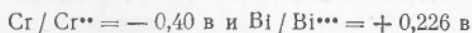


А. И. БУСЕВ

О РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ВИСМУТА РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ ДВУХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

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

На основании величин нормальных потенциалов для систем

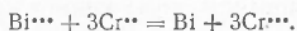


можно утверждать, что трехвалентный висмут будет восстанавливаться солями двухвалентного хрома. Это подтверждается имеющимися в литературе отрывочными экспериментальными данными (^{1,2}). Однако реакция симметрически еще не изучалась. В настоящей работе сообщаются результаты определения стехиометрических 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 (³) 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 H₂SO₄, 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 (³). Установки титра по соли двухвалентной меди (⁴) 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..., мм	Содержит- ся свобод- ной HCl, г-М/л	Израсходовано Cr... до до- стижения скачка потен- циала, мм	Отношение Cr.../Bi...
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 Bi_2O_3 , высокий эквивалентный вес, устойчива, не обладает гигроскопичностью⁽⁵⁾. Чистоту окиси висмута можно легко контролировать методами, разработанными для нитрата висмута⁽⁶⁾.

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

- ¹ E. Zintl u. G. Rienäcker, Zs. anorg. Chem., **161**, 381, 388 (1927).
- ² H. Brintzinger u. F. Rodis, Zs. Elektroch., **34**, 246 (1928). ³ J. J. Lingane u. R. L. Pecsoc, Analyt. Chem., **20**, 425 (1948). ⁴ E. Müller, 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.
- ⁶ Реактивы неорганические, Сборн. стандартов (ГОСТ 4110-48), 1949, ч. 1, стр. 176.