

УДК 536:54.143:541.135

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ВОЛЬФРАМАТНЫХ РАСПЛАВАХ****В. В. Малышев**Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины  
просп. Академика Палладина, 32/34, г. Киев, 03680, Украина.**В. В. Соловьев, Л. А. Черненко, С. Н. Бондус**Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка  
просп. Первомайский, 24, г. Полтава, 36011, Украина. E-mail: Schernenko@mail.ru**А. И. Габ**

Открытый международный университет развития человека «Украина», г. Киев, Украина.

**М. Гон-Эскар**

Институт промышленных термических систем университета Прованс, г. Марсель, Франция.

Выполнены термодинамические расчеты и экспериментально доказана возможность регулирования кислотно-основных свойств в вольфраматных расплавах при помощи кислородосодержащих соединений металлов VI-B группы, углерода, фосфора, серы и бора. Рассмотрена термодинамика равновесных (обратимых) систем с электродами из металлов VI-B группы и их карбидов. На основании проведенных термодинамических расчетов оценена вероятность протекания возможных реакций взаимодействия между металлами VI-B группы, их оксидами, карбидами, вольфраматом натрия и кислородосодержащими соединениями бора, углерода, фосфора и серы. Корреляцией электрохимических измерений и термодинамических расчетов доказана возможность существования равновесных (обратимых) систем с электродами из металлов VI-B группы и их карбидов. Подтверждена возможность управления кислотно-основными свойствами в вольфраматном расплаве потенциометрическим методом, рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией охлажденных образцов.

**Ключевые слова:** термодинамические расчеты, кислотно-основные свойства вольфраматного расплава, металлы VI-B группы, карбиды металлов VI-B группы.

**ТЕРМОДИНАМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ І ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ РЕГУЛЮВАННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ВЗАЄМОДІЙ У ВОЛЬФРАМАТНИХ РОЗПЛАВАХ****В. В. Малишев**Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України  
просп. Академіка Палладіна, 32/34, м. Київ, 03680, Україна.**В. В. Соловійов, Л.О. Черненко, С.М. Бондус**Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка  
просп. Першотравневий, 24, м. Полтава, 36011, Україна. E-mail: Schernenko@mail.ru**А. І. Габ**

Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», м. Київ, Україна.

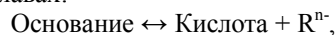
**М. Гон-Ескар**

Інститут промислових термічних систем університету Прованс, м. Марсель, Франція.

Виконані термодинамічні розрахунки та експериментально доведено можливість регулювання кислотно-основних властивостей у вольфраматних розплавах за допомогою кисневмісних сполук металів VI-B групи, вуглецю, фосфору, сірки і бору. Розглянута термодинаміка рівноважних (оборотних) систем з електродами із металів VI-B групи та їх карбідів. На підставі проведених термодинамічних розрахунків оцінена ймовірність перебігу можливих реакцій взаємодії між металами VI-B групи, їх оксидами, карбїдами, вольфрамату натрію і кисневмісних сполук бору, вуглецю, фосфору і сірки. Кореляцією електрохімічних вимірювань і термодинамічних розрахунків доведена можливість існування рівноважних (оборотних) систем з електродами з металів VI-B групи та їх карбідів. Підтверджена можливість управління кислотно-основними властивостями в вольфраматному розплаві потенціометричним методом, рентгенофазовим аналізом та ІЧ-спектроскопією охолоджених зразків.

**Ключові слова:** термодинамічні розрахунки, кислотно-основні властивості вольфраматного розплаву, метали VI-B групи, карбїди металів VI-B групи.

**АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ.** В электрохимии водных растворов известно о влиянии кислотности растворов, определяемой концентрацией водородных ионов, на электрохимическую кинетику. Аналогичные химические равновесия наблюдаются и в ионных расплавах:



где  $\text{R}^n$  – ионы  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  и им подобные.

При этом кислотность кислородосодержащего ионного расплава определяется концентрацией ионов  $\text{O}^{2-}$  или значением ее логарифмического показателя  $\text{pO} = -\lg[\text{O}^{2-}]$ . Влияние кислотно-основных равновесий на электрохимическую кинетику в галогенидно-оксидных расплавах изучено в [1, 2]. Отмечается, что кислотно-основные реакции с участием оксианионов сопровождаются образованием кислородных ионов, и соответствующие электродные процессы протекают по схеме автоингибирования.

Катодное восстановление оксианионов осуществляется до металла в кислых электролитах в присутствии акцепторов кислородных ионов.

Изменение ионного состава оксидных расплавов на основе вольфрамов и молибдатов щелочных и щелочноземельных металлов оказывает существенное влияние как на электродные процессы равновесия, так и на состав катодных продуктов [3–6]. Так, в зависимости от кислотности (основности) расплава на катоде могут выделяться вольфрам, молибден, их сплавы во всем диапазоне составов, оксиды и соединения с щелочными или щелочноземельными металлами переменного состава типа бронз.

Цель работы – возможность управления кислотно-основными свойствами расплавов на основе вольфрамов и молибдатов щелочных и щелочноземельных металлов представляет не только теоретический, но и практический интерес.

#### МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.

Для изменения кислотно-основных свойств вольфрамовых расплавов нами были выбраны кислородосодержащие соединения бора, углерода, фосфора и серы, оксиды хрома, молибдена и вольфрама.

С одной стороны, эти соединения выступают как доноры или акцепторы кислородных ионов, и, изменяя основность вольфрамовых расплавов, облегчают или затрудняют электровыделение вольфрама.

С другой стороны, они одновременно могут быть использованы в качестве технологически удобных источников второго компонента при синтезе боридов, карбидов и сульфидов металлов VI-A группы, для получения сплавов и интерметаллидов.

Вероятность протекания возможных реакций взаимодействия между металлами VI-B группы, их оксидами, карбидами, вольфраматами и кислородосодержащими соединениями бора, углерода, фосфора и серы была оценена в широком температурном интервале на основании выполненных расчетов изменения стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G_T$ ).

Для вычисления  $\Delta G_T$  нами были использованы литературные значения термодинамических величин рассматриваемых соединений [7–9]. В случае отсутствия сведений о температурных зависимостях теплоемкости в [8] использовали метод расчета [10] и справочные данные [9].

В качестве электролита для платино-кислородного электрода сравнения в вольфрамовых расплавах нами был выбран расплав  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0,2\text{мол. \% WO}_3$ . Избыток акцептора кислородных ионов в нем способствует постоянству потенциала кислородного электрода, что и необходимо для электрода сравнения. Методика измерения равновесных потенциалов платино-кислородных электродов подробно описана в [4, 5].

Для идентификации соединений в расплавах применяли методы ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа охлажденных образцов. ИК-спектры получали на спектрофотометре SPECORD

75 IR, рентгенограммы – на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4.0.

При проведении ИК-спектроскопии руководствовались её основами и методикой проведения, изложенной в [11].

Получены следующие результаты.

1. *Термодинамическая оценка вероятности взаимодействий различных соединений с вольфрамовыми расплавами.*

В литературе имеется мало сведений о химических взаимодействиях вольфрамовых расплавов с различными кислородосодержащими соединениями [12–14]. Нами был проведен термодинамический расчет возможных реакций взаимодействия различных соединений с вольфрамом натрия. В табл. 1 приведены реакции со значениями, в основном,  $\Delta G_T < 0$ . Видно, что из группы боросодержащих кислородных соединений с вольфрамовым расплавом предположительно не должен взаимодействовать метаборат натрия ( $\text{NaBO}_2$ ). При взаимодействии вольфрамового расплава с оксидом бора (III) реакция предпочтительно будет протекать по направлению (1). Из группы фосфоросодержащих кислородных соединений с вольфрамовым расплавом не должен взаимодействовать фосфат натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . При взаимодействии оксида фосфора (V) с вольфрамовым расплавом реакция вероятно будет протекать по направлению (7), метафосфата натрия  $\text{NaPO}_3$  – по направлению (8). Из группы серосодержащих кислородных соединений с вольфрамовым расплавом предположительно не должен взаимодействовать сульфат натрия. Реакции взаимодействия карбонатов лития и натрия, диоксида углерода с вольфрамовыми расплавами имеют  $\Delta G_T \gg 0$ . Оксиды хрома (VI), молибдена (VI), вольфрама (VI) будут взаимодействовать с этими расплавами с образованием димерных соединений.

Хотя выполненные термодинамические расчеты лишь предполагают возможность протекания реакций для вольфрамовых расплавов, тем не менее, они могут быть весьма полезны при объяснении кислотно-основных взаимодействий и модели ионного состава расплава. Согласно расчетам наиболее энергетически выгодными в большинстве случаев являются реакции с образованием дивольфрамовых соединений.

2. *Подтверждение возможности управления кислотно-основными свойствами в вольфрамовом расплаве потенциометрическим методом, рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией охлажденных образцов.* Для объяснения экспериментальных зависимостей поведения вольфрамовых расплавов в равновесных и неравновесных условиях можно предложить следующую модель ионного состава этих расплавов. Будем рассматривать кислородосодержащие соединения как сопряженные кислоты-основания.

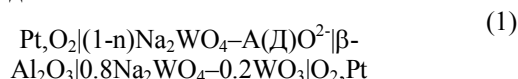
3. Предположим, что в расплаве  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , в основном, находятся существующие в равновесии между собой ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$  и их можно рассматривать как расплавленные поливольфрамат-

ные электролиты состава  $2\text{Na}^+ + \text{W}_n\text{O}_{2n+1}^{2-}$ , где  $n > 1$ . Объяснение смещений межионных равновесий в этих расплавах возможно при помощи «квазихимического» подхода [3].

Таблица 1 – Температурная зависимость стандартной свободной энергии  $\Delta G^\circ_T$  реакций взаимодействия вольфрамата натрия с кислородсодержащими соединениями элементов IV–VI групп

№ п/п	Реакции	$\Delta G^\circ_T$ , кДж/моль				
		298 К	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
1	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-48,62	-75,86	-92,72	-102,80	-112,67
2	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{B}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-33,39	-34,81	-41,71	-53,68	-56,53
3	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 4\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-40,71	-43,97	-51,17	-54,98	-58,83
4	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 4\text{NaBO}_2 = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{O}$	-11,17	79,63	94,72	117,99	132,46
5	$4\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} = 4\text{NaPO}_3 + 2\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-556,64	-413,46	-394,80	-375,76	-372,88
6	$8\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} = 2\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-649,36	-527,43	-487,90	-427,56	-442,25
7	$12\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} = 4\text{Na}_3\text{PO}_4 + 6\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-874,01	-769,35	-708,02	-647,35	-636,76
8	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaPO}_3 = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-46,32	-56,94	-46,53	-36,32	-34,64
9	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaPO}_3 = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-16,56	-26,19	-15,52	-5,10	-3,18
10	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 2\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-13,14	-4,56	-15,44	-26,07	-28,24
11	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{NaPO}_3 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{O}$	567,48	510,57	522,75	528,98	529,36
12	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{O}$	543,33	547,48	559,11	569,97	578,98
13	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-26,27	-29,41	-30,58	-52,13	-55,81
14	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{O}$	32,09	49,54	71,57	97,03	110,00
15	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{O}$	513,59	516,72	528,15	538,52	547,56
16	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{O}$	537,94	450,62	448,86	446,28	443,34
17	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	-11,17	70,62	94,68	117,95	131,21
18	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{CrO}_3 = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-146,48				
19	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CrO}_3 = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-87,28				
20	$\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{MoO}_3 = \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-44,35	-53,51	-47,49	-43,60	-37,74
21	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{MoO}_3 = \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-79,91	-94,77	-83,68	-70,12	-57,32
22	$\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-23,26	-32,30	-27,03	-23,93	-22,68

При добавлении в вольфраматный расплав кислородсодержащих соединений бора, фосфора, серы, углерода, хрома, молибдена и вольфрама возможно протекание соответствующих реакций (табл. 1): для  $\text{B}_2\text{O}_3$  – (1) и (2),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  – (3),  $\text{P}_2\text{O}_5$  – (5)–(7),  $\text{NaPO}_3$  – (8) и (9),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – (10),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  – (13),  $\text{CrO}_3$  – (18) и (19),  $\text{MoO}_3$  – (20) и (21),  $\text{WO}_3$  – (22). Поскольку карбонат-ион является основанием ( $\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$ ), карбонаты натрия и лития, вероятно, не будут взаимодействовать с вольфраматным расплавом. При этом, как в случае протекания реакций взаимодействия, так и их отсутствия, происходит изменение активности ионов кислорода в расплаве. Для наблюдения изменения активности ионов кислорода в этом расплаве можно использовать электрохимические ячейки с кислородными электродами:



где  $\text{A(Д)O}^{2-}$  – акцептор (донор) кислородных ионов. При этом один из электродов погружен в расплав неизменного состава с известной активностью кислородных ионов. Принимая во внимание, что:

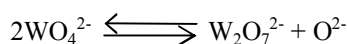
– исследования проводились на воздухе при постоянном парциальном давлении кислорода над расплавом ( $P(\text{O}_2) = 21,3 \text{ кПа}$ );

– величина диффузионного потенциала между исследуемым расплавом и расплавом электрода сравнения ничтожно мала и согласно расчетам не превышает  $3 \cdot 10^{-3} \text{ В}$  (т.к. в процессе переноса тока основную роль играют катионы щелочного металла [15, 16]);

потенциал кислородного электрода практически определяется отношением активностей ионов кислорода в исследуемом расплаве и расплаве электрода сравнения. При небольших концентрациях акцепторов кислородных ионов вольфраматный расплав состоит в основном из ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{O}^{2-}$ . При высоких концентрациях акцептора необходимо также учитывать наличие ионов  $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$  и других более сложных группировок [3, 14, 17, 18].

Из зависимостей равновесных потенциалов кислородного электрода от концентраций кислородсодержащих соединений следует, что его значение смещается в положительную область при введении в вольфраматный расплав таких добавок как  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  и в отрицательную – при добавлении  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Таким образом, первая группа соединений выступает в роли акцепторов кислородных ионов, а вторая – доноров. Подобный ход зависимостей можно объяснить, рассматривая кислородсодержащие соединения как сопряженные кислоты-

основания. В чисто вольфраматном расплаве существует равновесие:



с константой равновесия (K):

$$K = \frac{[\text{WO}_4^{2-}]^2}{[\text{W}_2\text{O}_7^{2-}][\text{O}^{2-}]} \quad (2)$$

Рассмотрим систему  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$  (табл. 1). Согласно вольтамперометрическим исследованиям [19], число грамм-ионов  $n(\text{W}_2\text{O}_7^{2-})$  равно числу добавленных молей  $n(\text{B}_2\text{O}_3)$ , т.к. величина тока волны электровосстановления прямопропорциональна концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Из уравнения ионного баланса по вольфраму, используя методику расчетов [20], получаем конечные уравнения зависимости потенциала кислородного электрода от концентрации оксида бора:

$$E = E^* + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{K \cdot n\text{B}_2\text{O}_3}{(1 - 2n\text{B}_2\text{O}_3)^2} = \quad (3)$$

$$E^* + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{n\text{B}_2\text{O}_3}{(1 - 2n\text{B}_2\text{O}_3)^2}$$

$$E = E^* + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{K \cdot 2n\text{B}_2\text{O}_3}{(1 - 4n\text{B}_2\text{O}_3)^2} = \quad (4)$$

$$E^* + \frac{0.69RT}{2F} \lg \frac{n\text{B}_2\text{O}_3}{(1 - 4n\text{B}_2\text{O}_3)^2}$$

Согласно (3) и (4) предлогарифмические коэффициенты этих зависимостей должны составлять при 1173 К 0,116 и 0,035 В соответственно. Из экспериментальных данных следует, что в исследуемом диапазоне концентраций оксида бора предлогарифмический коэффициент зависимости (3) составляет 0,111–0,120 В, а ход зависимости (4) не линеен. Из этого можно сделать вывод, что в данной области концентраций оксида бора протекает реакция (2) (табл. 1). Термодинамические расчеты подтверждают эти выводы, что свидетельствует о правильно выбранной ионной модели расплава.

Значение константы K определяли совместным решением уравнения (3), взятого для двух значений потенциала кислородного электрода в вольфрамате натрия и в расплаве  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 1$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ :  $K=10^{9.6}$ ,  $n=10^{4.8}$ ,  $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* = -1,060$  В. Полученные значения совпадают с данными [3, 4].

Аналогичные эксперименты и расчеты для акцепторов кислородных ионов  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  показывают, что в исследуемом диапазоне концентраций возможны реакции (4), (7), (8), (10), (13) (табл. 1) с образованием дивольфрамат ионов в расплаве. При добавлении в расплав вольфрамата натрия оксидов  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$

или  $\text{WO}_3$ , согласно реакциям (18), (21) и (22), также возможно образование дихромат-, димолибдат- и дивольфрамат-ионов. Это еще раз подтверждает правильность выбранной модели ионного состава расплава.

Для идентификации соединений тугоплавких металлов в расплавах вольфрамата натрия, содержащих различные доноры и акцепторы кислородных ионов, сравнивали ИК-спектры их охлажденных образцов и рентгенограммы со спектрами и рентгенограммами чистых веществ. В качестве последних использовали плавы химических реактивов хроматов, молибдатов и вольфраматов. Расплавы дихроматов, димолибдатов и дивольфраматов получали спеканием хроматов, молибдатов и вольфраматов с соответствующими оксидами металлов (VI). В результате подтверждена возможность образования димерных частиц при добавлении в расплав вольфрамата натрия акцепторов кислородных ионов.

4. *Термодинамическая оценка возможности взаимодействия металлов VI-B группы, их оксидов и карбидов с компонентами вольфраматно-карбонатных расплавов.* Сведения о химическом поведении металлов VI-B группы, их оксидов и карбидов с вольфраматно-молибдатными расплавами содержатся в [4, 12, 13, 17, 18, 22, 23]. Одни авторы указывают на значительную коррозию упомянутых металлов в этих расплавах, другие – на существование равновесий между ними и расплавами определенного состава. На данный момент нет единого мнения о составах этих расплавов, температурных интервалов существования равновесий. Поэтому определенное значение может иметь термодинамический расчет энергии Гиббса возможных реакций металлов VI-B группы, их оксидов и карбидов с вольфраматным (молибдатным) расплавом.

Для расчетов были выбраны металлы (хром, молибден, вольфрам) и их соединения (оксид хрома (III), оксиды молибдена и вольфрама (IV), карбиды молибдена и вольфрама). Эти вещества являются продуктами электролиза вольфраматно-молибдатно-карбонатных систем и на электродах, изготовленных из них предполагаются многоэлектронные равновесия [3–6].

Расчеты (табл. 2) показали, что металлы VI-B группы с большой вероятностью могут взаимодействовать с вольфраматно-молибдатно-карбонатными расплавами (в табл. 2 приведены наиболее вероятные с термодинамической точки зрения реакции). При этом предпочтительной формой существования ионов хрома, молибдена и вольфрама в расплаве будут их димерные комплексы.

Взаимодействие оксидов металлов VI-B группы с этими расплавами менее вероятно. Металлы VI-B группы и их оксиды с димерными формами, по видимому, не будут взаимодействовать ( $\Delta G > 0$ ).

Карбиды молибдена и вольфрама с большой вероятностью могут взаимодействовать с карбонатными расплавами и со значительно меньшей – с дивольфраматно-димолибдатно-карбонатными.

5. Термодинамика расплавленных электрохимических систем с электродами из металлов VI-B группы и их карбидов.

При протекании в системе обратимого процесса в изотермических условиях при постоянном давлении изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) связаны соотношением  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Из термодинамики известно, что

$$\Delta S = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p,$$

тогда

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

Таблица 2 – Температурная зависимость стандартной свободной энергии  $\Delta G^\circ_T$  реакций взаимодействия металлов VI-B группы, их оксидов и боридов с компонентами вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов (выборочные данные)

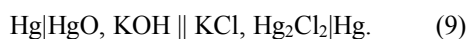
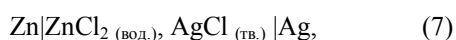
№ п/п	Реакции	$\Delta G^\circ_T$ , кДж/моль				
		298 К	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
1	$\text{Cr} + 1,5\text{O}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-592,27	-465,96	-435,66	-406,85	-375,87
2	$2\text{Cr} + 3\text{O}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-1156,53	-873,23	-814,11	-755,30	-705,00
3	$\text{Mo} + 1,5\text{O}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-712,49	-571,40	-541,42	-513,81	-490,34
4	$2\text{Mo} + 3\text{O}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-1416,16	-1130,55	-1071,51	-1012,90	-962,94
5	$\text{W} + 1,5\text{O}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-787,35	-642,63	-612,74	-583,38	-562,14
6	$2\text{CrO}_3 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-131,37	-409,81	-365,01	-320,62	-284,88
7	$\text{CrO}_3 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-79,73	-234,25	-211,19	-109,51	-165,81
8	$\text{MoO}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-179,38	-145,33	-132,45	-121,75	-115,00
9	$2\text{MoO}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-349,95	-278,42	-253,57	-228,78	-212,27
10	$2\text{WO}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-506,92	-435,57	-410,64	-398,45	-378,21

Убыль энергии Гиббса электрохимической системы равна максимальной работе  $\Delta A$ , которую может совершить система, а эта максимальная работа равна произведению напряжения системы на количество прошедшего электричества, т.е.  $Z \cdot F \cdot E$ :

$$-\Delta G = \Delta A = Z \cdot F \cdot E. \quad (6)$$

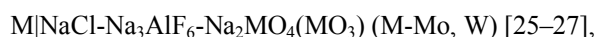
Совершаемая системой электрическая работа может быть больше, меньше или равна изменению энтальпии в зависимости от знака температурного коэффициента напряжения.

В качестве примеров рассмотрены следующие электрохимические системы с водными электролитами [21]:



Значения энтальпии для химических реакций в системах (7)–(9), определенные из электрохимических и термохимических измерений, хорошо согласуются друг с другом. Это является одним из критериев обратимости приведенных систем.

В качестве примеров для электрохимических систем с расплавленными электролитами рассмотрим обратимые системы с электродами из металлов VI-B группы и их карбидов. Обратимость электрохимических реакций на соответствующих металлических и карбидных электродах  $\text{M}(\text{MO}_2) | \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{MO}_3$  (M–Mo, W) [17,18,21–23],



$\text{WC} | \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3 - \text{CO}_2$  [29] не вызывает сомнений. Применяемые в качестве электродов сравнения кислородные электроды  $\text{Pt}(\text{O}_2) | \text{Na}_2\text{WO}_4 - 0,2\text{WO}_3$  [17, 18, 22, 23] и  $\text{Pt}(\text{O}_2) | \text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6 - 0,1\text{Na}_2\text{MO}_4$  (M–Cr, Mo, W) [30,31] в расплавленных средах, в отличие от водных растворов, являются обратимыми электродами. Потенциал таких электродов определяется парциальным давлением кислорода и активностью кислородосодержащих ионов. Для измерений под избыточным давлением углекислого газа нами впервые применен обратимый вольфрамовый электрод сравнения  $\text{W} | \text{Na}_2\text{WO}_4 - 0,2\text{WO}_3$ , потенциал которого от давления не зависит [17, 22]. Его потенциал определяется активностью ионов вольфрама. Диффузионный потенциал на границе двух расплавленных фаз для этих электродов сравнения в случае использования  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  диафрагм ничтожно мал и не влияет на значения напряжений систем.

Условия измерений (состав расплавов, материалы электродов, температура) и экспериментальные данные (значения ЭДС исследуемых расплавленных систем и их температурные коэффициенты) взяты из полученных нами данных [17, 18, 22–29]. Значения  $\Delta H_{\text{термод.}}$  взяты из термодинамических справочников [7–9] и наших измерений [18].

Системы (1, 3, 6–10) обладают отрицательным температурным коэффициентом и реакции в них протекают с уменьшением энтальпии (экзотермические реакции). Электрическая работа, которую могут

совершить эти системы, меньше, чем  $\Delta H$ . Расчеты дают значения изменения энтальпии систем, очень близкие к определенным из термодимических измерений. В системе (1) 88,5 % выделяемой теплоты расходуется на совершение электрической работы, а 11,5 % рассеивается или нагревает систему. В системах (3, 6–10) в электрическую работу превращается соответственно 84,8; 38,3; 26,4; 30,9; 92,0 и 60,2 % от выделяющейся теплоты.

Температурный коэффициент напряжений систем (2, 4, 5, 11) и (12) положителен. В соответствии с этим в электрическую работу превращается не только вся теплота, выделяющаяся при протекании реакции, но и часть теплоты, поглощенной из окружающей среды. Значения энтальпии, определенные из электрохимических и термодимических измерений, хорошо согласуются друг с другом. Их соответствие является одним из критериев обратимости исследуемых электрохимических систем.

**ВЫВОДЫ.** На основании проведенных термодинамических расчетов оценена вероятность протекания возможных реакций взаимодействия между металлами VI-B группы, их оксидами, карбидами, вольфрамом натрия и кислородосодержащими соединениями бора, углерода, фосфора и серы.

1. Электрохимическими и структурными методами получено экспериментальное подтверждение возможности регулирования кислотно-основных свойств вольфрамотного расплава этими соединениями.

2. Корреляцией электрохимических измерений и термодинамических расчетов доказана возможность существования равновесных (обратимых) систем с электродами из металлов VI-B группы и их карбидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. – К.: Наукова думка, 1980. – 328 с.
2. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Грищенко В.Ф., Зарубицкая Л.И. Кинетические волны в полярографии расплавленных солей // ДАН СССР. – 1972. – Т. 205. – С. 879–881.
3. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А. и др. Многоэлектронные равновесия и процессы электровосстановления оксианионов тугоплавких металлов VI-A группы и неметаллов в ионных расплавах // Укр. хим. журнал. – 1994. – Т. 60. – С. 37–47.
4. Malyshev V.V., Kushkov N.B., Shapoval V.I. High-Temperature Electrochemical Synthesis of Carbides, Silicides and Borides of VI-A group metals in ionic melts // J. Applied Electrochemistry. – 2002. – Vol. 32. – № 5. – PP. 573–579.
5. Малышев В.В., Ускова Н.Н., Габ А.И. Высокотемпературная селективная экстракция вольфрама из вольфрамовых концентратов в ионных расплавах // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т. 47/2002 (11). – С. 1770–1771.
6. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх

сполук в іонних розплавах: монографія. – К.: Університет “Україна”, 2004. – 326 с.

7. Термические константы веществ. Справочник. – М.: ВИНТИ, 1965. – 1982 с.

8. Наумов Г.В., Рьженко В.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.

9. JANAF Thermochemical Tables // Nat. Bureau Stand., USA, 1971. – P. 495.

10. Novoselova I.A., Malyshev V.V., Shapoval V.I., Kushkov K.B. and Devyatkin S.V. Theoretical foundation of high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts // Theoretical Foundation of Chemical Engineering. – 1997. – Vol. 31. – PP. 253–262.

11. Narimoto K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, New-York–London: John Wiley & Sons Inc, 1963. – P. 261.

12. Малишев В.В., Нагорняк И.В., Ускова Н.Н. и др. Термодинамика взаимодействий кислот и оснований, различных электродов и компонентов расплава. Равновесные (обратимые) системы с электродами из металлов VI-A группы и их карбидов // Расплавы. – 2005. – № 3. – С. 76–86.

13. Malyshev V. Electrodeposition of different types of tungsten cathode deposits from ionic melts // Materials Science. – 2011. – Vol. 47, Iss. 3. – PP. 345–354.

14. Malyshev V. Formation of cathode products of electrolysis of tungstate-molybdate melts // Materials Science. – 2012. – Vol. 48, № 2. – PP. 208–212.

15. Кох Е.А., Смирнов И.В. Диффузионные потенциалы в гальванических элементах типа  $Me | \text{раствор } Me^{2+} \text{ в расплаве } MeCl || \text{расплавы } MeCl | Cl_2, C //$  Труды института электрохимии УФАН СССР. – 1967. – Т. 10/1967. – С. 15–20.

16. Иванов А.В., Мусакин Д.А., Шведов В.П. Электроперенос ионов в расплавах систем  $Na_2O-MoO_3$  и  $Na_2O-WO_3$  // Журнал прикладной химии. – 1973. – Т. 46/1973. – С. 1120–1123.

17. Афоничкин В.К., Леонтьев В.Н., Комаров В.Е. Равновесные электродные потенциалы вольфрама в расплавах системы  $Na_2WO_4-WO_3$  // Электрохимия. – 1993. – Т. 29/1993. – С. 341–347.

18. Малышев В.В., Шаповал В.И., Соловьев В.В. Равновесные электродные потенциалы молибдена в расплавах системы  $Na_2WO_4-MoO_3$ . // Укр. хим. Журнал. – 2000. – Т. 66/2000. – С. 13–17.

19. Малышев В.В., Ускова Н.Н., Сарычев С.Ю., Шаповал В.И. Электровосстановление оксианионов вольфрама (VI) на фоне расплава вольфрамат натрия-оксид бора // Укр. хим. журнал. – 1996. – Т. 62/1996. – С. 112–115.

20. Малышев В.В., Ускова Н.Н., Сарычев С.Ю., Шаповал В.И. Электрохимическое поведение платино-кислородного и вольфрамового электродов в расплаве вольфрамат натрия-оксид бора в равновесных условиях // Укр. хим. журнал. – 1996. – Т. 62/1996. – С. 103–107.

21. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1981. – 424 с.

22. Хватов А.Ю., Барабошкин А.Н., Тарасова К.П. Изучение состава вольфраматного расплава методом ЭДС // *Электрохимия*. – 1985. – Т. 21/1985. – С. 1657–1660.

23. Шаповал В.И., Барабошкин А.Н., Кушхов Х.Б., Малышев В.В. Особенности электровосстановления оксидных форм молибдена (VI) на фоне вольфраматного расплава // *Электрохимия*. – 1987. – Т. 23/1987. – С. 942–946.

24. Малышев В.В. Химические и электродные реакции с участием соединений хрома, лежащие в основе его электроосаждения из ионных расплавов // *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия*. – 2011. – № 6. – С. 12–21.

25. Малышев В.В., Шаповал В.И. Электрохимическое осаждение покрытий молибдена, вольфрама и их карбидов из галогенидно-оксидных расплавов // *Расплавы*. – 1998. – № 4. – С. 86–91.

26. Малышев В.В. Теоретические основы и практическая реализация технологий ВЭС силицидов и боридов хрома, молибдена и вольфрама в ионных расплавах // *Теоретические основы химических технологий*. – 2002. – Т.36/2002 (1). – С. 75–

ских технологий. – 2002. – Т.36/2002 (1). – С. 75–88.

27. Malyshev V.V., Gab A.I., Uskova N.N. and Soloviev V.V. Chemistry and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melts // *Molten Salts & Ionic Liquids Bulletin*. – 2004. – № 2. – PP. 1–10.

28. Шаповал В.И., Соловьев В.А., Малышев В.В. Электрохимически-активные частицы и многоэлектронные электрохимические процессы в ионных расплавах // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70/2001 (2). – С. 182–199.

29. Кушхов Х.Б., Новоселова И.А., Шаповал В.И., Тищенко А.А. Особенности электрохимического восстановления поливалентных расплавов под избыточным давлением двуокиси углерода // *Электрохимия*. – 1992. – Т. 28/1992. – С. 779–784.

30. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. – К.: Наукова думка, 1988. – 192 с.

31. Lovering, D.G. *Molten Salt Technology*. – New York: Plenum Press, 1982. – P. 530.

#### THERMODYNAMIC BACKGROUND AND IMPLEMENTATION OF REGULATION OF ACID-BASE INTERACTIONS IN TUNGSTATE MELTS

**V. Malyshev**

Institute of General & Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
prosp. Palladina 32/34, Kyiv, 03680, Ukraine.

**V. Soloviev, L. Chernenko, S. Bondus**

Poltava National Technical University named after Yuriy Kondratyuk  
prosp. Pershotravnevyi, 24, Poltava, 36011, Ukraine. E-mail: schernenko@mail.ru

**A. Gab**

Open International University of Human Development "Ukraine", Kiev, Ukraine

**M. Hon Escar**

Institute for Industrial Thermal Management University of Provence, Marseille, France

Thermodynamic calculations and experiments carried out by the authors proved the possibility of regulation of acid-base properties in the tungstate melts with oxygen-containing metal compounds of VI-B group, such as carbon, phosphorus, sulfur, and boron. The thermodynamics of equilibrium (reversible) systems with metal electrodes of VI-B groups and their carbides are discussed in the article. On the basis of the thermodynamic calculations performed the authors have estimated the probability of the possible interactions between the metals of VI-B group, their oxides, carbides, sodium tungstate and oxygen-containing compounds of boron, carbon, phosphorus, and sulfur. The correlation of electrochemical measurements and thermodynamic calculations carried out have proved the possible existence of the equilibrium (reversible) systems with metal electrodes of VI-B groups and their carbides. Also, the authors have proved the regulation capability of acid-base properties of a tungstate melt for such methods as potentiometric method, X-ray diffraction, and infrared cooled samples spectroscopy.

**Key words:** thermodynamic calculations, acid-base properties, tungstate melts, metals of VI-B group, VI-B group metal carbides.

#### REFERENCES

1. Delimarskiy, Yu.K. (1980), *Himiya ionny'h rasplavov* [Chemistry of ionic melts], Naukova dumka, Kiev, Ukraine.

2. Delimarskiy, Yu.K., Shapoval, V.I., Grisch'enko, V.F. and Zarubickaya, L.I. (1980), "Kinetic waves in polarography of melted salts", *Reports of Academy of Sciences of USSR*, no. 205, pp. 879–881, Moscow, Russia.

3. Shapoval, V.I., Maly'shev, V.V., Novoselova, I.A., Kushhov, H.B. and Solov'ev, V.V. (1994), "Many-equilibrium processes and electro-recovery oxyanions refractory metals group VI-A and

non-metals in ionic melts", *Ukr. him.URN.URN.*, vol. 60, pp. 37–47, IGIC NASU, Kyiv, Ukraine.

4. Malyshev, V.V., Kushkov, H.B. and Shapoval, V.I. (2002), "High-Temperature Electrochemical Synthesis of Carbides, Silicides and Borides of VI-A group metals in ionic melts", *J. Applied Electrochemistry*, vol. 32, no. 5, pp. 573–579, Springer.

5. Maly'shev, V.V., Uskova, N.N., Gab, A.I. (2002), "High-selective extraction of tungsten from tungsten concentrates in ionic melts", *Jurn. neorg. himii*, Vol. 47 (11), pp. 1770–1771, MAIK Nauka/Interperiodika, Moscow, Russia.

6. Maly'shev, V.V. (2004), *Visokotemperaturna el-*

*ektrohi'mi'ya ta elektroosadjennya metali'v IV-VIA grup i' i' h spoluk v i' onnih rozplavah* [High temperature electrochemistry and electrodeposition of metals IV-VIA groups and their compounds in ionic melts], Monograph, Kyiv, Ukraine.

7. Termicheskie konstanty' vesch'estv (1965) [Thermal constants of substances], *Spravochnik VINITI*, Moscow, USSR.

8. Naumov, G.V., Ry'jenko, V.N. and Hodakovskiy, I.L. (1971), *Spravochnik termodinamicheskikh velichin* [Reference thermodynamic quantities], Atomizdat, Moscow, USSR.

9. JANAF Thermochemical Tables (1971), *Nat. Bureau Stand.*, USA, p. 495.

10. Novoselova, I.A., Malyshev, V.V., Shapoval, V.I., Kuskhov, K.B. and Devyatkin, S.V. (1997), "Theoretical foundation of high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts", *Theoretical Foundation of Chemical Engineering*, Vol. 31, pp. 253–262, Springer.

11. Narimoto, K. (1963), *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New-York-London: John Wiley & Sons Inc, p. 261.

12. Malyshev, V.V., Nagornyak, I.V., Uskova, N.N., Gab, A.I. and Glushakov, V.A. (2005), "Thermodynamics of interactions of acids and bases of different electrodes and components spray lava. Equilibrium (reversible) system with e lektrodami of metals VI-A group and their carbides", *Melts*, no. 3, pp. 76–86, Ekaterinburg, Russia.

13. Malyshev, V. (2011), "Electrodeposition of different types of tungsten cathode deposits from ionic melts", *Materials Science*, vol. 47, issue 3, pp. 345–354, Springer.

14. Malyshev, V. (2012), "Formation of cathode products of electrolysis of tungstate-molybdate melts", *Materials Science*, vol. 48, no. 2, pp. 208–212, Springer.

15. Koh, E.A. and Smirnov, I.V. (1967), "Diffusion potentials in galvanized – chemical elements such as  $Me | Me^{2+}$  solution in the melt  $MeCl ||$  melt  $MeCl | Cl_2, C$ ", *Trudy' instituta e'lektrohimii*, Ural branch of Academy of Sciences of USSR, vol. 10, pp. 15–20, Ekaterinburg, Russia.

16. Ivanov, A.V., Musakin, D.A. and Shvedov, V.P. (1973) "Electron transport of ions in molten systems  $Na_2O-MoO_3$  and  $Na_2O-WO_3$ ", *Jurnal prikladnoy himii*, Vol. 46, pp.1120–1123, Nauka, St-Petersburg, Russia.

17. Afonichkin, V.K., Leont'ev, V.N. and Komarov, V.E. (1993), "Equilibrium electric potentials-trodnye tungsten melts of  $Na_2WO_4-WO_3$ ", *Elektrokhimiya*, vol. 29, pp. 341–347, MAIK Nauka/Interperiodika, Moscow, Russia.

18. Maly'shev, V.V., Shapoval V.I., Solov'ev V.V. (2000), "Equilibrium electric potentials-trodnye molybdenum in melts of  $Na_2WO_4-MoO_3$ ", *Ukr. him. Journ*, Vol. 66 pp. 13–17, IGIC NASU, Kyiv, Ukraine.

19. Maly'shev, V.V., Uskova, N.N., Sary'chev, S.YU. and Shapoval, V.I. (1996), "Electroreduction of oxyanions of tungsten (VI) on the

background of molten sodium tungstate-boron oxide", *Ukr. him. Journ*, Vol. 62, pp. 112–115, IGIC NASU, Kyiv, Ukraine.

20. Maly'shev, V.V., Uskova N.N., Sary'chev S.YU. and Shapoval, V.I. (1996), "Electrochemical behavior of platinum-oxygen and tungsten electrodes in molten sodium tungstate-boron oxide at equilibrium", *Ukr. him. Journ*, Vol. 62, pp. 103–107, IGIC NASU, Kyiv, Ukraine.

21. Rotinyan, A.L., Tihonov K.I. and Shoshina I.A. (1981), *Teoreticheskaya e'lektrokhimiya* [Theoretical electrochemistry], Himiya, Lviv, Ukraine.

22. Hvatov, A.YU., Baraboshkin A.N., Tarasova K.P. and (1985), "The study of tungstate melt by EMF", *Elektrokhimiya*, Vol. 21, pp. 1657–1660, MAIK Nauka/Interperiodika, Moscow, Russia.

23. Shapoval V.I., Baraboshkin A.N., Kushhov H.B. and Maly'shev V.V., (1987) "Features electroreduction oxide forms of molybdenum (VI) on the background of tungstate melt", *Elektrokhimiya*, Vol. 23, pp. 942–946, MAIK Nauka/Interperiodika, Moscow, Russia.

24. Maly'shev, V.V. (2011), "Chemical and electrode reactions involving chromium compounds underlying its electrodeposition of ionic melts", *Izv. VUZov. Cvetnaya metalurgiya*, no. 6, pp. 12–21, Moscow, Russia.

25. Maly'shev, V.V. and Shapoval, V.I. (1998), "Electrochemical deposition of coatings of molybdenum, tungsten and carbide of the halide-oxide melts", *Melts*, no. 4, pp. 86–91, Ekaterinburg, Russia.

26. Maly'shev, V.V. (2002), "Theoretical basis and practical implementation of wind farm technology silicides and borides of chromium, molybdenum and tungsten in ionic melts", *Teoreticheskie osnovy' himicheskikh tehnologiy*, Vol. 36(1), pp. 75–88, MAIK Nauka/Interperiodika, Moscow, Russia.

27. Malyshev, V.V., Gab A.I., Uskova N.N. and Soloviev V.V. (2004) Chemistry and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melts, *Molten Salts & Ionic Liquids Bulletin*, no 2, pp. 1–10.

28. Shapoval, V.I., Solov'ev, V.A., Maly'shev, V.V. (2001), "Electrochemically-active species and multielectron electrochemical processes in ionic melts", *Uspehi himii*, Vol.70(2), pp. 182–199, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

29. Kushhov, H.B., Novoselova, I.A., Shapoval, V.I., Tisch'enko A.A (1992) "Particular-features electrochemical reduction of polyvalent oxides-melts at a pressure of carbon dioxide", *Elektrokhimiya*, Vol. 28, pp. 779–784, MAIK Nauka/Interperiodika, Moscow, Russia.

30. Delimarskiy, YU.K. and Barchuk, L.P. (1988), *Prikladnaya himiya ionny'h rasplavov* [Applied chemistry of ionic melts], Naukova dumka, Kyiv, Ukraine.

31. Lovering, D.G. (1982), *Molten Salt Technology*, New York: Plenum Press, p. 530.

Стаття надійшла 11.03.2013.



