



С. А. Похмелькина, Г. В. Чернега

## Изучение окислительно-восстановительной системы $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ полярографическим методом

Запорожский государственный медицинский университет

**Ключевые слова:** электродные процессы, энергия активации, удельная скорость реакции, энтропия, температурный коэффициент.

Актуальность темы заключается в возможности определения кинетических и термодинамических параметров окислительно-восстановительной системы на примере  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  с целью объяснения механизма реакции. Изучено электрохимическое поведение растворов солей сульфата двух- и трехвалентного хрома в кислой среде, анодный и катодный диффузионные токи, определены их потенциалы полуволн относительно электрода сравнения, влияние температуры на удельную скорость реакции, рассчитаны температурные коэффициенты сульфатов в интервале температур от 20 до 60°C, энергия активации и энтропия полярографическим методом. Установлены кинетические и термодинамические характеристики электровосстановления трехвалентного и электроокисления двухвалентного хрома, которые отличаются между собой. Это свидетельствует о различном состоянии ионов двух- и трехвалентного хрома в растворе и разных путях прохождения электродного процесса.

### Дослідження окисно-відновної системи $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ полярографічним методом

С. О. Похмелькіна, Г. В. Чернега

Актуальність теми полягає у можливості використання кінетичних і термодинамічних параметрів окисно-відновної системи на прикладі  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  з метою пояснення механізму реакції. Вивчили електрохімічну поведінку розчинів солей сульфату дво- і тривалентного хрому в кислому середовищі, анодні й катодні дифузійні токи, визначили їхні потенціали на півхвилі стосовно електрода порівняння, вплив температури на питому швидкість реакції, розрахували температурні коефіцієнти сульфатів в інтервалі температур від 20 до 60°C, енергію активації та ентропію полярографічним методом. Встановили кінетичні й термодинамічні характеристики електровідновлення трьохвалентного хрому й електроокислення двовалентного хрому, які різняться між собою. Це свідчить про різницю стану дво- і тривалентного хрому в розчині і різні шляхи перебігу електродного процесу.

**Ключові слова:** електродні процеси, енергія активації, питома швидкість реакції, ентропія, температурний коефіцієнт.

**Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики.** – 2014. – № 2 (15). – С. 35–37

### The study of $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ redox system by polarographic method

S. A. Pokhmyolkina, G. V. Chernega

**Aim.** The relevance of the theme is the ability to determine kinetic and thermodynamic parameters of the redox system on the example of  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  in order to explain the reaction mechanism.

**Methods and results.** The electrochemical behavior of the sulfate salt solutions of bivalent and trivalent chromium under acidic conditions, the anode and cathode diffusion currents have been studied, their half-wave potentials relative to the reference electrode and the influence of temperature on the specific reaction rate have been defined, the temperature coefficients in a temperature range from 20 to 60°C, and the activation energy entropy by polarographic method have been calculated. The kinetic and thermodynamic characteristics of trivalent and divalent chromium electroreduction have been determined, it was found out that they differ from each other.

**Conclusion.** This indicates a different state of ions of bivalent and trivalent chromium in solution and various ways of the electrode processes.

**Key words:** Oxidation-Reduction, Energy Metabolism, Entropy, Temperature, Physicochemical Phenomena.

**Current issues in pharmacy and medicine: science and practice 2014; № 2 (15): 35–37**

Биоэлемент хром по содержанию в организме человека относится к микроэлементам. Несмотря на то, что среднесуточная доза его составляет только 0,05–2,5 мг, хром играет важную роль в функционировании биосистемы. Хром входит в состав металлоферментов, например трансферрина и трипсина, улучшает общий обмен веществ, влияет на углеводородный, нуклеиновый, липидный обмен. Как d-элемент, хром имеет переменные степени окисления [1]. Наименее токсичными являются соединения трехвалентного хрома, наиболее – хроматы и дихроматы, т.е. шестивалентный хром, который считают канцерогеном. Эссенциальность этого элемента обуславливает содержание хрома в крови, что замедляет процесс старения организма человека [2]. Соединения хрома регулируют работу щитовидной железы, обеспечивают

нормальную активность действия инсулина, поддерживают необходимый уровень глюкозы в крови, содержатся в ферментах, которые обеспечивают окислительно-восстановительные реакции в клетках, усиливают процессы регенерации, способствуют выведению из организма токсических элементов. Пиколинат хрома лечит диабет, входит в состав препаратов для похудения [3].

В организме взрослого человека хром в основном концентрируется в почках (0,6 мкг/кг), печени, кишечнике, щитовидной железе, костных тканях.

Как микроэлемент хром изучен недостаточно.

#### Цель работы

Изучение некоторых физико-химических характеристик окислительно-восстановительной системы  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ .

### Материалы и методы исследования

В работе электрохимическое поведение системы  $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}$  изучали полярографически. Полярограммы интерпретировали с применением теории необратимых полярографических волн и термодинамически необратимых процессов [4].

Полярографический метод анализа вошел в Государственную фармакопею Украины как метод, который дает возможность одновременного проведения качественного и количественного анализа в смесях без предварительного разделения веществ [5].

В этой работе полярографический метод использован для объяснения механизма окислительно-восстановительного процесса и определения таких важных кинетических характеристик, как удельная скорость реакции, энергия активации, изменение энтропии. Моделью была выбрана система  $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}, \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CrSO}_4$ .

### Результаты и их обсуждение

Вольт-амперные кривые снимали на полярографе ПЭ-312. Длина шкалы – 274 мм. Диапазон силы тока изменяли в пределах 20–50  $\mu\text{A}$ . Скорость подачи бумаги – 10 мм/с. Плавное возрастание напряжения –1 вольт при размахе полярограммы 10 см. Катодом служила ртутная капля, анодом – внешний насыщенный каломельный электрод. Опыты проводили в герметически закрытой ячейке с наружным кожухом для термостатирования. Кислород воздуха из исходного раствора удаляли в течение 15–20 минут, пропуская очищенный азот из баллона. Для очистки азот пропускали через склянку с раствором сернокислого закисного железа, ватный фильтр и колонку с «активной» медью.

Характеристика капилляра в растворе 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : масса вытекающей ртути  $m=2,39$  мг/с; период образования капли  $\tau=1,25$  с.

Сульфат Cr(II) получали растворением электролитического хрома в 150 см<sup>3</sup> воды и 46 г 98% сульфатной кислоты. При этом образовывался насыщенный раствор синего цвета, из которого выпадали кристаллы соли.

Растворы солей сульфата двух и трех валентного хрома на фоне 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дают одну волну. Анодный диффузионный ток сульфата Cr(II) составил 4,67  $\mu\text{A}$ , а потенциал полуволны –  $E_{1/2}=-0,44$  В. Катодный диффузионный ток сульфата Cr (III) соответственно – 7,65  $\mu\text{A}$  и  $E_{1/2}=-1,01$  В. Несоответствие потенциалов полуволн анодного и катодного процессов свидетельствует о его необратимости. Потенциалы полуволн приведены относительно насыщенного каломельного электрода.

Полярограммы исследовали в температурном интервале 20–60°C через каждые 10°C. Температурные коэффициенты рассчитаны по уравнению:

$$V\% = \frac{i_{dt} - i_{d20}}{i_{d20}} \Delta t,$$

где  $i_{dt}$  – диффузионный ток для данной концентрации исследуемого раствора при  $t^\circ\text{C}$ ;  $i_{d20}$  – диффузионный ток для той же концентрации при 20°C;  $\Delta t$  – изменение температуры по отношению к 20°C.

Температурные коэффициенты приведены в *таблице*

*це 1*. Они свидетельствуют о диффузионном характере предельных токов исследуемых солей.

Таблица 1  
Температурные коэффициенты (В) сульфатов Cr(II) и Cr(III)

t°C	В, %	
	сульфат Cr(II)	сульфат Cr (III)
20	5,8	2,3
30	4,4	2,1
40	1,4	1,6
50	2,1	1,7
60	1,4	3,9

Необратимость, очевидно, связана с изменением электронной конфигурации хрома, сопровождающей электродный окислительно-восстановительный процесс  $d^1d^1d^0d^0(sp^3d^2) + e = d^1d^1d^1d^0(sp^3d)$ . Используя теорию необратимых полярографических волн, определили кинетические характеристики окислительно-восстановительного процесса  $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}$ . Удельную скорость реакции находили экстраполяцией прямой, построенной в координатах  $\lg K = f(E)$  к равновесному потенциалу  $E_p$ . Равновесный потенциал находили по методу Эйринга как потенциал полуволны для обратимой волны, построенной нами по начальным токам необратимых волн, считая, что начало необратимой и обратимой волны практически совпадают [6,7].

Удельная скорость реакции связана с энергией активации выражением:

$$\lg K = \lg(BT/h \cdot \delta) - \Delta F/2,3RT,$$

где В – постоянная Больцмана, Т – температура Кельвина, h – постоянная Планка,  $\delta$  – расстояние между ионами  $2 \cdot 10^{-8}$  см, R – универсальная газовая постоянная,  $\Delta F$  – изменение энергии активации. Подставляя значения постоянных величин в данное уравнение, получим выражение для расчета энергии активации:  $\Delta F = 6,86 \cdot 10^3 - 1,35 \cdot 10^3 \lg K$ . Результаты расчетов приведены в *таблице 2*.

Важной характеристикой необратимых процессов является изменение энтропии, представляющее собой производную от приращения энтропии во времени  $(diS/dt) = \Delta S$ . Эту величину можно выразить через силу тока (J) и перенапряжение ( $\eta$ ):  $\Delta S = (diS/dt) = 1/T \cdot J \eta$ .

Изменение энтропии отражает изменение той части энтропии, которая обусловлена необратимыми процессами, протекающими в системе. В полярографии это указывает, что собственно электрохимический процесс затруднен по сравнению с доставкой реагирующего вещества к электроду.

Электровосстановление сульфата хрома (III) на фоне 0,1 н. сульфатной кислоты протекает более медленно, чем электроокисление двухвалентного хрома, о чем свидетельствуют величины удельной скорости реакции и свободной энергии активации (*табл. 2*).

Увеличение температуры должно было бы увеличивать скорость реакции, уменьшать энергию активации. Отметим лишь незначительные изменения кинетиче-

Таблица 2

**Влияние температуры на удельную скорость реакции К, энергию активации, изменение энтропии для двух- и трехвалентного хрома**

t°С	Сульфат хрома (II)			Сульфат хрома (III)		
	K, см·с <sup>-1</sup> ·10 <sup>5</sup> кДж	ΔF	ΔS	K, см·сек <sup>-1</sup> ·10 <sup>7</sup> кДж	ΔF	ΔS
20	5,0·10 <sup>-5</sup>	12,5	7,2	3,35	15,6	0,87
30	5,0·10 <sup>-5</sup>	13,1	9,80	3,9	16,0	0,99
40	7,9·10 <sup>-5</sup>	13,8	10,15	3,9	16,5	1,02
50	6,3·10 <sup>-5</sup>	13,8	11,40	3,9	17,0	1,35
60	6,3·10 <sup>-5</sup>	15,7	13,13	7,9	17,3	1,44

ских характеристик как для анодного окисления, так и для катодного восстановления солей хрома. Очевидно, ускорению электродного процесса препятствует процесс усложнения разряжающихся ионов. Усложнение зависит от характера аниона, в частности, от его способности связывать центральные ионы комплекса. Сульфат-ион, как двухвалентный, использует две пары электронов для образования координационной связи. Это дает ему возможность образовывать мостики между двумя центральными ионами. Координируясь к двум соседним центральным ионам комплекса, он образует циклы, если октаэдры хрома имеют общее ребро или грань.

**Выводы**

1. Изучено электрохимическое поведение системы Cr<sup>+3</sup>/Cr<sup>+2</sup>. Полярографически установлено, что электроокисление и электровосстановление сульфата хрома (II) и сульфата хрома (III) протекает необратимо.
2. Для необратимых электродных процессов рассчитаны значения удельной скорости реакции, энергии активации, изменения энтропии.
3. Электровосстановление трехвалентного хрома и электроокисление двухвалентного хрома осуществляется с разными термодинамическими характеристиками, что связано с различным состоянием ионов Cr<sup>+2</sup> и Cr<sup>+3</sup> в растворе.

**Список литературы**

1. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / [Ю. А. Ершов, В. А. Попков и др.]. – М.: Высшая школа, 1992. – 560 с.
2. Системная энзимотерапия. Теоретические основы, опыт клинического применения / [под ред. К. Н. Вермеенко, В. Н. Коваленко]. – К.: Морион, 2000. – 320 с.
3. Мискиджян С. П. Полярография лекарственных препаратов / С. П. Мискиджян, Л. П. Кравченко. – К.: Вища шк., 1976. – 232 с.
4. Лікарські засоби. Належна клінічна практика: настанова СТ-Н МОЗУ 42-7.0:2008. – К.: Моріон, 2009. – 67 с.
5. Державна фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний центр». – 1-е вид. – Х.: PIPEГ, 2001. – 556 с.
6. Kapoor R. C. Principles of Polarography / R. C. Kapoor, B. S. Aggarwal. – N. Y.: Wiley, 1991. – 185 p.
7. Zutshi K. Introduction to Polarography and Allied Techniques / K. Zutshi. – New Delhi: New Age International, 2006. – 284 p.

**References**

1. Ershov, Yu. A., Popkov, V. A., et al. (1992) *Biofizicheskaya khimiya. Khimiya biogennykh elementov* [Biophysical

*Chemistry. Chemistry of nutrients*] Moscow: Vysshaya shkola. [in Russian].

2. Vermeenko, K. N. & Kovalenko, V. N. (Eds.) (2000) *Sisternaya e`nzimoterapiya. Teoreticheskie osnovy, opyt klinicheskogo primeneniya* [Systemic enzyme. Theoretical basis of clinical experience]. Kyiv. [in Ukrainian].
3. Miskidzhyan, S. P., & Kravchenyuk, L. P. (1976) *Polyarografiya lekarstvennykh preparatov* [Polarography drugs] Kyiv: Vyshha shkola [in Ukrainian].
4. (2009) *Likarski zasoby. Nalezha klinichna praktyka: nastanova ST-NMOZU 42-7.0:2008*. [Drugs. Good Clinical Practice: guidance ST-N MOH 42-7.0:2008]. Kyiv: Morion. [in Ukrainian].
5. (2001) *Derzhavna farmakopeya Ukrainy* [The State Pharmacopoeia of Ukraine] Kharkiv: RIREG. [in Ukrainian].
6. Kapoor, R. C., & Aggarwal, B. S. (1991). *Principles of polarography*. New York: Wiley.
7. Zutshi, K. (2006). *Introduction to polarography and allied techniques* (Rev. 2nd ed.). New Delhi: New Age International.

**Сведения об авторах:**

Похмелькина С. А., к. хим. н., доцент каф. физической и коллоидной химии, Запорожский государственный медицинский университет. Чернега Г. В., к. хим. н., доцент каф. физической и коллоидной химии, Запорожский государственный медицинский университет.

Надійшла в редакцію 31.03.2014 р.