

УДК 546.77:546.78:541.131

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

*Е. Ф. Сперанская, В. Е. Мерцалова и И. И. Кулев*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Потенциалы окислительно-восстановительных систем . . . . .	2129
2. Состав и спектрофотометрия комплексных соединений . . . . .	2134
3. Электролиз растворов . . . . .	2136
4. Восстановление металлами и амальгамами . . . . .	2140
5. Полярография . . . . .	2141

Молибден и вольфрам широко применяются в производстве высококачественных сталей, электротехнике, гальваностегии и других областях. Большая роль принадлежит этим металлам в совершенствовании процессов химической технологии, где их применяют в качестве катализаторов. Вероятно, соединения этих металлов найдут также применение в полупроводниковой технике. В связи с этим получение металлов высокой степени чистоты приобретает большое значение. В решении этого вопроса видное место занимают электрохимические методы. Наряду с этим возникает проблема определения микросодержания молибдена и вольфрама в различных материалах и продуктах производства. В этом вопросе также важная роль принадлежит электрохимическим методам анализа.

Систематизирование накопившегося большого литературного материала по электрохимии молибдена и вольфрама в значительной мере облегчит труд исследователей, работающих в данной области.

## 1. ПОТЕНЦИАЛЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Особенность строения электронных оболочек молибдена и вольфрама обуславливает многообразие форм соединений, в которых молибден и вольфрам проявляют переменную валентность от двух до шести. Водородные соединения, столь характерные для элементов подгруппы серы, у молибдена и вольфрама неизвестны<sup>1</sup>. В соответствии с этим существует ряд окислительно-восстановительных систем молибдена и вольфрама, характеризующихся определенной величиной потенциала. Однако вследствие малой устойчивости некоторых соединений в водных растворах, значения окислительно-восстановительных потенциалов для этих систем неизвестны. В частности, в литературе нет данных для потенциалов систем  $M^V/M^{IV}$ ,  $M^{IV}/M^{III}$  и  $M^{III}/M^{II}$  в водных растворах. Чрезвычайно малой устойчивостью в водных растворах обладают соединения четырехвалентных молибдена и вольфрама, подвергающиеся реакции диспропорционирования, в результате которой образуются трех- и пятизарядные ионы.

Потенциалы других окислительно-восстановительных систем достаточно хорошо изучены.

Термодинамические расчеты потенциалов приводят к следующим данным<sup>2, 3</sup>:

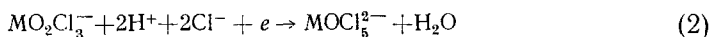
$$\begin{aligned} \text{Mo}^{\text{III}}/\text{Mo}_{\text{TB}} & -0,20 \text{ V}; & \text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{III}} & \sim 0,0 \text{ V} \\ \text{WO}_4^{2-}/\text{W}_{\text{TB}} & \sim -1,1 \text{ V}; & \text{W}^{\text{III}}/\text{W}_{\text{TB}} & > -0,05 \text{ V}; \\ \text{WO}_2/\text{W}^{\text{III}} & < -0,05 \text{ V}; & \text{WO}_3/\text{WO}^{3+} & +0,26 \text{ V}. \end{aligned}$$

Тщательные измерения потенциалов различных систем молибдена выполнили Ферстер с сотрудниками<sup>4</sup>. Выборочно эти данные приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, потенциал системы  $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$  зависит от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм. Указанная зависимость должна укладываться в рамки следующего соотношения

$$\varphi = \varphi_0 + 0,058 \lg \frac{[\text{Mo}^{\text{VI}}][\text{H}^+]^2}{[\text{Mo}^{\text{V}}]} \quad (1)$$

в соответствии с потенциалопределяющим процессом:



Практически измеренные величины потенциалов несколько отклонялись от теоретически рассчитанных по уравнению (1). Теоретический сдвиг потенциала при двукратном увеличении концентрации соляной кислоты должен был составлять:

$$0,058 \cdot 2 \lg 2 = 0,035 \text{ V}$$

ТАБЛИЦА 1  
Потенциалы системы  $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$   
в солянокислых растворах

Отношение $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$	Конц. кислоты, г-экв/л	Потенциалы, вольты (н.в.э)
		Pt
99:1	8	+0,822
99:1	4	+0,632
99:1	2	+0,593
97:3	2	+0,576
50:50	2	+0,532
3:97	2	+0,484
1:99	2	+0,470

Экспериментально найденные сдвиги потенциалов при переходе от 2 к 4 и 8 N HCl составляли соответственно 0,039 и 0,190 V. При этом потенциалы указанной системы в 4 и 8 N HCl должны иметь значения +0,628 и +0,663 V.

Несоответствие теоретических и экспериментальных величин было частично отнесено авторами за счет изменения активности соляной кислоты с изменением ее концентрации. С другой стороны,

авторы допускали образование более прочных хлоридных комплексов пентавалентного молибдена, что должно было неизбежно привести к сдвигу потенциала в положительную область с увеличением концентрации хлорид-иона.

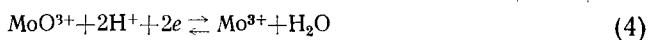
Нормальный окислительный потенциал данной системы был найден равным +0,400 V<sup>3</sup>.

Материал индикаторного электрода (Pt, Ir, Au) практически не оказывал влияния на величину потенциала.

Расчет потенциала системы  $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{III}}$  производили по уравнению:

$$\varphi = \varphi_0 + 0,029 \lg \frac{[\text{Mo}^{\text{V}}][\text{H}^+]^2}{[\text{Mo}^{\text{III}}]} \quad (3)$$

в соответствии с реакцией



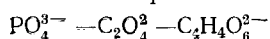
Данные табл. 2 показывают, что потенциалы этой системы сдвинуты в область более отрицательных значений по сравнению с потенциалами описанной выше системы. Здесь наблюдались те же закономерности в изменении величин потенциалов с изменением отношения концентраций окисленной и восстановленной форм, а также с изменением концентрации соляной кислоты.

Изменение концентрации соляной кислоты в два раза должно приводить к сдвигу потенциала на величину  $0,029 \cdot 2 \lg 2 = 0,017$  V. Для отношения концентраций окисленной и восстановленной форм, равного 100, потенциалы должны соответствовать  $+0,205$  V (4 N HCl) и  $+0,232$  V (8 N HCl). Измеренные величины отвечали более положительным значениям, а именно:  $+0,258$  и  $+0,322$  V. Следовательно, сдвиги потенциалов с увеличением концентрации соляной кислоты значительно превышали теоретически рассчитанные.

До Ферстера измерение потенциалов окислительно-восстановительных систем молибдена производил Чилесотти<sup>5</sup>. Измерения были выполнены в процессе титрования трехвалентного молибдена перманганатом калия. Данные Чилесотти значительно отличаются от данных Ферстера.

Система  $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$  была изучена также другими авторами<sup>6, 7</sup>, которые объяснили изменение потенциалов с изменением концентрации соляной кислоты не только влиянием концентрации ионов водорода, но и возникновением двух различных форм пятивалентного молибдена.

Изучением потенциалов окислительно-восстановительных систем в зависимости от концентрации комплексообразователей занимался Сырокомский<sup>8, 9</sup>. Было показано влияние на потенциал концентрации анионов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ). Введение комплексообразователей приводило к сдвигу потенциалов в область отрицательных значений. По величине сдвига потенциала анионы были расположены в ряд:



Влияние роданида на окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$  изучали Тараян и Экимян<sup>10</sup>.

С увеличением концентрации роданида потенциал сдвигается в область более положительных значений.

Потенциал системы  $\text{W}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{V}}$  впервые измерили Колленберг и Гуте<sup>11</sup>; они нашли значение  $+0,26$  V. Экспериментально найденная величина потенциала отклонялась от рассчитанной по формуле (1).

Экспериментальные данные были воспроизведены Черниковым и Горюшиной<sup>12, 13</sup> при потенциометрическом титровании шестивалентного вольфрама двухвалентным хромом.

Некоторую невоспроизводимость величин потенциалов систем, содержащих пятивалентный вольфрам, объясняли быстрой окисляемостью его кислородом воздуха. Но, по данным некоторых авторов<sup>14</sup>, растворы пятивалентного вольфрама устойчивы и могут быть использованы в качестве рабочих при оксидиметрическом титровании.

Систематическое изучение потенциалов окислительно-восстановительных систем вольфрама в растворах соляной кислоты осуществили Гейер и Хенце<sup>15, 16</sup>. Некоторые их данные приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 2

Потенциалы системы $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{III}}$ в солянокислых растворах		
Отношение $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{III}}$	Конц. кислоты г-экв/л	Потенциалы, вольты (н.в.э.)
		Pt
97:3	8	$+0,322$
97:3	4	$+0,258$
97:3	2	$+0,188$
50:50	2	$+0,114$
3:97	2	$+0,054$
1:9	2	$+0,054$

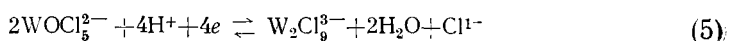
ТАБЛИЦА 3

Потенциалы окислительно-восстановительных систем в растворах соляной кислоты  
(по отношению к н.в.э.)

Система $W^{VI}/W^V$ при различных отношениях	Потенциал, вольты		Система $W^V/W^{III}$ при различных отношениях	Потенциал, вольты	
	12,5	8,0		12,5	9,5
90:10	+0,42	+0,29	90:10	+0,43	+0,03
50:50	+0,36	+0,20	50:50	+0,05	-0,03
10:90	+0,37	+0,16	10:90	-0,02	-0,11

Для получения вольфрама низшей степени окисления применяли электролиз с платиновым, ртутным и амальгмированным свинцовым электродами. При электролизе с платиновым электродом ( $Dk=0,01—0,03 \text{ А/см}^2$ ) был получен пятивалентный вольфрам. Скачок потенциала был резок лишь при достижении пятивалентного состояния. Дальнейший переход  $W^V$  в  $W^{III}$  не сопровождался резким изменением потенциала. В фосфорнокислых растворах восстановление протекало с трудом до пятивалентного вольфрама.

В отличие от молибдена, в основу расчета потенциала системы  $W^V/W^{III}$  положен потенциалопределяющий процесс



Следовательно, расчет следует производить по уравнению

$$\varphi = \varphi_0 + 0,029 \lg \frac{[W^V][H^+]^4}{[W_2Cl_9^{3-}]} \quad (6)$$

Как видно из уравнения (6), изменение концентрации ионов водорода должно более резко сказываться на величине потенциала, чем в случае аналогичной системы молибдена. Результаты измерения потенциалов этих систем при различной концентрации соляной кислоты показывают, что с ростом концентрации ионов водорода наблюдается сдвиг потенциала в область положительных значений, но строгой закономерности в изменении потенциала с изменением концентрации ионов водорода не наблюдается. Соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм существенно влияет на величину потенциала обеих систем.

Вместе с тем, суммарная концентрация окисленной и восстановленной форм практически не сказывается на величине потенциала. Введение фосфорной кислоты сдвигает потенциал в область отрицательных значений<sup>17</sup>. Щавелевая кислота и другие органические комплексообразователи вызывают обратный эффект. В щелочных растворах изучение потенциалов окислительно-восстановительных систем не производилось вследствие гидролитического разложения солей с образованием осадков. В присутствии же цианида калия был измерен потенциал системы  $W(CN)_8^{3-}/W(CN)_8^{4-}$  и найден равным +0,57 V. По утверждению ряда авторов существование  $W^{IV}$  в этих растворах достоверно<sup>2, 18</sup>.

На основании измерений величин потенциалов окислительно-восстановительных систем молибдена и вольфрама были разработаны методы их количественного оксидиметрического определения<sup>12, 13, 19-27</sup>.

Потенциалы металлического молибдена в растворах различных электролитов измеряли Акимов<sup>28</sup>, Шаталов<sup>29</sup> и др. Данные Акимова представлены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Потенциалы металлического молибдена в растворах электролитов, вольты (н.в.э.)					
3% NaCl			0,1N HCl		
мин.	5 мин.	зачистка	1 мин.	5 мин.	зачистка
+0,103	+0,080	—0,362	+0,338	+0,318	—0,072
0,1%N HNO <sub>3</sub>			0,1N NaOH		
1 мин.	5 мин.	зачистка	1 мин.	5 мин.	зачистка
+0,349	+0,323	—0,022	—0,326	—0,242	—0,602

Характерной особенностью приведенных величин является зависимость их от предшествующей механической обработки поверхности электрода: потенциалы электрода с незачищенной поверхностью много более положительны, чем потенциалы электрода, подвергнутого предварительной очистке. Последнее указывает на наличие окисных пленок на поверхности электрода.

По всей вероятности, влияние природы электролита на величину потенциала так или иначе связано с образованием окисных пленок. В соответствии с этим, потенциалы в растворах кислот более положительны, нежели в растворах щелочей (растворение пленки). С течением времени потенциал в растворах щелочи приобретает более положительные значения, очевидно, благодаря накоплению нерастворимых в щелочи продуктов окисления молибдена.

Шаталов<sup>29</sup> считает главным потенциалопределяющим фактором в случае молибдена концентрацию ионов водорода. Измерения потенциалов в зависимости от рН среды в пределах от 1 до 8 показали линейную зависимость этих величин. Эта зависимость может быть выражена эмпирическим соотношением:

$$\varphi = \frac{0,35}{0,40} - 0,045 \text{ рН}$$

Зависимость потенциала от природы аниона, по данным Шаталова<sup>29</sup>, показана в табл. 5.

Данные подобны приведенным в табл. 4. Наибольшее деполяризующее действие на молибден оказывают хлорид- и гидроксил-ионы.

Крюгер и Каленберг<sup>30</sup> изучали потенциалы молибдена в растворах различных электролитов, насыщенных инертными газами (табл. 6).

Сопоставление данных табл. 6 с данными табл. 5 затруднительно из-за несоответствия концентраций электролита. Однако сравнение некоторых данных (KOH, HCl) указывает на значительные сдвиги потенциалов в область отрицательных значений при насыщении раствора инертными газами. Причина сдвигов не ясна.

ТАБЛИЦА 5

Потенциалы металлического молибдена в растворах различных электролитов, вольты, н.в.э.

Концентрация электролита	Потенциал, вольты
3% N NaCl	+0,105 *
	—0,362 **
0,1N HCl	+0,330 *
	—0,092 **
0,1N HNO <sub>3</sub>	+0,329 *
	—0,019 **
0,1N NaOH	—0,228 *
	—0,660 **
1,0N HCl	+0,372 *
	+0,305 **
1,0N KOH	—0,320 *
	—0,400 **

\* Выдержка 5 минут.

\*\* Зачистка.

Подобная зависимость величин потенциалов от природы и концентрации аниона была получена рядом авторов для вольфрама<sup>28, 29, 31-33</sup>.

Данные Корнера<sup>31</sup> и Шаталова<sup>28</sup> приведены соответственно в табл. 7 и 8.

ТАБЛИЦА 6

Потенциалы молибдена в растворах электролитов, насыщенных инертными газами

Природа газа	Электролит	Потенциал, вольты, н.в.э.
N <sub>2</sub>	KCl	-0,246
	KOH	-0,695
	HCl	+0,085
H <sub>2</sub>	HCl	-0,228
	KOH	-0,680
	HCl	+0,094
Ar	KCl	-0,245
	KOH	-0,680
	HCl	+0,080
He	KCl	-0,250
	KOH	-0,645
	HCl	+0,074

ТАБЛИЦА 7

Потенциалы вольфрама в растворах электролитов по отношению к н.в.э.

Электролит	Потенциал, вольты
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+0,193
HCl	+0,256
HNO <sub>3</sub>	+0,311
KOH	-0,315
NaOH	-0,316
NH <sub>4</sub> OH	-0,238
KCN	-0,647
KF	+0,522
KCl	+0,563
KBr	+0,589
KI	+0,733
KNO <sub>3</sub>	+0,300
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+0,719

Из данных табл. 7 видна деполяризующая роль анионов на величину потенциала. В присутствии ионов Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> потенциал сдвигается в область отрицательных значений. В аммиачных и щелочных растворах также наблюдается значительный сдвиг потенциала в область отрицательных значений.

ТАБЛИЦА 8

Потенциалы вольфрама в растворах электролитов по отношению к н. в. э.

Электролит	Потенциал, вольты	Примечание	Электролит	Потенциал, вольты	Примечание
HCl	+0,345	в атм. H <sub>2</sub>	KI	+0,170	
	+0,305	в атм. N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+0,193	
	+0,311		KCl	0,00	
HNO <sub>3</sub>	-0,370	в атм. H <sub>2</sub>	KF	-0,045	
KOH	-0,320	в атм. N <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH	-0,238	

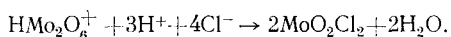
Данные Шаталова (табл. 8), полученные для вольфрама в тех же растворах, несколько отличаются от данных Корнера.

Разница, по всей вероятности, объясняется некоторой невоспроизводимостью состояния поверхности вольфрамового электрода. Зависимость потенциала вольфрама от pH раствора изучал Хольвен<sup>34</sup>. Благодаря прямой зависимости между потенциалом и величиной pH вольфрамовый электрод был рекомендован в качестве индикаторного для определения концентрации водородных ионов<sup>35</sup>.

## 2. СОСТАВ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Относительно состава соединений шестивалентных молибдена и вольфрама с неорганическими и органическими реактивами имеется обширная литература<sup>36-76</sup>.

Состав образующихся соединений в сильной степени зависит от природы и концентрации лиганда. Так, в разбавленных растворах соляной кислоты предполагают существование соединения  $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ <sup>56</sup>. С ростом концентрации соляной кислоты происходит образование катионной формы  $\text{HMo}_2\text{O}_6^+$ . Дальнейшее увеличение концентрации соляной кислоты до 5—6 *N* способствует образованию комплекса  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  по реакции



Хлоридным комплексам шестивалентного вольфрама приписывают состав  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WOCl}_4$ ,  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ <sup>11, 77</sup>. В водных растворах комплексы нестойки и подвергаются гидролизу с образованием осадка вольфрамовой кислоты. Максимум поглощения хлоридных комплексов шестивалентных молибдена и вольфрама наблюдается в УФ области. В сернокислых растворах возможно образование комплекса  $[\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]\text{H}^+$ .

Известны многочисленные гетерополикислоты молибдена и вольфрама, о составе и строении которых имеются достаточные данные<sup>37–39, 50–53</sup>. Состав гетерополисоединений изображается общей формулой  $\text{H}_3[\text{Э}_1(\text{M}_3\text{O}_{10})_4]_n\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_4[\text{Э}_2(\text{M}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Э}_1 = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  и др.;  $\text{Э}_2 = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  и др.

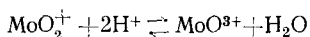
Насчитывается множество комплексных соединений шестивалентных молибдена и вольфрама с органическими реактивами. Часть из них обладает яркой окраской, что служит основой для количественного колориметрического определения молибдена. Состав образующихся соединений в ряде случаев не выяснен<sup>40–48, 54–76</sup>.

Хлоридные комплексы пятивалентного вольфрама обладают синей окраской и имеют максимум поглощения в области 600—700 *mμ*. Эти и подобные им соединения молибдена устойчивы к действию кислорода воздуха<sup>78</sup>.

Состав хлоридных комплексов пятивалентного вольфрама недостаточно изучен<sup>79–81</sup>.

В отличие от  $\text{W}^V$ , хлоридные комплексы  $\text{Mo}^V$  существуют в виде двух форм: мономера ( $>7 \text{ N HCl}$ ) и димера ( $<2,5 \text{ N HCl}$ ). В промежуточной области (2,5—7 *N HCl*) обе формы существуют в равновесии<sup>46, 78, 82–87</sup>. Однако, как отмечает Бабко<sup>82</sup>, при концентрации соляной кислоты от 3 до 6 *N* состав хлоридных комплексов  $\text{Mo}^V$  и условия их равновесия не установлены. Из растворов концентрированной соляной кислоты выделено соединение  $\text{M}_2(\text{MoOCl}_5)$ , где *M* — щелочной металл.

По мнению автора<sup>82</sup>, в растворах разбавленной соляной кислоты  $\text{Mo}^V$  не образует прочных хлоридных комплексов и, по всей вероятности, находится в растворе в виде катиона  $\text{MoO}_2^+$ . При повышении концентрации соляной кислоты образуется катион  $\text{MoO}^{3+}$ :



Дальнейшее увеличение концентрации соляной кислоты приводит к образованию комплексов  $\text{MoOCl}_2^+$ ,  $\text{MoOCl}_2^+$  и  $\text{MoOCl}_3$ .

Многократно исследовались условия образования и состав роданидных комплексов молибдена и вольфрама<sup>88–127</sup>.

Некоторые полагают, что состав роданидного комплекса вольфрама отвечает формуле  $\text{W}(\text{CNS})_5$ . По другим данным вольфрам в роданидном комплексе трехвалентен<sup>121</sup>, и состав комплекса отвечает формуле  $\text{WOCNS}$ . Максимум поглощения приходится на 400 *mμ*. По вопросу о валентности молибдена в роданидном комплексе существуют разноречивые мнения. Маас<sup>90</sup> и Краускопф<sup>91</sup> указывают, что молибден в

этих соединениях трехвалентен; Маркл<sup>93</sup> считает молибден четырехвалентным и, наконец, Сэнд<sup>92</sup>—пятивалентным. Исследования Бабко<sup>94, 95</sup>, а также других авторов<sup>99</sup> привели к заключению, что молибден в этом соединении пятивалентен. Состав соединения отвечает формуле  $\text{Mo}(\text{CNS})_5$  ( $\lambda_{\text{макс}}$  — 420  $m\mu$ ).

Имеются указания на существование неустойчивых в водных растворах галогенидных комплексов четырехвалентных вольфрама и молибдена<sup>128</sup> состава  $\text{MeCl}_4$ ,  $\text{MeBrCl}_3$  и других.

Наиболее хорошо изучены галогенидные комплексы трехвалентных вольфрама<sup>129</sup> и молибдена<sup>130–133</sup>.

По указанию различных авторов, трехвалентный молибден в солянокислых растворах существует в виде двух форм: зеленой и красной. Зеленая форма образуется в разбавленном растворе соляной кислоты. В связи с этим некоторые предполагали, что зеленая форма молибдена отвечает катионам  $\text{Mo}^{3+}$  или  $\text{MoO}^+$ ; а красная форма, образующаяся в концентрированных растворах соляной кислоты, — аниону  $\text{MoCl}_6^{3-}$ . По мнению других авторов<sup>131</sup>, наличие двух форм трехвалентного молибдена обусловлено *цис-транс*-изомерией комплекса одного и того же состава  $\text{MoOSCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $[\text{MoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ .

Зеленая форма нестойка и превращается в красную при повышении кислотности и температуры. Характерным свойством трехвалентного молибдена является сравнительно легкая окисляемость ионами водорода с переходом в пятивалентный молибден. Вследствие этого водные растворы трехвалентного молибдена неустойчивы. Спектрофотометрия растворов трехвалентного молибдена подтверждает наличие двух форм: на кривых  $D-\lambda$  обнаруживается два максимума (420  $m\mu$ , 520  $m\mu$ , 7  $N \text{ HCl}$ ) поглощения<sup>132, 133</sup>.

Разбавление раствора приводит к сдвигу максимума поглощения в область более коротких длин волн, что соответствует изменению состава комплексов с образованием, в конечном итоге, гидроокиси трехвалентного молибдена. Хлоридные комплексы трехвалентного вольфрама также существуют в виде двух форм:  $\text{H}_3\text{W}_3\text{Cl}_{14}$  и  $\text{H}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ , с максимумами поглощения в области 515  $m\mu$  (красная) и 462  $m\mu$  (желтая). Однако, по мнению других авторов<sup>129</sup>, наличие двух форм трехвалентного вольфрама обусловлено, как и в случае молибдена, *цис-транс*-изомерией.

Особую группу соединений составляют вольфрамовая и молибденовая сини<sup>134–139</sup>, состав которых точно не выяснен.

### 3. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ

Первую работу по электролитическому восстановлению шестивалентного молибдена выполнил Ган<sup>140</sup>. Эта работа носила качественный характер. Подобного рода исследования провели и другие авторы<sup>141–145</sup>. В частности, Гротгус<sup>141</sup>, восстанавливая шестивалентный молибден в растворах серной кислоты, отмечал появление на катоде синих окислов молибдена. Металлический молибден при этом не выделялся. Первую попытку выделить металлический молибден при электролизе с ртутным катодом осуществил Фери<sup>146</sup>. Электролиз производился на холоду при плотности тока 5  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Восстановленный молибден растворялся в ртути с образованием амальгамы. Позже Мейер<sup>147, 148</sup> получил амальгаму молибдена при электролизе серноокислых растворов. Исследования этого автора повторили Рассел<sup>149</sup> и Бок<sup>150</sup>, которые нашли оптимальные условия для количественного выделения молибдена (1–1,5  $N \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $Dk=0,6 \text{ A}/\text{cm}^2$ ). Электролиз с ртутным катодом был использован для целей количественного отделения молибдена от ряда элементов, не об-



разующих амальгамы. С другой стороны, электролиз с твердыми катодами оказался полезным для целей количественного выделения молибдена в виде окиси  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ <sup>151, 152</sup> и последующего количественного определения.

Детальное исследование процесса электролитического восстановления шестивалентного молибдена провели Чилесотти<sup>5, 130, 153</sup> и Ферстер<sup>4, 154</sup>. Эти авторы изучили влияние ряда факторов: материала электрода, природы и концентрации электролита, плотности тока и др. на процесс восстановления.

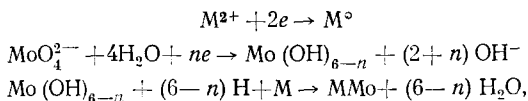
Данные, полученные Чилесотти, показали, что при невысоких плотностях тока ( $0,047 \text{ А/см}^2$ ) выход по току близок к 100%, но значительно снижается с повышением плотности тока. Изменение выхода по току с изменением концентрации соляной кислоты незакономерно: при переходе от 9 к 6  $\text{N HCl}$  выход по току снижается, затем вновь растет при переходе к более разбавленным растворам кислоты. Кривая изменения выхода по току со временем показывает значительные нерегулярные колебания. Первоначальное снижение выхода по току связано, по всей вероятности, с образованием на поверхности ртути нерастворимых продуктов, снижающих перенапряжение для выделения водорода. Последующий подъем кривой Чилесотти объяснял образованием амальгамы молибдена. Повышение температуры ускоряло процесс. Выход по току повышался. Наибольший выход по току наблюдался на свинцовом электроде; на ртутном и платиновом электродах были получены величины одного порядка.

Возможной причиной высокого выхода по току на свинце Чилесотти считает разряд ионов свинца, перешедших в раствор под действием окислителя (молибдена). Потенциал катода при электролизе с платиновым, ртутным и иридиевым катодами сдвигался в область более отрицательных значений, достигая величины 0,40 V. На оловянном и свинцовом катодах сдвиги потенциалов не наблюдались.

Как следует из приведенного обзора работ, выделение металлического молибдена при электролизе растворов с твердыми электродами не происходило. Однако в ряде работ была показана возможность выделения металлического молибдена в присутствии добавок солей железа, никеля и кобальта<sup>155–161</sup>.

Влияние добавок обычно рассматривают с точки зрения деполаризации процесса разряда  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  вследствие образования на катоде сплава. Кроме того, перенапряжение для выделения водорода на сплаве повышается по сравнению с чистым молибденом, что также благоприятно сказывается на протекании процесса.

Согласно Эрнесту и Хольту<sup>161</sup>, механизм электродной реакции следующий:



где  $n=1, 2, 3$ .

Как видно из приведенной схемы, авторы предполагают участие атомарного водорода в реакции восстановления  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ .

Процесс электролитического восстановления  $\text{W}^{\text{VI}}$  изучали многие исследователи.

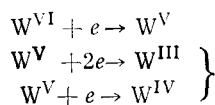
В одной из первых работ по электролизу вольфрама<sup>162</sup> имеется краткое указание на возможность получения амальгамы электролизом кислых растворов вольфраматов, содержащих плавиковую кислоту. Эта возможность была подтверждена в более поздних работах<sup>163</sup>.

Ляйзер<sup>163</sup> провел систематические исследования процесса электролитического восстановления  $W^{VI}$  с платиновым и свинцовым катодами. В качестве анода был использован никель. Во всех случаях наблюдалось образование труднорастворимых синих продуктов, состав которых автору не удалось установить. Выход по току был низок и составлял не более 3%.

В широком масштабе исследование выполнил Розенхайм<sup>164</sup>, который применял в качестве комплексообразователей фосфорную, мышьяковую и органические кислоты ( $H_2C_2O_4$ ,  $H_2C_4H_4O_6$ ). В качестве катода были исследованы свинец, платина, ртуть, цинк. Процесс восстановления протекал ступенчато. Судя по изменению окраски раствора (синяя, коричневая, вишневая), автор пришел к выводу об образовании пяти-, четырех- и трехвалентного вольфрама. Ни изменение плотности тока, ни изменение температуры не приводило к более глубокому восстановлению. Колленберг<sup>165, 166</sup> показал, что выход по току в случае применения ртутного катода не превышал 24%, резко снижаясь со временем. С уменьшением плотности тока выход по току несколько повышался. Восстановление протекало при отрицательных значениях катодного потенциала. Так, при плотности тока  $1,6 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> значение начальной величины потенциала составляло —0,70 В; при плотности тока  $4 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> начальный потенциал был близок к нулю.

В качестве конечного продукта восстановления на ртутном, свинцовом и оловянном катодах был получен трехвалентный вольфрам. Выход по току на ртутном катоде оказался много меньше, чем на свинцовом катоде.

Автор предлагает следующий механизм процесса восстановления:



На платиновом катоде конечным продуктом восстановления является лишь пентавалентный вольфрам.

Следует отметить, что окислительно-восстановительные системы молибдена и вольфрама, будучи обратимыми в равновесном состоянии, заметно поляризуются при электролитическом восстановлении<sup>154, 169</sup>. Полагают, что это связано с образованием нерастворимых пленок на поверхности электрода.

Нейман и Рихтер<sup>167</sup>, исследуя цианидные растворы вольфрама, пытались выделить на ртутном катоде металлический вольфрам. Результаты оказались безуспешными. Однако Джексон и сотрудники<sup>168</sup> подтвердили данные Фери<sup>162</sup> по получению амальгамы вольфрама, указав, что никакие другие кислоты, кроме плавиковой, не должны присутствовать в растворе. Оптимальная концентрация 4,6 N HF, плотность тока 0,60—1 А/см<sup>2</sup>.

Аналогично молибдену, выделение металлического вольфрама из водных растворов на твердых катодах не происходит. Из растворов же органических растворителей удалось выделить металлический вольфрам<sup>170, 171</sup>.

Необходимость получения вольфрамовых покрытий, обладающих высокой коррозионной стойкостью, обусловила проведение всесторонних исследований условий выделения металлического вольфрама из водных растворов. Впервые решил поставленную задачу Финк<sup>172</sup>. Полученные осадки вольфрама были плотны, блестящи и устойчивы не только к действию соляной и серной кислот, но даже азотной кислоты. Холт<sup>173</sup>

предложил для этой цели щелочной электролит. На холоду из щелочного раствора выделялся осадок окисей вольфрама. При 85° катод покрывался серебристо-белой пленкой металлического вольфрама. Выход по току составлял ~1%. Повышение плотности тока приводило к снижению выхода по току. Оптимальная плотность тока 0,1 А/см<sup>2</sup>. Фосфатные растворы также оказались пригодными для выделения металлического вольфрама. Но вес осадка не превышал 0,0077 г.

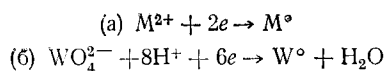
Хольт<sup>174-176</sup> показал, что выделение металлического вольфрама из водных растворов возможно лишь при условии наличия в растворе небольших примесей железа (0,001 г на 75 мл раствора). Катодный осадок содержит до 35% железа. Повышение или снижение концентрации железа в растворе в равной степени сказывается на качестве образующегося на катоде осадка. Как в том, так и в другом случае выделяется не металлический вольфрам, а окислы различного состава.

В качестве примесей, способствующих выделению металлического вольфрама, были предложены также никель, кобальт, медь<sup>177-179</sup>. Содержание вольфрама в катодном осадке не превышало 50%.

В более поздних работах Хольт<sup>180</sup> исследовал в качестве добавок алюминий, бериллий, цинк, марганец, олово, кадмий и др. Этому вопросу посвящены также работы других авторов<sup>181-185</sup>.

Механизм влияния добавок до сего времени не выяснен. По этому вопросу высказаны различные точки зрения<sup>180, 186-188</sup>.

1. При разряде W<sup>VI</sup> на катоде протекают два чередующихся процесса:



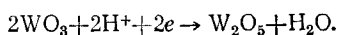
Реакция (а) протекает до полного покрытия поверхности тонким слоем металла. Образовавшийся тонкий слой металла-примеси действуют каталитически на разряд ионов W<sup>VI</sup>. Реакция (а) уступает место реакции (б). Следовательно, процессы чередуются. Перенапряжение водорода на чистых металлах (Fe, Co, Ni) меньше, чем на сплавах с вольфрамом<sup>180, 186, 188, 189</sup>.

2. Образование сплава происходит благодаря разряду смешанных комплексов вольфрама с металлом-примесью.

Для проверки этого предположения Хольт<sup>186</sup> применил полярографический метод. Автор нашел, что ф<sub>1/2</sub> второй волны восстановления никеля (—2,02 В) сдвигается в присутствии вольфрама к более положительным значениям (—1,67 В). Это, по мнению автора, указывает на разряд образовавшегося смешанного комплекса никеля и вольфрама.

3. Выделенный на катоде слой металла-примеси способствует образованию активной формы водорода. Последний восстанавливает W<sup>VI</sup>.

Сторонником теории гидрирования ряда соединений атомарным водородом, образующимся на поверхности катода, является Кобозев<sup>190-193</sup>. В одной из работ<sup>194</sup> было показано, что вольфрамовый ангидрид, помещенный на незначительном расстоянии от поверхности катода, приобретает синюю окраску в результате восстановления его атомарным водородом, эмитирующим с поверхности ртути. Однако, по указанию Багоцкого и Иофа<sup>195</sup>, вольфрамовый ангидрид не восстанавливается, не будучи в непосредственном контакте с катодом; авторы объясняют это прямым восстановлением WO<sub>3</sub> в W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



4. Деполяризация разряда W<sup>VI</sup> происходит благодаря образованию сплава вольфрама с металлом-примесью.

Этой точки зрения придерживаются Соловьева и Ваграмян<sup>187</sup>. Эти авторы отрицают теорию послойного отложения металлов. При послойном отложении должны наблюдаться колебания в величинах катодных потенциалов. В действительности же этого не наблюдается.

Электролитическое окисление вольфрама проходит через стадию образования  $WO_2$ ,  $W_2O_5$ ,  $WO_3$ <sup>196, 197</sup>.

Электролизу неводных растворов и расплавов солей вольфрама посвящен ряд работ<sup>198–200</sup>, рассмотрение которых выходит за рамки данного обзора.

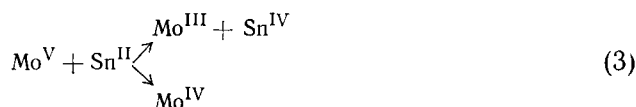
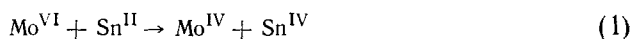
#### 4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛАМИ И АМАЛЬГАМАМИ

Для неэлектролитического восстановления шестивалентных молибдена<sup>201–223</sup> и вольфрама<sup>224–253</sup> применяли восстановители различной силы. Первые работы были посвящены применению в качестве восстановителей таких электроотрицательных металлов как свинец, кадмий и цинк. Восстановление цинком впервые применили Пизани<sup>201</sup> и Пфортден<sup>224</sup>. Позже метод был проверен рядом исследователей<sup>202, 203, 211, 225–231</sup>.

В качестве конечных продуктов были получены трехвалентные молибден и вольфрам. Восстановление протекало последовательно через образование четырех- и пятивалентных молибдена и вольфрама. Некоторые авторы не достигали определенной степени восстановления<sup>203–205</sup>.

В недавнее время<sup>206, 207</sup> в качестве восстановителя был использован металлический алюминий. По данным Ригеля и Шварца<sup>206</sup> в растворах 2 N HCl или 1,25 M  $H_2SO_4$  образуется вначале оранжевый пятивалентный и затем зеленый трехвалентный молибден.

В действительности, как показала проверка<sup>207</sup>, восстановление протекает лишь до пятивалентного состояния. Однако добавка соли двухвалентного олова приводит к более глубокому восстановлению. Механизм процесса, по мнению автора<sup>207</sup>, следующий:



Реакция (3) протекает после полного превращения  $Mo^{VI}$  в  $Mo^V$ .

В качестве восстановителей были изучены и такие электроположительные металлы, как серебро и ртуть<sup>208–212</sup>. Восстановление проводили в редукторах, заполненных свежесажженными ртутью или серебром. В растворах концентрированной соляной кислоты Фурман<sup>212</sup> наблюдал количественное превращение шестивалентного молибдена в трехвалентный. В разбавленных растворах соляной кислоты (1,5–3,5 N) образовывался лишь пятивалентный молибден.

Аналогичное действие оказывало серебро. Хольтье и Гейер<sup>205</sup> нашли данные по восстановлению  $Mo^{VI}$  ртутью и серебром хорошо воспроизводимыми и надежными.

Восстановление  $W^{VI}$  серебром и ртутью в концентрированной соляной кислоте<sup>248–250</sup> происходит до  $W^V$ .

Метод, основанный на предварительном восстановлении  $M^{VI}$  и  $W^{VI}$  серебром, был использован для количественного определения молибдена и вольфрама в Fe—Mo, Fe—W и Fe—Mo—W сплавах<sup>253</sup>.

Работами Сомейя<sup>217, 232, 236</sup> было положено начало применению в качестве восстановителей жидких амальгам.

В последующие годы процесс восстановления  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  и  $\text{W}^{\text{VI}}$  амальгамами изучали многие авторы<sup>213–223, 233–235, 237–252</sup>.

Амальгама висмута, в зависимости от кислотности раствора, восстанавливает  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  до трех- или пятивалентного состояния<sup>217</sup>. Шестивалентный вольфрам восстанавливается лишь в концентрированной соляной кислоте до  $\text{W}^{\text{V}}$ .

Амальгамы свинца, олова, кадмия и цинка количественно восстанавливают указанные металлы в трехвалентные<sup>223, 234</sup>. Однако, по мнению других авторов, при восстановлении амальгамой кадмия<sup>235</sup> и металлическим кадмием<sup>17</sup> образуется четырехвалентный вольфрам. Наличие фосфатов и фторидов препятствует восстановлению вольфрама<sup>237</sup>.

Относительно степени восстановления  $\text{W}^{\text{VI}}$  амальгамой свинца мнения различных авторов расходятся. Так, Сомейя<sup>236</sup>, Хольт<sup>237</sup>, Бабко<sup>238</sup> и Блазак<sup>239</sup> утверждают, что при 60° амальгама свинца переводит  $\text{W}^{\text{VI}}$  в  $\text{W}^{\text{III}}$ . По данным же Полотебновой<sup>240</sup>, свинец восстанавливает  $\text{W}^{\text{VI}}$  в  $\text{W}^{\text{IV}}$ . Возможно, что несоответствие данных вызвано различными температурными условиями.

Большая часть авторов склонны считать метод, основанный на предварительном восстановлении вольфрама и последующем оксидиметрическом титровании, непригодным для количественных целей. Тем не менее в последние годы метод был применен для анализа стали<sup>245</sup>.

Известны работы по восстановлению  $\text{W}^{\text{VI}}$  амальгамой свинца, цинка и натрия<sup>247</sup> в неводных растворах. Было найдено, что амальгама цинка производит полное восстановление в  $\text{W}^{\text{III}}$ , амальгама свинца — в  $\text{W}^{\text{IV}}$ , амальгама натрия неполно восстанавливает  $\text{W}^{\text{VI}}$  до  $\text{W}^{\text{IV}}$ .

## 5. ПОЛЯРОГРАФИЯ

Известен ряд работ, посвященных изучению процесса полярографического восстановления молибдена<sup>254–291</sup> и вольфрама<sup>292–312</sup> на капельном ртутном катоде.

Первую работу в этом направлении выполнил Уль<sup>254</sup>, который произвел восстановление в растворах азотной кислоты, используя в качестве комплексообразователей молочную и щавелевую кислоты. Полярограммы  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  состояли из двух волн с потенциалами полуволн  $-0,35$  и  $-0,50$  В (насыщ. к. э.). Пропорциональная зависимость высоты первой волны от концентрации молибдена была положена в основу метода количественного определения молибдена и фосфора. Штерн<sup>255</sup> применил метод Уля для анализа биологических материалов. Он получил две волны с потенциалами полуволн  $-0,40$  и  $-1,20$  В. Наблюдалась ярко выраженная зависимость высот волн от рН раствора. Зависимость высот волн от концентрации молибдена строго пропорциональна лишь в узком интервале концентраций молибдена<sup>256</sup>; вследствие этого полярографическое определение молибдена на фоне азотной кислоты мало перспективно.

По мнению Гохштейна<sup>257</sup>, процесс восстановления молибдена в азотнокислых растворах осложнен явлениями полимеризации. Автор предлагает фосфорную кислоту в качестве фона для полярографического определения молибдена.

Штаккельберг и сотрудники<sup>258</sup> нашли, что четкие волны молибдена получаются в сернокислых растворах. При этом концентрация серной кислоты должна быть не менее 18 N. Молибден дает одну волну с потенциалом  $-0,26$  В. Высота волны пропорциональна концентрации молибдена, что также позволяет использовать метод для целей количествен-

ного анализа<sup>259</sup>. Подробное исследование процесса в растворах серной кислоты выполнил Кольтгоф<sup>260</sup>.

Как указывает Штаккельберг<sup>258</sup>, волна восстановления молибдена появляется и в солянокислых растворах; она, по мнению автора, отвечает восстановлению не молибдена, а хлорной ртути, возникшей в результате окисления металлической ртути молибденовой кислотой.

Каневский и Шварцбург<sup>261</sup> получили катодные волны  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  в фосфорнокислой среде при концентрации фосфорной кислоты 88—90 об.%. Разработанный метод был применен для определения молибдена в рудах при содержании его 0,005—50%.

В растворах фосфорной кислоты протекает восстановление фосфорномолибденовой гетерополиокислоты. В последние годы опубликован ряд работ, посвященных полярографии гетерополиокислот молибдена: кремнемолибденовой, германиймолибденовой и др. Грассгофф и Хан<sup>262–265</sup> указывают, что при восстановлении указанных гетерополиокислот на капельном ртутном катоде происходит образование трех- и пентавалентного молибдена. Авторы нашли, что высоты волн зависят от концентрации кислоты.

Полярографии низших степеней окисления молибдена посвящено мало работ. В частности, восстановление пентавалентного молибдена изучал Дешмукх<sup>266</sup>. Раствор пентавалентного молибдена, полученный восстановлением гидразином, полярографировали на фоне серной кислоты. Полярограмма состояла из двух волн, которые, по мнению автора, обусловлены ступенчатым восстановлением в четырех- и трехвалентный молибден. Потенциалы полувольт в сильной степени зависят от кислотности раствора. При увеличении кислотности раствора потенциалы сдвигаются в область положительных значений.

Полярограммы в цитратном буферном растворе получил Мейтс<sup>267</sup>. Шестивалентный молибден дает одну волну с потенциалом полувольты —0,927 В. Вольфрам в этих условиях не восстанавливается, что позволяет использовать метод для количественного определения молибдена в присутствии вольфрама. Автор полагает, что восстановление протекает с образованием четырехвалентного молибдена. Перри и Якубик<sup>268</sup> считают, что в тартратных растворах в результате полярографического восстановления образуется трех- и пентавалентный молибден. Подобной точки зрения придерживаются Пексок и Парклюст<sup>269</sup>. Исследованию цитратных, оксалатных и тартратных комплексов полярографическим методом посвящена работа Пантани<sup>270</sup>.

В качестве комплексообразователя был предложен также комплексон III<sup>271–273</sup>, маскирующий мешающее влияние вольфрама. Для аналогичной цели был предложен и фторид аммония<sup>274</sup>.

Синякова и Глинкина<sup>275</sup> получили две волны восстановления  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  на фоне уксусной кислоты ( $\varphi_{1/2}$  —0,27 В и —0,73 В). С возрастанием концентрации уксусной кислоты вторая волна исчезает, а  $\varphi_{1/2}$  первой волны сдвигается в область положительных значений. Две четкие волны получаются также в растворе, содержащем комплексон III. Потенциалы полувольт зависят от рН раствора. Восстановление молибдена протекает также в нейтральной среде (щавелевокислый аммоний), но форма волны зависит от концентрации фона<sup>276</sup>.

На смешанных фонах ( $\text{HCl} + \text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) были обнаружены каталитические полярографические токи. Так, Джонс<sup>277</sup>, проводя восстановление  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  на фоне 0,75 М  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$  М  $\text{HClO}_4$ , обнаружил каталитическую волну, обусловленную реокислением трехвалентного молибдена в четырехвалентный хлорной кислотой. Потенциал полувольты равен —0,21 В.

Хольтен<sup>278</sup> использовал этот фон для количественного определения молибдена в минералах и рудах.

Метод оказался удобным при анализе титановых сплавов<sup>279</sup>. Вольфрам не мешает определению.

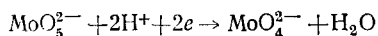
Изучение каталитической реакции в растворах хлорной кислоты производили Рехнитц и Лайтинен<sup>280</sup>. Они установили зависимость скорости процесса от ряда факторов, в частности, концентрации молибдена и хлорной кислоты.

Синякова и Глишкина<sup>281</sup> объяснили появление каталитического тока в растворах хлорной кислоты, содержащих  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , реокислением четырехвалентного молибдена в пятивалентный хлорной кислотой. Для подтверждения этого положения они сняли полярограммы молибдена, полученного восстановлением шестивалентного молибдена сульфатом двухвалентного железа, на фоне хлорной кислоты. Полярограмма состояла из одной волны с  $\varphi_{1/2}$ , отвечающим второй волне  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  на том же фоне. Трехвалентный молибден давал небольшую волну с более отрицательной величиной  $\varphi_{1/2}$  \*.

Хайт<sup>282-284</sup> также придерживается точки зрения о каталитическом действии четырехвалентного молибдена на реакцию восстановления хлорной кислоты.

Каталитические токи восстановления перхлоратов и нитратов используются для полярографического определения молибдена<sup>285, 286</sup>.

Кольтгоф и Перри<sup>287</sup> обнаружили каталитические токи на фонах  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Сила тока пропорциональна концентрации  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  и перекиси водорода. По мнению авторов, ион  $\text{MoO}_4^{2-}$  образует перекисное соединение  $\text{MoO}_5^{2-}$ , которое далее восстанавливается на ртутном капельном катоде в  $\text{MoO}_4^{2-}$ :



Влчек<sup>288</sup> полагает, что в растворах концентрированной серной кислоты полярографические токи  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  носят также каталитический характер и обусловлены реокислением  $\text{Mo}^{\text{V}}$  в  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  серной кислотой.

Кроме указанных кислых и нейтральных фонов, для восстановления молибдена были предложены фоны основного характера<sup>289</sup>.

Полярографический метод был применен для изучения состава цитратных, тартратных и фосфатных комплексов молибдена на фоне хлорной и азотной кислоты<sup>290</sup>. Таким образом, при изучении процесса полярографического восстановления  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  были использованы различные фоны с целью отыскания удобных в практическом отношении условий его количественного определения.

В некоторых из этих работ высказано предположение о механизме процесса. Однако мнения различных авторов по данному вопросу разноречивы, что говорит о недостаточной изученности процесса полярографического восстановления молибдена<sup>291</sup>. Это в равной степени относится и к каталитическим процессам.

Слабо изучен механизм процесса электролитического восстановления молибдена с большим ртутным катодом и восстановления его амальгамами.

\* Метод, примененный авторами, ошибочен: 1) авторы не исключали влияние железа и кадмия при полярографировании; 2) смещение  $\text{Mo}^{\text{III}}$  и хлорной кислоты перед полярографированием должно приводить к мгновенному окислению  $\text{Mo}^{\text{III}}$  ионами  $\text{ClO}_4^-$ . В этом случае в растворе появится промежуточный продукт восстановления хлорной кислоты — хлор.

Вопросу полярографического восстановления вольфрама посвящено сравнительно небольшое число работ.

Штаккельберг<sup>292</sup> исследовал процесс полярографического восстановления  $W^{VI}$  на капельном ртутном катоде в кислых, нейтральных и щелочных растворах и нашел, что в нейтральных и щелочных растворах вольфрам не восстанавливается, но в концентрированных растворах соляной кислоты дает волну с  $\phi_{1/2} = -0,42$  V. Четкая волна возникает также в присутствии фосфорной кислоты. Автор не указывает какой степени восстановления вольфрама отвечает данный процесс.

Лингейн и Смолл<sup>293</sup> подробно исследовали полярографическое восстановление  $W^{VI}$  в концентрированной соляной кислоте. Степень восстановления вольфрама устанавливали кулонометрическим или объемным методом — титрованием раствором иодата калия. Кроме того, авторы применили электролиз с ртутным катодом при контролируемом потенциале для выяснения механизма процесса. Идентификацию отдельных форм восстановленного вольфрама производили спектрофотометрическим методом. Авторы нашли, что  $W^{VI}$  в 12 N HCl дает две волны, причем первая волна начинается при нуле приложенной э. д. с., а  $\phi_{1/2}$  второй волны составляет  $-0,56$  V (насыщ. к. э.). В менее концентрированных растворах наблюдается сдвиг потенциала второй волны в отрицательную область. По соотношению констант диффузионного тока первой и второй волн авторы<sup>293</sup> делают заключение, что восстановление протекает соответственно до пяти- и трехвалентного состояния.

Данные кулонометрических измерений при соответствующих потенциалах ( $-0,40$  и  $-0,67$  V) и титрование иодатом подтверждают указанную точку зрения.

Наблюдаемые переходы окраски растворов связывают с изменением состава комплексов трехвалентного вольфрама. Красный  $WCl_5^{2-}$  самопроизвольно переходит в желтую и далее в зеленую форму  $W_2Cl_9^{3-}$ .

Лайтинен, Ольдхам и Циглер<sup>294</sup> изучили полярографическое поведение  $W^{VI}$  в солянокислых растворах, содержащих хлорную кислоту и хлорид лития. По наклону прямой  $\lg \frac{i}{id - i} - \phi$  определяли потенциал полуволны и число электронов, участвующих в реакции. Авторы<sup>294</sup> считают, что в процессе полярографирования образуется пяти- и трехвалентный вольфрам. Однако они не исключают возможности возникновения четырехвалентного вольфрама, поскольку обратный процесс проходит через стадию образования четырехвалентного. На участке первой волны в этих растворах наблюдается каталитический ток восстановления иона  $ClO_4^-$ . Лайтинен и Циглер<sup>295</sup> объяснили появление каталитического тока реокислением образующегося при полярографировании иона пятивалентного вольфрама хлорной кислотой. Каталитический ток велик и зависит не только от концентрации  $W^{VI}$ , но и от концентраций соляной и хлорной кислот. Каталитический ток был обнаружен и при полярографировании растворов, содержащих перекись водорода. Кольтгоф и Перри<sup>287</sup> установили зависимость силы каталитического тока от концентрации  $W^{VI}$ , перекиси водорода и кислоты. Максимальный каталитический ток наблюдался в сернокислых растворах. Авторы склонны считать, что изменения силы каталитического тока с изменением концентрации кислоты обусловлены различной степенью полимеризации  $W^{VI}$ .

Каталитический ток подавляется наличием в растворе комплексобразователей, что было использовано для определения состава щавелевокислых комплексов<sup>296</sup>.

В работах Суше<sup>297,298</sup> изучен процесс полярографического восстановления шестивалентного вольфрама в растворах различных неорганических комплек-



сообразователей ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{GeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$  и др.). Механизм этого процесса рассмотрен в работах других авторов<sup>299,300</sup>.

В новой работе Суше<sup>301</sup> изучен процесс полярографического восстановления метавольфраматов в растворах соляной и серной кислот. Электролиз с ртутным катодом в сочетании со спектрофотометрией говорят о ступенчатом восстановлении  $\text{W}^{\text{VI}}$  до  $\text{W}^{\text{V}}$  и  $\text{W}^{\text{III}}$  в концентрированных растворах кислот. В разбавленных растворах кислот появляются три и более волн. Потенциалы полуволн и высоты волн зависят от концентрации кислоты. Последнее Суше связывает с различной степенью полимеризации метавольфрамата и соответственно с изменением числа электронов, принимаемых каждой молекулой. Это число, по мнению автора, колеблется в пределах 21—36.

В ряде работ полярографический метод использован для исследования состава комплексов<sup>302,303</sup>.

По данным Пантани и Дезидери<sup>304</sup>,  $\text{W}^{\text{VI}}$  дает четко выраженную волну в растворах фосфорной кислоты ( $>4N$ ). В разбавленных растворах полярограммы состоят из трех и более волн. Авторы полагают, что восстановление протекает до пятивалентного состояния. Возникновение же нескольких волн они связывают с изменением коэффициента диффузии больших комплексных молекул с ростом концентрации кислоты.

При восстановлении шестивалентного вольфрама из солянокислых растворов, содержащих роданид аммония, возникают две волны, появление которых авторы объясняют последовательным восстановлением хлоридного и роданидного комплексов<sup>305</sup>.

В присутствии органических комплексообразователей (щавелевая, винная, лимонная кислоты и др.)  $\text{W}^{\text{VI}}$  также восстанавливается на ртутном капельном электроде в кислых растворах<sup>306—310</sup>. Высоты волн зависят от концентрации кислоты. Оптимальное значение pH определяется природой комплексообразователя.

Метод, основанный на применении в качестве фона крепкой соляной кислоты, был рекомендован для анализа сталей, сплавов и др.<sup>292, 311, 312</sup>.

Как показывают литературные данные, механизм полярографического восстановления шестивалентных молибдена и вольфрама еще не достаточно выяснен. Поэтому в справочной литературе степень восстановления вольфрама не указана. Это положение отражено в монографии Крюковой, Синяковой и Арефьевой<sup>291</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, М., 1962, стр. 324.
2. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954.
3. И. М. Кольтоф, В. А. Стенгер, Объемный анализ, Госхимиздат, М., 1, 1950, стр. 357, 365.
4. F. Foerster, E. Ficke, R. Hauswald, Ztschr. Elektrochem., **146**, 81 (1929).
5. A. Chilesotti, Там же, **12**, 173 (1906).
6. A. R. Tourky, H. K. El-Shamy, J. Chem. Soc., **1949**, 140.
7. H. K. El-Shamy, A. M. El-Agga, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1187 (1953).
8. В. С. Сырокомский, В. Б. Авиллов, Зав. лаб., **14**, 1279 (1948).
9. В. С. Сырокомский, В. Б. Авиллов, Там же, **16**, 11 (1950).
10. В. М. Тараян, М. Г. Экимян, Там же, **19**, 639 (1953).
11. O. Collenberg, A. Guthe, Ztschr. allg. anorg. chem., **136**, 252 (1924).
12. Ю. А. Черников, В. Г. Горюшина, Зав. лаб., **11**, 137 (1945).
13. Ю. А. Черников, В. Г. Горюшина, Там же, **12**, 397 (1946).
14. A. R. Tourky, I. M. Issa, A. M. Amin, Anal. Chim. Acta, **10**, 168 (1954).
15. R. Geyer, G. Henze, Ztschr. anal. Chem., **172**, 409 (1960).
16. R. Geyer, G. Henze, Там же, **177**, 185 (1960).
17. В. В. Степин, Е. В. Силаева, Зав. лаб., **19**, 409 (1953).
18. К. Н. Михалевич, В. М. Литвинчук, Ж. неорг. химии, **3**, 1846 (1958).

19. O. Tomicek, *Rec. trav. chim., Pays-Bas.*, **43**, 784 (1924).
20. H. Brintzinger, F. Oschatz, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **165**, 221 (1927).
21. H. Brintzinger, W. Schieferdecker, *Ztschr. anal. Chem.*, **78**, 110 (1929).
22. H. Brintzinger, B. Rost, Там же, **115**, 241 (1939).
23. H. Brintzinger, B. Rost, Там же, **115**, 250 (1939).
24. R. Flatt, F. Sommer, *Helv. chem. Acta*, **27**, 1522 (1944).
25. В. Г. Горюшина, Т. В. Черкашина, *Зав. лаб.*, **14**, 255 (1948).
26. А. И. Бусев, Ли Гын, *Ж. аналит. химии*, **13**, 519 (1958).
27. G. G. Rao, S. R. Sagi, *Talanta*, **10**, 169 (1963).
28. Г. В. Кларк, Г. В. Акимов, *Тр. 2-ой Всес. конф. по коррозии металлов*, **2**, 33 (1943).
29. А. Я. Шаталов, И. А. Маршаков, *ЖФХ*, **28**, 42 (1954).
30. A. C. Kruger, L. Kahlenberg, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **58**, 107 (1930).
31. W. E. Korner, Там же, **31**, 221 (1917).
32. S. E. S. Elwakkad, T. M. Safeut, I. A. Elsayed, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3770.
33. Б. Н. Кабанов, Л. Я. Поляк, *Ж. аналит. химии*, **11**, 678 (1956).
34. A. L. Holven, *Ind. Eng. chem., Anal. Ed.*, **21**, 935 (1929).
35. I. R. Baylis, *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 852 (1923).
36. F. Chauveau, *C. r.*, **243**, 2455 (1956).
37. J. F. Keggin, *Royal Soc. of London*, **144**, 75 (1934).
38. G. Jander, *Ztschr. Phys. Chem.*, **187**, 149 (1940).
39. Е. А. Никитина, *Гетерополисоединения*, Госхимиздат, М., 1962.
40. S. H. Allen, M. B. Hamilton, *Anal. Chim. Acta*, **7**, 483 (1952).
41. А. И. Бусев, *Аналитическая химия молибдена*, Изд. АН СССР, М., 1962.
42. А. И. Бусев, Чжан Фань, *Ж. аналит. химии*, **16**, 695 (1961).
43. А. И. Бусев, Чжан Фань, Там же, **16**, 578 (1961).
44. E. H. Havermans, F. Verbeck, J. Hoste, *Anal. Chim. Acta*, **26**, 326 (1962).
45. B. Sarme, *J. Sci. Ind. Research.*, **1613**, 478 (1957).
46. A. K. Majumdar, C. P. Saveriar, *Anal. Chim. Acta*, **22**, 158 (1960).
47. T. W. Gibbert, E. B. Sandell, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1087 (1960).
48. M. L. Moss, M. G. Mellon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 931 (1942).
49. В. И. Спицин, К. Г. Конева, *Ж. неорг. химии*, **1**, 2488 (1956).
50. C. Scheibler, *Ber.*, 801 (1872).
51. J. Lefort, *Chem. News.*, **45**, 57 (1882).
52. M. Jean, *C. r.*, **210**, 2237 (1955).
53. Н. К. Бабко, А. Г. Пилипенко, *Колориметрический анализ*, Госхимиздат, М.—Л., 1951.
54. A. P. Dumanski, S. I. Djatshkowski, *Kol. Ztschr.*, **48**, 49 (1929).
55. M. Sprenger, *J. prakt. Chemie*, **22**, 421 (1880).
56. F. Kehrmann, *Ber.*, **20**, 1813 (1887).
57. G. V. Knorre, *Ztschr. anal. Chem.*, **47**, 37 (1908).
58. G. V. Knorre, *Ber.*, **28**, 783 (1905).
59. E. Kafka, *Ztschr. anal. Chem.*, **52**, 501 (1913).
60. E. Eegriwe, Там же, **70**, 403 (1927).
61. W. R. Schoeller, C. Jahn, *Analyst*, **52**, 504 (1927).
62. G. Heyhe, *Ztschr. angew. Chem.*, **44**, 237 (1931).
63. S. Halberstadt, *Ztschr. anal. Chem.*, **92**, 86 (1933).
64. S. G. Simpson, W. C. Shub, M. A. Siminsky, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 243 (1938).
65. J. H. Yol, A. Z. Jones, Там же, **16**, 45 (1944).
66. P. Fischer, R. Spers, P. Lisan, Там же, **16**, 607 (1944).
67. D. A. Lambie, *Analyst*, **70**, 124 (1945).
68. С. Е. Бриккер, G. R. Waterbury, *Anal. Chem.*, **29**, 1093 (1957).
69. К. Е. Кляйнер, А. К. Клибус, *ЖОХ*, **28**, 2013 (1958).
70. Ch. E. Miller, *Analyst*, **69**, 109 (1944).
71. К. Б. Яцимирский, К. Е. Прик, *Ж. неорг. химии*, **7**, 1589 (1962).
72. P. Pascal, *Traité de Chimie Minérale*, **11**, 160 (1932).
73. M. J. Bailie, D. H. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3611.
74. А. А. Воронцова, И. В. Тананаев, *Ж. неорг. химии*, **5**, 964 (1960).
75. Г. С. Савченко, *Химия редких элементов*, 1955, вып. 2, 68.
76. O. Vartaretian, P. Sakellaridis, *C. r.*, **234**, 1621 (1952).
77. W. Reiders, J. A. M. van Liempt, *Rec. trav. chim. Pays-Bas.*, **50**, 1050 (1931).
78. A. R. Tourky, M. J. Fagan, H. K. El-Shamy, *Analyst*, **73**, 258 (1948).
79. A. R. Tourky, J. M. Issa, A. M. Daess, *Rec. trav. Chim., Pays-Bas*, **75**, 22 (1956).
80. I. M. Issa, A. M. Daess, *Analyst*, **44**, 89 (1955).
81. A. R. Tourky, I. M. Issa, A. M. Daess, *Anal. Chim. Acta*, **16**, 81 (1956).
82. Н. К. Бабко, Т. И. Гетьман, *Ж. неорг. химии*, **4**, 585 (1959).
83. S. R. Carter, F. U. Clews, *J. Chem. Soc.*, **125**, 1880 (1924).
84. L. Sacconi, R. Cini, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4239 (1954).

85. C. F. Hiskey, V. M. Meloche, Там же, **63**, 964 (1941).
86. C. F. Hiskey, V. M. Meloche, Там же, **62**, 1565 (1940).
87. C. F. Hiskey, V. M. Meloche, Там же, **61**, 3125 (1939).
88. L. Braun, Ztschr. anal. Chem., **6**, 86 (1867).
89. W. King, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 350 (1923).
90. J. Maas, J. Sand, Ber., **41**, 1861 (1908).
91. F. S. Krauskopf, C. E. Swartz, J. Am. Chem. Soc., **48**, 302 (1926).
92. J. Sand, O. Burger, Ber., **38**, 3384 (1905).
93. G. E. Markle, D. F. Boltz, Analyt. Chem., **25**, 1261 (1953).
94. Н. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, М.—Л., 1951.
95. Н. К. Бабко, ЖОХ, **17**, 642 (1947).
96. А. К. Бабко, О. Ф. Драко, Ж. аналит. химии, **12**, 342 (1957).
97. А. К. Бабко, Зав. лаб., **16**, 527 (1950).
98. И. А. Тананасв, А. П. Лохвицкая, Там же, **11**, 6 (1945).
99. А. Л. Давыдов, В. Ф. Мальцев, Там же, **8**, 264 (1939).
100. C. E. Crouthamel, C. E. Jonson, Analyt. Chem., **26**, 1284 (1954).
101. H. Freund, L. M. Wright, R. K. Brookshier, Там же, **23**, 784 (1951).
102. H. R. Centry, L. G. Sherrington, Analyst, **73**, 57 (1948).
103. H. Buss, H. W. Kohlschütter, S. Miedtank, Ztschr. anal. Chem., **178**, 1 (1960).
104. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Изд. АН УССР, Киев, 1955, стр. 169.
105. F. Feigl, P. Krumholz, Ztschr. angew. Chem., **45**, 674 (1932).
106. Ф. А. Ферьянчик, Зав. лаб., **3**, 301 (1934).
107. S. Ferjančič, Ztschr. anal. Chem., **97**, 332 (1934).
108. Ф. А. Ферьянчик, Зав. лаб., **6**, 289 (1937).
109. А. Т. Вознесенский, Там же, **9**, 25 (1940).
110. Н. С. Полуэктов, Там же, **10**, 92 (1940).
111. К. М. Попов, М. Н. Дорохова, Там же, **9**, 1315 (1940).
112. F. S. Grimaldi, V. North, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 652 (1943).
113. А. С. Шахов, Зав. лаб., **10**, 470 (1941).
114. Я. Д. Фридман, О. А. Сонгина, Тр. химич. ин-та Киргизского филиала АН СССР, вып. 1, 1946.
115. О. А. Сонгина, Изв. АН КазССР, сер. металлург., **1946**, вып. 1.
116. О. А. Сонгина, П. А. Карпова, Зав. лаб., **13**, 38 (1947).
117. О. А. Сонгина, М. Т. Козловский, Там же, **13**, 677 (1947).
118. Ф. А. Ферьянчик, Зав. лаб., **13**, 668 (1947).
119. W. Westwood, A. Mayer, Analyst, **72**, 464 (1947).
120. М. А. Попов, Зав. лаб., **14**, 34 (1948).
121. C. H. R. Gentry, L. G. Sherrington, Analyst, **73**, 57 (1948).
122. А. Г. Богданченко, А. Д. Сапир, Зав. лаб., **15**, 11 (1949).
123. Ю. А. Черников, Р. С. Тромм, Там же, **15**, 15 (1949).
124. H. Freude, M. L. Wright, R. K. Brookshier, Anal. Chem., **23**, 781 (1951).
125. C. E. Crouthamel, C. B. Johnson, Там же, **26**, 1288 (1954).
126. Д. Н. Финкельштейн, Зав. лаб., **22**, 911 (1956).
127. G. S. Smith, Ind. Chem., **21**, 250 (1945).
128. R. C. Joung, R. A. Landise, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4861 (1956).
129. R. A. Landise, R. C. Joung, Там же, **77**, 5288 (1955).
130. A. Chilesotti, Ztschr. Elektrochem., **12**, 146 (1906).
131. W. Wardlow, R. L. Wormell, J. Chem. Soc., **1927**, 130.
132. L. Guibe, P. Souchay, C. r., **244**, 780 (1957).
133. L. Guibe, P. Souchay, J. Chim. Phys., **54**, 684 (1957).
134. З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, ЖОХ, **26**, 2663 (1956); Тр. комиссии по аналит. химии, 1958, т. 8, 100.
135. G. Marchetti, Ztschr. anorg. Chem., **19**, 391 (1899).
136. З. М. Вайсберг, Б. Я. Дайн, Изв. сект. платины и других благородных металлов, АН СССР, 1951, № 26, 154.
137. L. T. Kurtz, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 855 (1942).
138. М. Л. Цай, Зав. лаб. **21**, 251 (1955).
139. Р. М. Вейцман, Там же, **23**, 153 (1957).
140. J. G. Gahn, Ann. Phys., **14**, 242 (1803).
141. C. I. T. De Grotthus, Ann. Chim., **57—58**, 54 (1806).
142. H. Buff, Ann. Chem. Pharm. **110**, 275 (1859).
143. W. Hampe, Chem. Ztg., **12**, 4 (1888).
144. O. Freih., V. d. Pfordten, Ber., **15**, 1925 (1882).
145. F. Peters, Angew. Elektrochem., **2**, 111 (1898).
146. M. I. Ferec, C. r., **122**, 733 (1896).

147. R. E. Meyer, J. Am. Chem. Soc., **26**, 1124 (1904).
148. R. E. Meyer, Ztschr. Elektrochem., **11**, 112 (1905).
149. F. J. L. Merrill, A. S. Russel, J. Chem. Soc., **1929**, 2389.
150. R. Bock, K. G. Hackstein, Ztschr. anal. Chem., **138**, 339 (1953).
151. L. G. Kollock, E. F. Smith, J. Am. Chem. Soc., **23**, 669 (1901).
152. L. G. Kollock, E. F. Smith, Ztschr. Elektrochem., **7**, 957 (1901).
153. A. Chilesotti, Там же, **12**, 198 (1906).
154. F. Foerster, E. Fricke, R. Hauswald, Ztschr. Physik. Chem., **146**, 177 (1929).
155. И. Н. Францевич, Т. Ф. Францевич-Заблудовская, Е. Ф. Жельвис, ЖПХ, **25**, 350 (1952).
156. Т. Ф. Францевич-Заблудовская, И. Н. Францевич, Д. К. Модылевич, ЖПХ, **27**, 413 (1954).
157. Т. Ф. Францевич-Заблудовская, ЖПХ, **28**, 700 (1955).
158. Т. Ф. Францевич-Заблудовская, А. И. Заяц, Тр. 4-го совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 524.
159. Т. Ф. Францевич-Заблудовская, К. Б. Кладницкая, ЖПХ, **30**, 400 (1957).
160. Т. Ф. Францевич-Заблудовская, Н. А. Фоминская, ЖПХ, **36**, 578 (1963).
161. D. W. Ernest, M. Z. Holt, J. Electrochem. Soc., **105**, 686 (1958).
162. M. Ferec, Bull. Soc. Chim. France, **19**, 213 (1898).
163. H. Leiser, Ztschr. Elektrochem., **13**, 690 (1907).
164. R. Rosenheim, Ztschr. angew. Chem., **22**, 1153 (1909).
165. O. Collenberg, J. Backer, Ztschr. Elektrochem., **30**, 230 (1924).
166. O. Collenberg, K. Nillson, Там же, **31**, 555 (1925).
167. B. Neumann, H. Richter, Там же, **30**, 474 (1924).
168. K. S. Jackson, A. S. Russel, I. L. Merrill, J. Chem. Soc., **1929**, 2394.
169. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИЛ, М., 1951, стр. 659.
170. A. Fischer, Ztschr. allg. anorg. Chem., **81**, 102, 170 (1913).
171. J. A. M. van Liempt, Ztschr. Elektrochem., **31**, 249 (1925).
172. C. G. Fink, F. L. Jones, Trans. Elektrochem. Soc., **59**, 461 (1931).
173. M. L. Holt, L. Kahlander, Metal Industry (N. Y.), **31**, 94 (1933).
174. M. L. Holt, Trans. Elektrochem., Soc., **66**, 453 (1934).
175. M. L. Holt, D. Smalheim, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 254 (1939).
176. M. L. Holt, Там же, **71**, 301 (1937).
177. W. E. Clark, M. L. Holt, Trans. Elektrochem. Soc., **94**, 244 (1948).
178. M. H. Lietzke, M. L. Holt, Там же, **94**, 252 (1948).
179. L. E. Vaaler, M. L. Holt, Там же, **90**, 43 (1946).
180. D. R. Markwell, M. L. Holt, Там же, **104**, 489 (1957).
181. C. Lebrun, Galvano, **77**, 24 (1938).
182. L. E. Yntema, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3775 (1932).
183. Л. Н. Гольц, В. Н. Харламов, ЖПХ, **9**, 631, 640 (1936).
184. С. И. Скляренко, О. С. Дружинина, ЖПХ, **13**, 1326 (1940).
185. W. D. Treadwell, R. Nieriker, Helv. Chim. Acta, **24**, 1067 (1941).
186. M. L. Holt, L. E. Vaaler, J. Electrochem. Soc., **94**, 50 (1948).
187. З. А. Соловьева, А. Т. Ваграмян, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 230.
188. Т. Р. Ноар, I. A. Bucklow, Chem. a. Ind. **33**, 1061 (1955).
189. А. Г. Печерская, В. В. Стендер, ДАН, **75**, 831 (1950).
190. Н. И. Кобозев, ЖФХ, **25**, 1111 (1951).
191. Н. И. Кобозев, ЖФХ, **26**, 438 (1952).
192. Н. И. Кобозев, ЖФХ, **26**, 113 (1952).
193. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, ЖФХ, **22**, 1511 (1948).
194. О. М. Полтарак, ЖФХ, **27**, 599 (1953).
195. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 53, 439.
196. S. E. Wakkad, H. A. Rizk, J. G. Edaid, J. Phys. Chem., **59**, 1004 (1955).
197. В. А. Лавренко, ЖФХ, **35**, 1095 (1961).
198. Shoo-Tze Leo, Tsing-Nang Shen, Trans. Electrochem. Soc., **66**, 461 (1934).
199. L. Weiss, Ztschr. anorg. Chem., **65**, 279 (1910).
200. D. B. Keyes, S. Swamy, Metal Ind., **37**, 87 (1930).
201. F. Pisani, C. r., **59**, 289 (1864).
202. E. Müller, P. Brun, G. Unger, Ztschr. Elektrochem., **33**, 182 (1927).
203. J. Kasser, Ztschr. anal. Chem., **75**, 457 (1928).
204. W. D. Treadwell, M. Lutew, A. Rheiner, Helv. chim. Acta, **4**, 562 (1921).
205. R. Holtje, R. Geyer, Ztschr. anorg. Chem., **246**, 243 (1941).
206. E. R. Riegel, R. D. Schwartz, Analyt. Chem., **26**, 410 (1954).
207. R. G. De Carvalho, Anal. Chim. Acta, **14**, 28 (1956).
208. G. H. Walden, L. P. Hammet, S. M. Edmonds, J. Am. Chem. Soc., **56**, 350 (1939).

209. N. Birnbaum, G. H. Walden, Там же, **60**, 64 (1938).  
210. G. G. Rao, M. Suryanarayana, *Analyst*, **88**, 590 (1963).  
211. B. Stehlik, *Coll. zech. Chem. Comm.*, **4**, 418 (1932).  
212. N. H. Furman, W. M. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1689 (1936).  
213. N. Kano, *J. Chem. Soc. Japan*, **43**, 333 (1922); *C. A.*, **16**, 2818 (1922).  
214. N. Kano, *J. Chem. Soc. Japan*, **43**, 550 (1922); *C. A.*, **17**, 247 (1923).  
215. T. Nakazono, *J. Chem. Soc. Japan*, **42**, 526 (1921); *C. A.*, **16**, 1543 (1922).  
216. T. Nakazono, *J. Chem. Soc. Japan*, **48**, 17 (1927); *C. A.*, **22**, 1932 (1928).  
217. K. Someya, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **152**, 368 (1926).  
218. T. Tashiro, *J. Chem. Soc. Japan*, **53**, 13 (1932).  
219. Г. А. Панченко, *ЖПХ*, **8**, 361 (1935).  
220. А. Ф. Андреев, *Зав. лаб.*, **6**, 793 (1937).  
221. Е. И. Фогельсон, Н. В. Калмыкова, Там же, **11**, 31 (1945).  
222. J. Dolezal, B. Moldan, J. Zvuka, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **24**, 3769 (1959).  
223. Е. Ф. Сперанская, В. Е. Мерцалова, *Химия и химическая технология*, том II, сб. статей аспирантов и соискателей, МВ и ССО КазССР, Алма-Ата, 1964 г.  
224. O. Pfordten, *Ber.*, **16**, 508 (1883).  
225. O. Herting, *Ztschr. angew. Chem.*, **14**, 165 (1901).  
226. G. Dotreppe, *Chim. et Ind.*, **25**, 173 (1931).  
227. M. L. Holt, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 476 (1934).  
228. E. Kuklin, *Stahl u. Eisen*, **24**, 27 (1904).  
229. E. Knecht, E. Hibbert, *Analyst*, **36**, 96 (1911).  
230. E. Knecht, E. Hibbert, *Ztschr. anal. Chem.*, **62**, 23 (1923).  
231. R. C. Lopez, L. V. Tingairino, *C. A.*, **43**, 5699 (1949).  
232. K. Someya, *Ztschr. anorg. Chem.*, **163**, 206 (1927).  
233. M. Kibiku, *Bunseki Kagaku*, **6**, 356 (1957); *C. A.*, **52**, 12668 (1958).  
234. J. W. Mellor, *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry*, **11**, 673 (1931).  
235. C. Joshimura, *J. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect.*, **73**, 701 (1952); *C. A.*, **47**, 5291 (1953).  
236. K. Someya, *Ztschr. anorg. Chem.*, **145**, 168 (1925).  
237. M. L. Holt, A. G. Gray, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **12**, 144 (1940).  
238. А. К. Бабко, *Наукові записки. Київський державний університет, Хімічний збірник*, **1**, 147 (1935).  
239. F. Vlasak, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, **10**, 278 (1938).  
240. Н. А. Полотебнова, Л. М. Врановер, *Уч. записки Кишинев. унив.*, **14**, 119 (1954).  
241. C. Joshimura, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **74**, 116 (1953); *C. A.*, **47**, 7940 (1953).  
242. Н. А. Тананаев, Е. Давишавили, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1937**, 397.  
243. W. S. Stephen, *Industrial Chemist*, **29**, 79 (1953).  
244. W. S. Stephen, Там же, **29**, 169 (1953).  
245. C. L. Luke, *Anal. Chem.*, **33**, 1965 (1961).  
246. Н. А. Тананаев, *Объемный анализ*, ГОНТИ, Свердловск — Москва, 1939, стр. 351.  
247. H. M. Stevens, *Anal. Chim. Acta*, **19**, 334 (1958).  
248. C. Joshimura, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **73**, 362 (1952); *C. A.*, **47**, 2627 (1953).  
249. C. Joshimura, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **76**, 404 (1953).  
250. R. Weiner, P. Boriss, *Ztschr. anal. Chem.*, **168**, 195 (1959).  
251. Е. Ф. Сперанская, *Металлургич. и химич. пром-сть Казахстана*, **6**, 68 (1961).  
252. Е. Ф. Сперанская, *Изв. ВУЗов, Химия и химич. технол.*, **6**, 195 (1963).  
253. J. B. Headridge, M. S. Taylor, *Analyst*, **88**, 590 (1963).  
254. F. A. Uhl, *Ztschr. anal. Chem.*, **110**, 102 (1937).  
255. A. Stern, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 74 (1942).  
256. В. И. Гороховская, *Тр. Казанского химико-технол. ин-та*, в. 21, 113 (1956).  
257. Я. П. Гохштейн, *ЖОХ*, **10**, 1725 (1942).  
258. M. V. Stackelberg, P. Klinger, W. Koch, E. Krath, *Arch. Eisenhüttenw.*, **12**, 59 (1939).  
259. M. Z. Nichols, L. H. Rogers, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 137 (1944).  
260. I. M. Kolthoff, I. Hodara, *J. Electroanal. Chem.*, **4**, 369 (1962).  
261. Е. А. Каневский, Л. Е. Шварцбург, *Зав. лаб.*, **9**, 283 (1940).  
262. K. Grasshoff, H. Hahn, *Ztschr. anal. Chem.*, **168**, 247 (1959).  
263. H. Hahn, K. Grasshoff, Там же, **173**, 29 (1960).  
264. K. Grasshoff, H. Hahn, Там же, **173**, 190 (1960).  
265. K. Grasshoff, H. Hahn, Там же, **180**, 18 (1961).  
266. G. S. Deshmukh, J. P. Srivastava, Там же, **176**, 28 (1960).  
267. L. Meits, *Anal. Chem.*, **25**, 1752 (1953).

268. E. P. Parry, Jakubik, Там же, **26**, 1294 (1954).  
269. R. Pecsok, R. Parklusi, Там же, **27**, 1920 (1955).  
270. F. Pantani, Ricerca scient., Ser. A **3**, № 5, 641 (1963).  
271. R. Klement, Ztschr. anal. Chem., **136**, 17 (1952).  
272. R. Přibil, A. Blazek, Coll. Czech. Chem. Comm., **16**, 561 (1953).  
273. Р. Пршбил, Комплексоны в химическом анализе, М., ИЛ, 1960, стр. 225.  
274. Е. Ф. Сперанская, М. Т. Козловский, Зав. лаб., **30**, 403 (1964).  
275. С. И. Синякова, М. И. Глинкина, Ж. аналит. химии, **13**, 186 (1958).  
276. И. А. Коршунов, К. М. Шенникова, Там же, **4**, 5 (1949).  
277. C. B. Jones, Anal. Chim. Acta, **10**, 584 (1954).  
278. C. H. Holten, Acta chem. Scand., **15**, 943 (1961).  
279. M. Codell, J. J. Micula, G. Narwitz, Anal. Chem., **25**, 1441 (1953).  
280. G. A. Rechnitz, H. A. Laitinen, Там же, **33**, 1473 (1961).  
281. С. И. Синякова, М. И. Глинкина, Ж. аналит. химии, **11**, 544 (1956).  
282. G. P. Haight, Anal. Chem., **23**, 1505 (1951).  
283. G. P. Haight, W. F. Sager, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6056 (1952).  
284. G. P. Haight, Acta Chem. Scand., **15**, 2012 (1961).  
285. M. G. Johnson, R. J. Robinson, Anal. Chem., **24**, 366 (1952).  
286. Р. У. Бикбулатова, С. И. Синякова, Ж. аналит. химии, **19**, 1434 (1964).  
287. I. M. Kolthoff, E. P. Parry, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5315 (1951).  
288. A. Vlček, Chem. Listy, **47**, 1162 (1953).  
289. H. Wolfson, Nature, **153**, 375 (1944).  
290. E. W. Zahnow, R. J. Robinson, J. Electroanal. Chem., **3**, 263 (1962).  
291. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, М., 1959, стр. 340.  
292. M. V. Stackelberg, P. Klinger, W. Koch, E. Krath, Arch. Eisenhüttenw., **12**, 249 (1939).  
293. J. J. Lingane, L. A. Small, J. Am. Chem. Soc., **71**, 973 (1949).  
294. H. A. Laitinen, K. B. Oldham, W. A. Ziegler, Там же, **75**, 3048 (1953).  
295. H. A. Laitinen, W. A. Ziegler, Там же, **75**, 3045 (1953).  
296. К. Б. Яцимирский, Л. И. Бударин, Ж. неорг. химии, **7**, 1824 (1962).  
297. P. Souchay, Ann. Chim., **18**, 73, 169 (1943); **19**, 102 (1944); **20**, 73, 96 (1945).  
298. A. Tchakirian, F. Souchay, Ann. Chim., **1**, 232 (1946).  
299. B. Breuer, S. Navobian, Analyt. Chim. Acta, **16**, 497 (1957).  
300. Е. Ф. Сперанская, Ж. аналит. химии, **18**, 9 (1963).  
301. P. Souchay, C. Tourne, C. r., **254**, 4176 (1962).  
302. W. E. Clark, M. H. Litzke, J. Electrochem. Soc., **99**, 245 (1952).  
303. R. Ripan, A. Duca, N. Calu, Studii si cercetari Chim. Acad. RPR. Fil. Cluj, **11**, 7 (1960).  
304. F. Pantani, P. Desideri, La Ricerca Scientifica, **1**, 240 (1961).  
305. А. С. Тихонов, З. Г. Гоман, Зав. лаб., **17**, 916 (1951).  
306. L. E. Reichen, Analyt. Chem., **20**, 1302 (1954).  
307. P. Beran, C. I. Dolezal, V. Simon, J. Zvka, Chem. Listy, **44**, 1115 (1953).  
308. З. С. Мухина, А. А. Тихонова, Зав. лаб., **22**, 1154 (1956).  
309. Г. С. Дешмукх, Дж. П. Сривастава, Ж. аналит. химии, **15**, 601 (1960).  
310. F. Pantani, Ricerca scient, Ser. 2, **3**, 873 (1962).  
311. Б. Я. Каплан, И. Я. Сороковская, Зав. лаб., **29**, 391 (1963).  
312. I. A. Bucklow, T. P. Hoar, Metallurgia, **48**, 317 (1953).

Казахский государственный  
университет