

РЕЗЮМЕ. Методом інверсійної вольтамперометрії вивчено анодну поведінку ртуті, попередньо осадженої на скловуглецевому електроді, залежно від природи, концентрації фону і впливу інших факторів. Показано, що електророзчинення ртуті на фоні йодиду калію в присутності добавок деяких карбонових кислот йде зворотно, супроводжується утворенням комплексів складу HgI_4^{2-} і ускладнюється адсорбційними явищами.

1. Козин Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов.— Киев: Наук. думка, 1989.— 463 с.
2. Брайнина Х. З., Нейман Е. Я. Концентрирование веществ в полярографическом анализе. Сообщ. 14. Комплексообразование в инверсионной вольтамперометрии металлов // Журн. аналит. химии.— 1971.— 26, № 5.— С. 875—880.
3. Маркова И. В., Синякова С. И. Исследование инверсионно-вольтамперометрического поведения кобальта в роданидных растворах на стационарном ртутном микроэлектроде // Там же.— № 6.— С. 1139—1143.
4. Маркова И. В., Синякова С. И., Широкова В. И. Инверсионная вольтамперометрия железа на ртутном электроде в растворах роданида калия // Там же.— 1973.— 28, № 11.— С. 2214—2219.
5. Пнев В. В., Московских Л. А., Пугрова В. С. Инверсионная полярография ртути на графитовом электроде // Там же.— № 10.— С. 1918—1922.
6. Gupasingham H., Ang K. P., Ngo C. C. Medium effects in the stripping voltametry of mercury // Analyst.— 1988.— 113, N 10.— P. 1533—1536.
7. Лошкарев Ю. М., Варгальок В. Ф. Эффекты адсорбции комплексов при электровосстановлении катионов металлов // Полярография, проблемы и перспективы.— Рига: Зинатне, 1977.— С. 174—188.
8. Электрохимические процессы в системе $Hg-Hg(II)-I^-/X$. З. Брайнина, В. М. Камышова, Н. Ю. Стожко и др. // Электрохимия.— 1989.— 25, № 8.— С. 1100—1105.
9. Пилипенко А. Т., Кладницкая К. Б. Применение аскорбиновой кислоты в анализе // Завод. лаб.— 1966.— 32, № 1.— С. 3—10.
10. Хаханина Р. М., Татауров В. П., Брайнина Х. З. Электроды в инверсионной электроаналитической химии // Там же.— 1988.— 54, № 2.— С. 1—13.
11. Гороховская В. И., Гороховский В. М. Практикум по электрохимическим методам анализа.— М.: Высш. шк., 1983.— 191 с.
12. Электроразложение металлов с поверхности индифферентного электрода. VI. Процессы, осложненные химической реакцией / Х. З. Брайнина, А. М. Ильин, Г. В. Ярунина, Е. Я. Нейман // Электрохимия.— 1971.— 7, № 6.— С. 888—893.
13. Багрий В. А., Шаповал Г. С. Адсорбция бензойной кислоты на стали и стеклоуглероде // Укр. хим. журн.— 1987.— 53, № 12.— С. 1293—1296.
14. Кравцов В. И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1969.— 142 с.

Ин-т коллоид. химии и химии воды АН Украины, Киев

Поступила 11.04.92

УДК 541.138—539.183

А. Т. Васько, С. Н. Олифиренко, Т. С. Чернокожа

СОСТАВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА И ПРОДУКТОВ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в гальваническом вольфраме непосредственно после его получения из водных растворов установлен $W(0)$, причем его относительное количество возрастает по мере приближения к подложке. При взаимодействии с водой $W(0)$, входящий в гальваническое покрытие, полностью окисляется, т. е. кинетические затруднения, характерные для W в равновесном состоянии, отсутствуют.

В работе [1] нами было показано, что гальванический вольфрам находится в невно кристаллическом состоянии. Для установления состава гальванического вольфрама, включая степени окисления металла, в настоящей работе использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

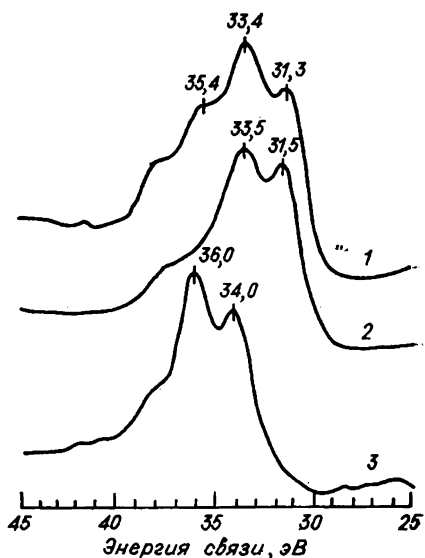
Исследуемый образец представлял собой выделенный из водного раствора тонкий слой гальванического вольфрама толщиной 1,5 мкм,

© А. Т. Васько, С. Н. Олифиренко, Т. С. Чернокожа, 1992

нанесенный на металлическую подложку. Для защиты от окисления воздухом образец погружали в жидкий азот. Исследованию также подвергался образец, выдержанный в бидистиллированной воде в течение 15 ч.

Исследования методом РФЭС в области $W4f_{7/2}$ проводили на спектрометре IEE-15 фирмы «Varian» (энергия электронного пучка 1486 эВ, вакуум 10^{-7} Торр, рентгеновское излучение $AlK_{\alpha,2}$), непосредственно от поверхности покрытия, а также после снятия с поверхности ионным травлением слоя толщиной около 30 Å. Травление осуществлялось ионами Ag^+ при напряжении 1 кВ и токе 6 мкА со скоростью около 3 Å в секунду. Локальность метода РФЭС по глубине составляет 10–20 Å.

Как следует из рисунка, энергия связи $4f_{7/2}$ -электронов вольфрама, соответствующая наиболее восстановленной и наиболее окисленной формам рассматриваемого металла, с большой точностью совпадает со значениями этого параметра для $W(0)$ и WO_3 , приведенными в работе [2], т. е. фор-



Фотоэлектронные спектры $4f_{7/2}$ -электронов вольфрама: 1 — гальванический вольфрам, защищенный от окисления посредством погружения в жидкий азот; 2 — тот же образец, но после стравливания слоя в 30 Å; 3 — гальванический вольфрам после взаимодействия с водой.

мы $W(0)$ и $W(+6)$ надежно идентифицируются. Если согласиться с авторами [2], что зависимость энергии связи от степени окисления вольфрама линейна, то регистрируемые значения энергии связи могут соответствовать следующим степеням окисления вольфрама. На поверхности гальванического вольфрама, защищенного от окисления посредством погружения в жидкий азот, фиксируются энергия связи 31,3, 33,4 и 35,4 эВ, что соответствует степеням окисления вольфрама 0, +2,7 и +5. В этом же объекте, но после травления на глубине 30 Å значения энергии связи составляют 31,5 и 33,5 эВ, что соответствует степеням окисления 0 и +2,7. Отметим, что по мере приближения к подложке относительное содержание $W(0)$ возрастает. На поверхности продукта взаимодействия гальванического вольфрама с водой регистрируются энергии связи 34,0 и 36,0 эВ, соответствующие степеням окисления +3,4 и +6. Таким образом, при взаимодействии с водой $W(0)$ полностью переходит в более окисленные формы. Этот факт неожиданный, поскольку для такого металла, как вольфрам, находящегося в равновесном состоянии, характерны кинетические затруднения в реакции взаимодействия с водой (образуется защитная оксидная пленка).

Отмеченная особенность гальванического вольфрама вызвана малым размером кристаллитов и сильно напряженным состоянием его кристаллической решетки [1]. Что касается дробных значений степени окисления, то они могут быть отнесены к комплексам с межвалентным переносом заряда, например $W^{2+} - W^{3+} \rightleftharpoons W^{3+} - W^{2+}$ или $W^{3+} - W^{4+} \rightleftharpoons W^{4+} - W^{3+}$, причем комплексы могут быть не строго симметричными.

Авторы признательны коллективу лаборатории спектроскопии поверхности твердого тела Института металлофизики АН Украины за помощь в работе.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії у гальванічно-му вольфрамі безпосередньо після його отримання з водних розчинів встановлений $W(0)$, його відносна кількість зростає з наближенням до підкладки. При взаємодії з водою $W(0)$, який входить у гальванічне покриття, повністю окислюється, тобто кінетичні утруднення, що характерні для W у рівноважному стані, відсутні.

1. *Рентгенографическое и электрографическое исследование гальванического вольфрама (ГВ) / А. Т. Васько, С. Н. Олифиренко, А. Н. Антишко и др. // Укр. хим. журн. — 1991. — 57, 9. — С. 930—931.*
2. *Haber J. Stoch J., Ungier L. Electron spectroscopic studies of the reduction of WO_3 // J. Solid State Chem. — 1976. — 19, N 2. — P. 113—115.*

Ин-т общ. и неорган. химии АН Украины, Киев

Поступила 03.01.91

УДК 541.49:541.138

**А. М. Митюков, В. В. Зеленцов, Н. А. Субботина,
М. Г. Фелин, Н. В. Богданов, В. В. Малиновский**

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКТАГАЛОГЕНОГИДРИДОДИМОЛИБДАТОВ (III) И МЕХАНИЗМ ИХ ГОМОГЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ

Изучены окислительно-восстановительные свойства октагалогеногидридодимолибдатов (III) (галоген—хлор, бром, иод) методом вольтамперометрии в ацетонитрильном растворе. Дана характеристика наблюдаемых процессов, и сделан вывод о близости электрохимических свойств исследованных соединений. Изучение продуктов химического окисления под действием галогенов и псевдогалогенов позволило сделать вывод об ассоциативном механизме окисления аниона октахлорогидридодимолибдата (III) и диссоциативном механизме реакции для иона октабромогидридодимолибдата III.

В работе [1] нами предложен метод получения смешанногалогенидных димолибдатов (III), имеющих биоктаэдрическое строение с тремя мостиковыми лигандами. При этом удалось селективно проводить замещение мостикового гидридного лиганда в октахлорогидридодимолибдат-анионе на различные галогенидные либо псевдогалогенидные ионы: Vg^- , I^- , NCS^- . Однако предпринятые в дальнейшем попытки подобным образом получить из октабромогидридодимолибдатов (III) димолибдаты (III) привели лишь к получению смеси мономерных комплексов $Mo(III)$ и $Mo(V)$.

Задача настоящего исследования — изучить электрохимические свойства октагалогеногидридодимолибдатов (III), а также их взаимодействие с окислителями и объяснить на основании этих данных различное поведение галогенидных и бромидных аналогов гидридодимолибдатов (III) в условиях гомогенного окисления.

Октагалогеногидридодимолибдаты тетрабутиламмония (III) получали согласно методике, описанной в работе [1]. При этом использовали ацетат молибдена (II), полученный из гексакарбонила молибдена, и концентрированные галогеноводородные кислоты. Катион тетрабутиламмония вводили в реакционную смесь в виде соответствующего галогенида. В полученных соединениях определяли содержание молибдена — гравиметрически после разложения навески и прокаливания до MoO_3 , галогена — меркуриметрически или потенциометрически [1] и азота — микрометодом по Дюма. Результаты анализов подтверждают состав синтезированных комплексов.

Вольтамперометрические исследования проводили на полярографе ПУ-1, рабочий и вспомогательный электроды — платиновые, электрод

© А. М. Митюков, В. В. Зеленцов, Н. А. Субботина, М. Г. Фелин,
Н. В. Богданов, В. В. Малиновский, 1992