

УДК 546 766

DOI: 10.21685/2307-9150-2016-2-5

Ю. П. Перельгин, М. Яскула, А. В. Фролов

## ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА НА РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМАТ- И ДИХРОМАТ-ИОНЫ

### Аннотация.

*Актуальность и цели.* Растворы хроматов и дихроматов достаточно широко используются в аналитической химии и гальванотехнике. Таким образом, как теоретический, так и практический интерес представляет изучение равновесия реакции перехода хромат-иона в дихромат-ион.

*Результаты.* Совместное решение уравнения для расчета константы равновесия реакции перехода хромат-иона в дихромат-ион и уравнения материального баланса хромосодержащих ионов в растворе приводит к уравнению для расчета относительной доли хромат-иона в растворе в зависимости от исходной его концентрации и pH раствора.

*Выводы.* Полученное уравнение достаточно хорошо согласуется с известными литературными данными, а некоторое отличие от экспериментальных значений может быть обусловлено неточностью величины константы равновесия.

**Ключевые слова:** хромат, дихромат, pH раствора.

Yu. P. Pereygin, M. J. Jaskula, A. V. Frolov

## INFLUENCE OF SOLUTION'S pH ON EQUILIBRIUM CONCENTRATIONS OF CHROMATE AND DICHROMATE IONS

### Abstract.

*Background.* Solutions of chromates and dichromates are widely used in analytical chemistry and electroplating. Thus, the study of equilibrium of the reaction of transition of a chromate ion into a dichromate ion is of both theoretical and practical interests.

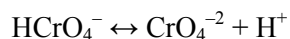
*Results.* The joint solution of the equations for calculating the equilibrium constants for the reactions of transition of a chromate ion into a dichromate ion and the equations of material balance of chromium ions in the solution leads to an equation for calculating the relative share of chromate ions in the solution depending on the initial concentration and the pH of the solution.

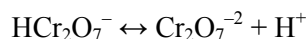
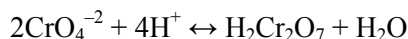
*Conclusions.* The obtained equation is consistent with the known literature, and certain difference from the experimental values may be due to the inaccuracy of the values of the equilibrium constant.

**Key words:** chromate ion, dichromate ion, solution's pH.

Растворы хроматов и дихроматов достаточно широко используются в аналитической химии [1], гальванотехнике при нанесении хрома и его сплавов с никелем и железом, а также хроматных пленок (хроматирование) на цинковые и кадмиевые электрохимические покрытия [2].

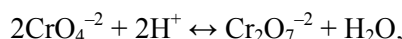
В растворе при этом могут устанавливаются следующие равновесия [3]:





и некоторые другие [3–8], которые оказывают существенное влияние на точность химического анализа, состав покрытия сплавом на основе хрома и пассивной пленки и, следовательно, на его защитные противокоррозионные свойства [1–2].

Таким образом, в аналитической химии и в гальванотехнике, а также для наиболее эффективного обезвреживания сточных вод и отработанных растворов, содержащих хром (VI) [9], наибольший как теоретический, так и практический интерес представляет равновесие



которое, как будет показано ниже, позволяет определить доли хромат-иона и дихромат-иона в растворе в зависимости от pH. В литературных источниках [3–8] не приводятся уравнения о влиянии pH на долю хромат-ионов, перешедших в дихромат, что и послужило причиной проведения данной работы.

Константа равновесия ( $K$ ) реакции (а) равна  $10^{14}$  [10, с. 452]:

$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}]}{[\text{CrO}_4^{-2}]^2[\text{H}^+]^2}. \quad (1)$$

Согласно материальному балансу сумма концентрации хрома в хромате и дихромате равна исходной его концентрации в растворе ( $c$ ):

$$c = [\text{CrO}_4^{-2}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}]. \quad (2)$$

Совместное решение двух последних уравнений приводит к следующей зависимости относительной доли хромат-иона  $\left( \alpha = \frac{[\text{CrO}_4^{-2}]}{c} \right)$  в растворе от pH:

$$2K10^{-2\text{pH}}\alpha^2 + \frac{\alpha}{c} - \frac{1}{c} = 0. \quad (3)$$

Из рис. 1, на котором приведены зависимости относительных долей хромат-иона (кривая 1) и хромат-иона, перешедшего в дихромат ( $\beta = 1 - \alpha$ ) (кривая 2) от pH раствора при исходной концентрации хромата калия 1 моль/л, видно, что переход из дихромата в хромат-ион и обратно происходит в интервале pH от 5 до 8.

Из последнего уравнения следует, что pH, при котором относительные доли хромат и хромат-ионов, перешедших в дихромат, равны ( $\alpha = 0,5$ ), можно определить по следующему уравнению:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \lg cK.$$

То есть с понижением концентрации хромата калия pH, при котором относительные доли хроматов, перешедших в дихромат-ион, и хромат-ионов равны, уменьшается, что отмечено и ранее в [4].

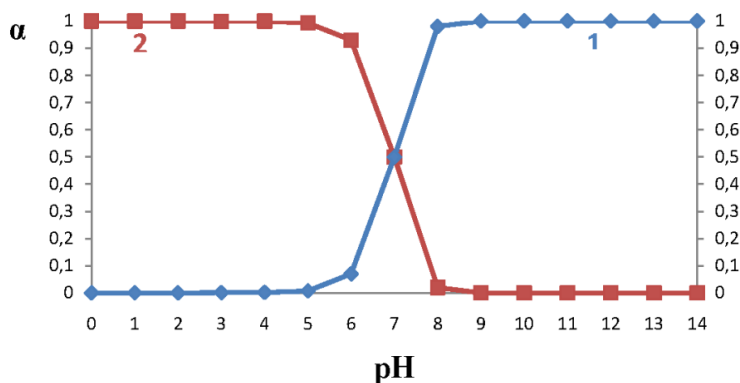


Рис. 1. Зависимости относительных долей хромат-иона (кривая 1) и хромат-иона, перешедшего в дихромат-ион (кривая 2) от pH

На рис. 2 приведены зависимости концентрации хромат-иона (кривая 1) и дихромат-иона (кривая 2) от pH раствора при исходной концентрации хромата калия 1 моль/л. Из уравнения (1) следует, что равенство концентраций хромат- и дихромат-ионов имеет место при pH, которое определяется следующим уравнением:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \lg \frac{Kc}{3}$$

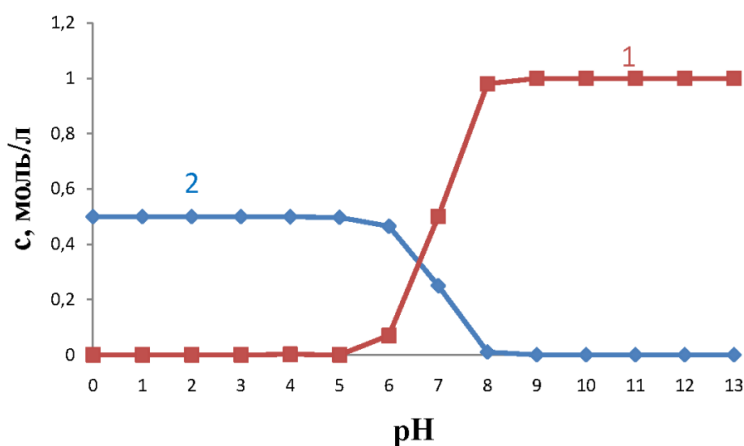
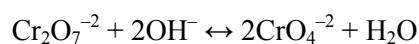


Рис. 2. Зависимости концентраций хромат-иона (кривая 1) и дихромат-иона (кривая 2) от pH

При концентрации хромата калия 1 и 0,1 моль/л pH, при котором концентрации хромат- и дихромат-ионов равны, соответственно равны 6,76 и 6,26, т.е. с уменьшением концентрации хромата калия данное значение pH уменьшается.

Таким образом, вышеприведенная химическая реакция протекает практически полностью в сторону образования дихромат-иона только при значении pH менее 3, тогда как обратная реакция с образованием хромат-иона



при значении pH не менее 10.

Некоторое отличие приведенных выше значений степени превращения хромат-иона от pH, определенных экспериментально [4], может быть обусловлено неточностью значения константы равновесия [10], но общий характер приведенных зависимостей останется неизменным, что подтверждено в [4].

#### **Список литературы**

1. **Крешков, А. П.** Основы аналитической химии. Теоретические основы / А. П. Крешков. – М. : Химия, 1965. – Т. 1. – 472 с. ; 1971. – Т. 2. – 456 с.
2. **Кудрявцев, Н. Т.** Электролитические покрытия металлами / Н. Т. Кудрявцев. – М. : Химия, 1979. – 352 с.
3. **Gili, P.** Compounds of chromium (VI) as ligands / P. Gili, P. A. Lorenzo-Luis // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1999. – Vol. 193–195. – P. 747–768.
4. **Sena, Marcelo M.** Speciation of aqueous chromium (VI) solutions with the aid of Q-mode factor analysis followed by oblique projection / Marcelo M. Sena, Ieda S. Scarminio, Kenneth E. Collins, Carol H. Collins // *Talanta*. – 2000. – Vol. 53. – P. 453–461.
5. **Brito, F.** Equilibria of chromate (VI) species in acid medium and initio studies of these species / F. Brito, J. Ascanio, S. Mateo, C. Hernandez, L. Araujo, P. Gili, P. Martin-Zarza, A. Medoeos // *Polyhedron*. – 1997. – Vol. 16, № 21. – P. 3835–3846.
6. **Accornero, Marina.** Prediction of the thermodynamic properties of metal-chromate aqueous complexes to high temperatures and pressures and implications for the speciation of hexavalent chromium in some natural waters / Marina Accornero, Luigi Marini, Matteo Lell // *Applied Geochemistry*. – 2010. – Vol. 25. – P. 242–260.
7. **Srivastava, Varsha.** Application of a heterogeneous adsorbent (HA) for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium modeling / Varsha Srivastava, Mrigank Shekhar, Deepak Gusain, Fethiye Gode, Yogesh C. Sharma // *Arabian Journal of Chemistry*. – URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.049>
8. **Hoffmann, Markus M.** An Infrared and X-ray Absorption study of the Equilibria and Structures of Chromate, Bichromate, and Dichromate in Ambient Aqueous Solutions / Markus M. Hoffmann, John G. Darab, John L. Fulton // *J. Phys. Chem. A*. – 2001. – Vol. 105. – P. 1772–1782.
9. **Проскураков, В. А.** Очистка сточных вод в химической промышленности / В. А. Проскураков, Л. И. Шмидт. – Л. : Химия, 1977. – 464 с.
10. **Степин, Б. Д.** Неорганическая химия / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – М. : Высшая школа, 1994. – 608 с.

#### **References**

1. Kreshkov A. P. *Osnovy analiticheskoy khimii. Teoreticheskie osnovy* [Foundations of analytical chemistry. Theoretical foundations]. Moscow: Khimiya, 1965, vol. 1, 472 p.; 1971, vol. 2, 456 p.
2. Kudryavtsev N. T. *Elektroliticheskie pokrytiya metallami* [Electrolytic metal coatings]. Moscow: Khimiya, 1979, 352 p.
3. Gili P., Lorenzo-Luis P. A. *Coordination Chemistry Reviews*. 1999, vol. 193–195, pp. 747–768.
4. Sena Marcelo M., Ieda S. Scarminio, Kenneth E. Collins, Carol H. Collins. *Talanta*. 2000, vol. 53, pp. 453–461.
5. Brito F., Ascanio J., Mateo S., Hernandez C., Araujo L., Gili P., Martin-Zarza P., Medoeos A. *Polyhedron*. 1997, vol. 16, no. 21, pp. 3835–3846.
6. Accornero Marina, Luigi Marini, Matteo Lell. *Applied Geochemistry*. 2010, vol. 25, pp. 242–260.
7. Srivastava Varsha, Mrigank Shekhar, Deepak Gusain, Fethiye Gode, Yogesh C. Sharma. *Arabian Journal of Chemistry*. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.049>

8. Hoffmann Markus M., John G. Darab, John L. Fulton. *J. Phys. Chem. A.* 2001, vol. 105, pp. 1772–1782.
9. Proskuryakov V. A., Shmidt L. I. *Ochistka stochnykh vod v khimicheskoy promyshlennosti* [Waste water purification in chemical industry]. Leningrad: Khimiya, 1977, 464 p.
10. Stepin B. D., Tsvetkov A. A. *Neorganicheskaya khimiya* [Nonorganic chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola, 1994, 608 p.

---

**Перелыгин Юрий Петрович**

доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой химии, Пензенский  
государственный университет  
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: pyp@pnzgu.ru

**Perelygin Yuriy Petrovich**

Doctor of engineering sciences, professor,  
head of sub-department of chemistry,  
Penza State University  
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

**Яскула Марьян**

доктор философии, профессор, кафедра  
физической химии и электрохимии,  
Ягеллонский университет  
(Польша, г. Краков,  
ул. Ингардена 3, 30-060)

E-mail: jaskula@chemia.uj.edu.pl

**Jaskula Marian J.**

Phd, professor, sub-department of physical  
chemistry and electrochemistry,  
Jagiellonian University  
(3 Ingardena street, 30-060, Kraków,  
Poland)

**Фролов Анатолий Валерьевич**

студент, Пензенский  
государственный университет  
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: ji-di96@yandex.ru

**Frolov Anatoliy Valer'evich**

Student, Penza State University  
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

---

УДК 546 766

**Перелыгин, Ю. П.**

**Влияние рН раствора на равновесные концентрации хромат- и дихромат-ионы** / Ю. П. Перелыгин, М. Яскула, А. В. Фролов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2016. – № 2 (14). – С. 39–43. DOI: 10.21685/2307-9150-2016-2-5