюдается, можно предполагать, что образующийся продукт взаимодействия не окисляется в исследуемой области потенциалов. Изменение высоты анодного пика никеля от концентрации хрома (III) положено в основу количественного определения последнего (табл. I). Понижение анодного пика никеля от концентрации $\text{Cr}(\text{III})$ в растворе в различных координатах имеет нелинейный характер. Интервал определяемой концентрации хрома определяется концентрацией никеля в растворе и, следовательно, количеством его на электроде. При концентрации хрома (III), близкой к концентрации никеля, анодный пик последнего исчезает, т.е. происходит полное связывание никеля в сплав. Эта концентрация никеля является нижним пределом данного анализируемого интервала концентрации хрома. Уменьшение концентрации никеля сдвигает интервал количественного определения хрома в область более низких концентраций и, наоборот, увеличение концентрации никеля позволяет проводить

определение более высокого содержания хрома (Ш) в растворе. Отсутствие точных данных по количеству хрома и никеля на электроде не позволяет пока однозначно решить вопрос о составе образующегося соединения. Предложенный способ применен к оценке содержания хрома (Ш) в легированных хромом кристаллах триглицинсульфата.

Таблица I

Зависимость высоты анодного пика никеля
(I_a, Ni) от концентрации Cr (Ш);

Концентрация никеля $[Ni]$, (г-ион/л)	Концентрация хрома $[Cr]$, (г-ион/л)	$\frac{[Cr]}{[Ni]}$	$I_a(Ni)$ (мкА)	$I_a^0(Ni) - I_a(Ni)$ (мкА)
$2,7 \cdot 10^{-5}$	0	0	0,88	-
	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	0,46	0,42
	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	0,39	0,49
	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	0,28	0,60
	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-1}$	0,11	0,77
$5,4 \cdot 10^{-4}$	0	0	24,6	-
	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	16,9	7,7
	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,24 \cdot 10^{-2}$	15,6	9,0
	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	14,4	10,2
	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	5,3	19,3

Литература

1. Е.М.Ройзенблант, Х.З.Брайнина. ЖАХ, 19, 6, 681, 1964.
2. Т.А.Крапивкина, Х.З.Брайнина. "Заводская лаборатория", 33, 4, 400, 1967.
3. Т.Ф.Ряшенцева, А.А.Каплин, Н.П.Сорокина. Технический процесс и достижения науки в химической промышленности (тезисы докладов). Барнаул, 1973, стр.114.
4. И.Р.Панасюк. Хром и его сплавы, 1959.
5. Х.З.Брайнина. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. Металлургия, М., 1972.