

ХИМИЯ

А. И. БУСЕВ

**О РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ВИСМУТА  
РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ ДВУХВАЛЕНТНОГО ХРОМА**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 16 VI 1950)

На основании величин нормальных потенциалов для систем

$$\text{Cr} / \text{Cr}^{**} = -0,40 \text{ в и } \text{Bi} / \text{Bi}^{***} = +0,226 \text{ в}$$

можно утверждать, что трехвалентный висмут будет восстанавливаться солями двухвалентного хрома. Это подтверждается имеющимися в литературе отрывочными экспериментальными данными (<sup>1,2</sup>). Однако реакция симметрически еще не изучалась. В настоящей работе сообщаются результаты определения стехиометрических отношений при взаимодействии солей трехвалентного висмута и двухвалентного хрома.

Необходимые для работы растворы хлорида висмута готовились растворением точных навесок химически чистой окиси висмута Кальбаума в соляной кислоте в мерных колбах и осторожным разбавлением водой до метки. Раствор хлорида или сульфата двухвалентного хрома готовился и хранился по методу Лингейна и Пексока (<sup>3</sup>) и устанавливался по бихромату калия Кальбаума с гарантией следующим образом. Навеску бихромата калия в 0,12—0,15 г растворяли в титрационном стакане в 50 мл 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , пропускали недолго двуокись углерода, затем прибавляли 1,0—1,5 г соли Мора, свободной от трехвалентного железа, пропускали еще 15—20 мин. двуокись углерода и титровали образовавшееся трехвалентное железо раствором соли двухвалентного хрома до наступления скачка потенциала платинового электрода. Непосредственное титрование бихромата в кислом растворе не дает хорошо воспроизводимых и достаточно точных результатов. К таким же выводам пришли Лингейн и Пексок (<sup>3</sup>). Установки титра по соли двухвалентной меди (<sup>4</sup>) также не приводят к удовлетворительным результатам.

При потенциометрическом титровании (при комнатной температуре) определенного объема раствора хлорида висмута раствором хлорида или сульфата двухвалентного хрома в атмосфере двуокиси углерода резкий скачок потенциала (на 100—400 мв) платинового электрода наступает в точке, когда на 1 моль висмута приходится точно 3 моля соли двухвалентного хрома (см. табл. 1).

Реакция восстановления выражается следующим уравнением:



Реакция протекает строго стехиометрически, практически моментально, точку эквивалентности можно легко установить по резкому скачку потенциала платинового электрода. Скачок потенциала несколько уменьшается при увеличении концентрации свободной соляной кислоты

больше 6 г-М / л, уже наблюдается нерезкий скачок потенциала, хотя висмут количественно восстанавливается даже в концентрированных солянокислых растворах. Изменение в широких пределах (от 0,1 до 2 г-М / л) концентрации хлоридов и сульфатов щелочных металлов не оказывает заметного влияния. Реакция восстановления висмута удовлетворяет всем основным требованиям, предъявляемым к химическим реакциям и, следовательно, может быть рекомендована для установки титра растворов солей двухвалентного хрома.

Таблица 1

Взято Bi <sup>+++</sup> , мМ	Содержит- ся свобод- ной HCl, г-М/л	Израсходовано Cr <sup>++</sup> до до- стижения скачка потен- циала, мМ	Отношение Cr <sup>++</sup> /Bi <sup>+++</sup>
0,8004	0,65	2,408	3,007
0,7444	3,2	2,221	2,990
0,8442	6	2,527	2,995
0,8815	6	2,651	3,007
0,8794	6	2,651	3,014

Среднее... 3,005

Наилучшим исходным веществом следует признать окись висмута. Она имеет состав, точно отвечающий формуле  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , высокий эквивалентный вес, устойчива, не обладает гигроскопичностью<sup>(5)</sup>. Чистоту окиси висмута можно легко контролировать методами, разработанными для нитрата висмута<sup>(6)</sup>.

Окись висмута готовят нагреванием химически чистого основного нитрата висмута при 400—600° до постоянного веса.

Для установки титра раствора соли двухвалентного хрома точную навеску (0,15—0,20 г) окиси висмута растворяют в концентрированной соляной кислоте в титрационном стакане, раствор разбавляют водой до 25—50 мл и после вытеснения воздуха двуокисью углерода титруют раствором соли двухвалентного хрома, следя за ходом реакции по изменению потенциала платинового электрода.

Растворы хлорида двухвалентного хрома позволяют определять висмут в присутствии свинца, кадмия и некоторых других металлов. К этому вопросу мы надеемся вернуться в другой работе.

Дальневосточный политехнический институт  
Владивосток

Поступило  
6 VI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Zintl u. G. Rienäcker, Zs. anorg. Chem., **161**, 381, 388 (1927).
- <sup>2</sup> H. Brinzing er u. F. Rodis, Zs. Elektroch., **34**, 246 (1928). <sup>3</sup> J. J. Lingane u. R. L. Pecso c, Analyt. Chem., **20**, 425 (1948). <sup>4</sup> E. Müll e r, Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse, 6 Aufl., Dresden und Leipzig, 1942, S. 245. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl., System.-Nummer 19, Wismut, 1927, S. 109.
- <sup>6</sup> Реактивы неорганические, Сборн. стандартов (ГОСТ 4110-48), 1949, ч. 1, стр. 176.