

07, июль 2017

УДК 541.64

Влияние рН раствора на равновесие в системе хромат - бихромат

*Галкин Н. К., студент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Радиоэлектронные системы и комплексы»*

*Научный руководитель: Юрасова И. И., доцент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедры «Химия»
bauman@bmstu.ru*

Хром – микроэлемент, в организме человека содержится около 14 мг. Биологическая роль хрома зависит от его окислительной способности. Так, например, хромат-ион может беспрепятственно переноситься через клеточную мембрану в организм человека. Оказываясь внутри клетки хромат-ион начинает участвовать в окислительно-восстановительных процессах, так же взаимодействует с серосодержащими аминокислотами и пептидами, рядом катализаторов. Вместе с этим хромат-ионы способны к взаимодействию с содержащейся в цитоплазме глюкозой окисляя ее. Помимо этого, хромат-ионы способны окислять аскорбат-ионы и молекулы пероксида водорода. При этом образуются свободные радикалы, приводящие к образованию химических связей между разными спиральями ДНК и белками. Так объясняются токсические действия хрома в высших (+5, +6) степенях окисления на организм человека. При низких степенях окисления (+2, +3) хром менее токсичен. Это связано с тем, что отсутствует механизм переноса через клеточную мембрану, за счет слабых окислительных свойств. Влияние трехвалентного хрома в основном заключается в регулировании метаболизма белков и углеводов, но до конца так и не изучено [1]. Понижение концентрации хрома в организме приводит к нарушению механизма переноса глюкозы инсулином через клеточную мембрану, что в конечном итоге приводит к развитию сахарного диабета II рода. Однако, механизм этого процесса досконально не изучен, и требует дальнейших исследований поведения соединений хрома в водных растворах.

Кроме того, хроматы и бихроматы используются при нанесении хромовых покрытий, качество которых сильно зависит от условий проведения процессов. Основной

составляющей ванн для хромирования является хромовый ангидрид. В качестве катализаторов процесса используют серную кислоту, поддерживающую уровень pH раствора в пределах 2-3 [2]. Возможность самого процесса и качество полученных металлических пленок зависит от ряда факторов, одним из которых является pH среды.

Так как система хромат-бихромат сильно зависит от pH раствора. Она часто используется для получения постоянных визуальных стандартов при колориметрических методах анализа и для проверки спектрофотометров [3].

Резкое изменение pH среды, отмеченное в реакции разложения пероксида водорода в присутствии бихромата калия [4] наводит на мысль о том, что в системе происходит изменение структуры молекул, что может быть связано с распадом бихромата на ионы хромовой кислоты.

Целью данной работы было исследование влияния кислотности среды на процесс перехода бихромата в хромат.

В качестве исходных растворов был взят раствор 0,5М бихромат калия, приготовленный из стандарт-титров (ТУ 6.09.2540.72), раствор КОН 2,8М, приготовленный из сухого КОН марки чда (ГОСТ 24363-80), и раствор NaOH 2.8 М. Дистиллированная вода.

Опыты проводились на спектрофотометре КФК-3 при длине волны 510 нм. Полученные результаты представлены на рисунках 1, 2.

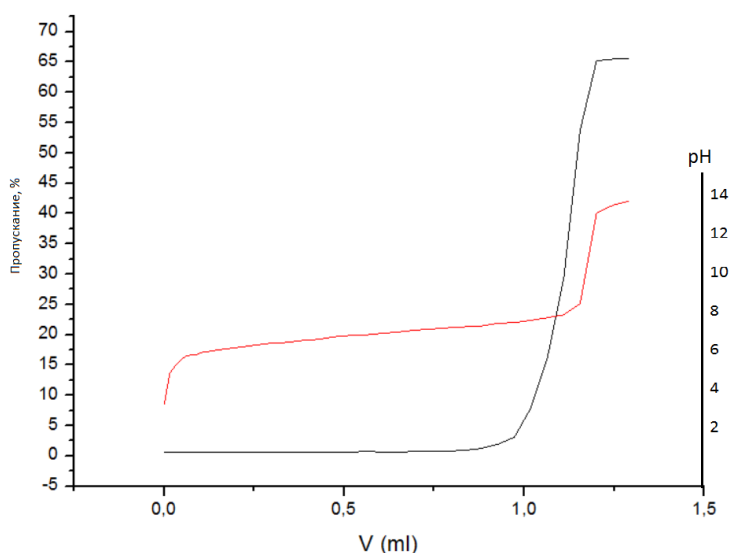


Рис. 1. Кривые титрования 0,5 М бихромата калия 2,8 М гидроксидом калия.

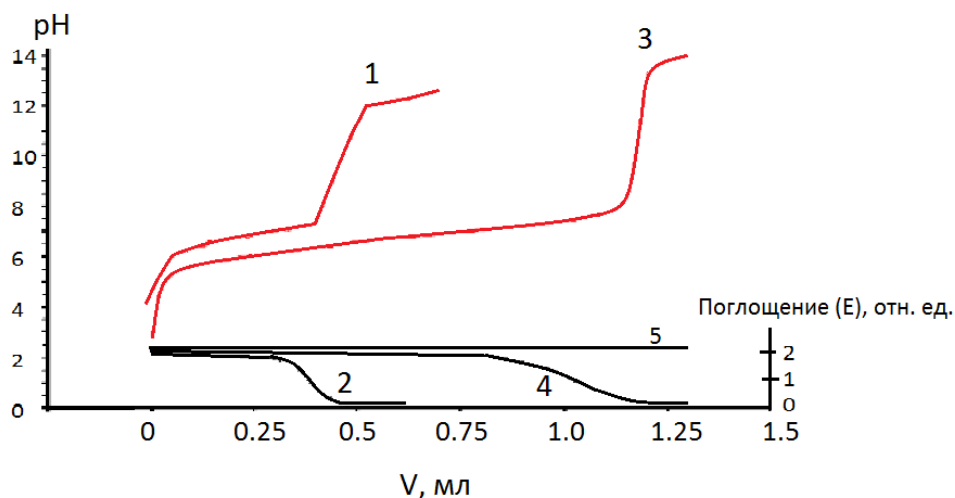
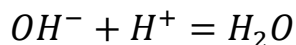


Рис. 2. Графики кривых изменения pH и поглощения при титровании 0,5 М бихромата калия 2.8 М гидроксидом калия (3, 4), гидроксидом натрия (1, 2) и дистиллированной водой (5)

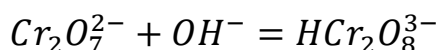
Из идентичности кривых pH рис. 1 и рис. 2 следует, что механизм процессов, протекающих в растворе при добавлении NaOH и KOH одинаков. Очевидная разница кривых титрования говорит о том, что растворы по структуре существенно отличаются друг от друга. Так как в нашей системе присутствует бихромат калия, то дальнейший расчет будем производить для KOH, чтобы в системе не было ионов Na^+ , которые так же влияют на равновесие.

При добавлении каплей гидроксида калия мы имеем избыток OH групп, часть мгновенно вступает в реакцию с протоном:



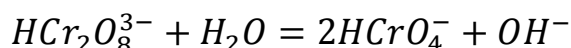
Поскольку молекулы воды в жидком состоянии в стандартных условиях (1 атм, 25 °С) подвижны и способны совершать колебательные движения, вращения вокруг своей оси, а также хаотические и направленные перемещения, за счет чего отдельные молекулы могут «перескакивать» из одного места в другое в объеме воды за счет кооперативных взаимодействий. В результате в водных растворах возможен аутопротолиз, [5] т. е. отрыв протона H^+ от одной молекулы воды с последующим перемещением и присоединением к соседним молекулам воды или другого компонента, содержащегося в растворе.

Параллельно включается процесс образования переходного состояния с бихромат-анионом, в результате которого происходит исчезновение излишка OH^- групп:



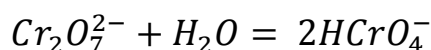
Это подтверждается наличием перегиба на кривой рН (рис. 1), т. е. от первого скачка в плавное возрастание.

Следующая стадия процесса, когда большинство $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ находится в виде $\text{HCr}_2\text{O}_8^{3-}$ связана с превращением в хромовую кислоту по реакции:



Таким образом мы наблюдаем изменение окраски раствора и резкое возрастание рН среды, об этом свидетельствует второй скачек (рис. 1)

Суммарная реакция наших процессов будет выглядеть следующим образом:



Запишем выражение для константы равновесия полученной реакции:

$$K_{\Sigma} = \frac{[\text{HCrO}_4^-]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Преобразуем данное уравнение с помощью табличных значений констант диссоциации по второй ступени хромой и бихромовой кислот [6] и придем к виду:

$$K_{\Sigma} = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]^2}{K_{g, II}^M \cdot K_{g, II}^{\delta} \cdot [\text{HCr}_2\text{O}_7^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Из которого видно, что константа равновесия зависит от рН раствора и от разбавления. Анализируя, можно сказать, что очень сильно на соотношение форм хромовой кислоты в растворе влияет рН среды, в свою очередь влияние разбавления носит незначительный характер. Пренебрегая изменением концентрации воды в ходе процесса рассчитаем соотношение форм хромовой и бихромовой кислот по мере добавления щелочи. Рассмотрим три точки: начальные условия рН = 3,38, что соответствует кислой среде, после первого скачка рН = 6,95, нейтральная среда, и после второго скачка рН = 12,41, щелочная среда.

Соответственно соотношения форм хромовой кислоты, а именно:

$$[\text{CrO}_4^{2-}]^2 / [\text{HCr}_2\text{O}_7^-]$$

будут равны $1,5 \cdot 10^{-3}$; 10^8 ; 10^{12} .

Анализируя эти соотношения заметим, что в кислой среде преобладает бихромовая кислота, в нейтральной соотношения смещено в сторону хромовой кислоты, а в щелочной среде бихромовая кислота отсутствует вовсе.

Выводы:

1. Мы получили рН кривую титрования бихромата калия гидроксидом калия с одновременным измерением оптической плотности системы.
2. Получили и проанализировали аналитическую зависимость между концентрацией хромовой и бихромовой кислот в растворе.
3. Предположили существование промежуточной частицы, объясняющей поглощение большого количества гидроксильных групп.
4. Рассчитали соотношение форм хромовых кислот в кислой, нейтральной и щелочной средах, которые важны с точки зрения расшифровки данных спектральной фото-колориметрии, описании физико-химического поведения раствора.

Все это в дальнейшем поможет понять поведение хромовых кислот в биохимических и окислительно-восстановительных процессах.

Список литературы

- [1]. Оганян А.А., Неелова О.В. Биологическая роль хрома, применение дихромата калия в фармацевтическом анализе // Успехи современного естествознания. 2011. № 8. С. 227.
- [2]. Болдырев А.И., Жачкин С.Ю., Болдырев А.А., Пеньков Н.А. Получение хромовых покрытий с заданными свойствами методом гальваноконтактного осаждения // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2012. Т. 8. № 12-1. С. 12-16.
- [3]. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. В 3 т. т. 1. М.-Л.: Госхимиздат, 1962, 450 с.
- [4]. Юрасова И.И., Юрасов Н.И., Сулегин Д.А. Исследование процесса разложения пероксида водорода в присутствии бихромата калия // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2016. №5. С. 125-135.
- [5]. Игнатов И., Мосин О. В., Великов Б. Математические модели, описывающие структуры воды // Интернет – журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» 2013. № 3. С. 67.
- [6]. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник. Константы неорганических веществ /п од ред. Р.А. Лидина. М.: Дрофа, 2008. 685 с.