

УДК 536:54.143:541.135

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-1-04>

Габ Ангеліна Іванівна, доцент, кандидат хімічних наук, доцент, Приватний заклад вищої освіти Міжнародний Європейський університет, м. Київ, ORCID: 0000-0003-3162-7159

Шахнін Дмитро Борисович, доцент, кандидат хімічних наук, доцент, Приватний заклад вищої освіти Міжнародний Європейський університет, м. Київ, ORCID: 0000-0001-9657-8621

Малишев Віктор Володимирович, професор, доктор хімічних наук, Міжнародний Європейський університет, м. Київ, Приватний заклад вищої освіти Міжнародний Європейський університет, м. Київ, ORCID: 0000-0003-2756-3236

Нестеренко Тетяна Миколаївна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0001-7900-8512

Воляр Роман Миколайович, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-7299-0053

Зенковський Павло Євгенійович, студент, Запорізький національний університет, ORCID: 0009-0001-0791-0707

ВИВЧЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БОРОВМІСНИХ ВОЛЬФРАМАТНИХ РОЗПЛАВІВ ЗА РІВНОВАЖНИХ УМОВ

Характер електродних процесів та рівноваг визначається зміною іонного складу розплавів на основі вольфраматів лужних і лужноземельних металів. Експериментальні дослідження показують, що, залежно від іонного складу розплавів, продуктами їх електролізу можуть бути вольфрамові бронзи різного складу, оксиди вольфраму, вольфрам та його бориди. Вивчення активностей іонів кисню у вольфраматному розплаві проводили методом вимірювання ЕРС електрохімічних комірок з кисневими електродами. Один з електродів характеризується постійною активністю іонів кисню, що забезпечується його діафрагмуванням. Другий електрод занурено в досліджуваний розплав. Потенціометричними дослідженнями доведено, що сполуки B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$, P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$ є акцепторами оксигенових іонів; а сполуки $NaBO_2$, Na_3PO_4 – донорами. Хід спостережуваних залежностей пояснюється за допомогою теорії спряжених кислот-основ. Дослідження показали, що при додаванні бор оксиду та натрій метаборату до вольфраматного розплаву утворюються аніони BO_2^- , що підтверджується структурними методами охолоджених плавів. Результати вивчення кислотно-основних взаємодій у вольфраматному розплаві, який містить бор оксид або натрій метаборат потенціометричним методом підтверджують можливість застосування моделей іонного складу розплаву з утворенням полівольфраматних іонів. Узгодження експериментальних залежностей з розрахунковими підтверджує правильність запропонованих моделей іонного складу розплаву. Можливість керування кислотно-основними властивостями цих розплавів являє собою не лише теоретичний, а й практичний інтерес. Знання структури вольфраматних розплавів з оксигеновмісними сполуками бору дозволяє обґрунтовано підійти до вибору складів електролітів для отримання порошків та гальванопокрыттів вольфраму та боридів вольфраму визначеного складу.

Ключові слова: кислотно-основні властивості, вольфраматні розплави, кисневий електрод, оксид бору, натрій метаборат, будова розплаву

Вступ. В електрохімії водних розчинів відомо про вплив кислотності розчинів, який визначається концентрацією водневих іонів, на електрохімічну кінетику [1–3]. Подібні хімічні рівноваги спостерігаються і в іонних розплавах:

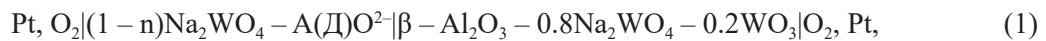


де R^{n-} – іони F^- , Cl^- , O^{2-} та до них подібні. При цьому кислотність оксигеновмісного йонного розплаву визначається концентрацією іонів O^{2-} або значенням її логарифмічного показника $pO = -\lg[O^{2-}]$.

Вплив кислотно-основних рівноваг на електрохімічну кінетику в галогенідно-оксидних розплавах показано в [4]. Автори відмічали, що кислотно-основні реакції за участю оксианіонів супроводжуються утворенням оксигенових іонів і відповідні електродні процеси відбуваються за схемою автоінгібування. Повне катодне відновлення оксианіонів здійснюється в кислих електролітах у присутності акцепторів оксигенових іонів.

Зміна іонного складу оксидних розплавів на основі вольфраматів лужних і лужноземельних металів, як показують експериментальні дослідження, істотно впливає як на електродні процеси та рівноваги [5], так і на склад катодних продуктів [6]. Так, залежно від кислотності (основності) розплаву на катоді можуть виділятися елементарні вольфрам у всьому діапазоні складів, оксиди і сполуки змінного складу типу бронз з лужними або лужноземельними металами. Тому, можливість керування кислотно-основними властивостями цих розплавів являє собою не лише теоретичний, а й практичний інтерес.

Методика експерименту. Для вивчення зміни активності іонів оксигену у вольфраматному розплаві можна використовувати електрохімічні комірки з кисневими електродами:



де $A(D)O^{2-}$ – акцептор (донор) кисневих іонів. При цьому один з електродів напівзанурений у розплав постійного складу з відомою активністю оксигенових іонів у розплавах електрода порівняння.

Значна кількість акцептора оксигенових іонів сприяє сталості значення потенціалу кисневого електрода. Беручи до уваги, що дослідження проводилися на повітрі за сталого парціального тиску кисню над розплавом ($P(O_2) = 21,3$ кПа), і величина дифузійного потенціалу між досліджуваним розплавом і розплавом електрода порівняння мізерно мала і, згідно з розрахунками, не перевищує $3 \cdot 10^{-3}$ В (оскільки в процесі переносу струму основну роль відіграють катіони лужних металів) [7], потенціал кисневого електрода визначається відношенням активностей іонів оксигену в досліджуваному розплаві і розплаві електрода порівняння. При невеликих концентраціях акцепторів оксигенових іонів вольфраматний розплав складається в основному з іонів Na^+ , WO_4^{2-} , $W_2O_7^{2-}$ і O^{2-} . За високих концентрацій акцептора необхідно також враховувати наявність у розплаві іонів $W_3O_{10}^{2-}$, $W_4O_{13}^{2-}$ та інших складніших угруповань [8–9].

Методика вимірювань рівноважних потенціалів платино-кисневих електродів, первинний експериментальний матеріал та його математична обробка докладно представлені нами в роботі [10].

Результати та їх обговорення. Із залежності рівноважного потенціалу кисневого електрода від концентрації оксигеновмісних сполук (рис. 1) випливає, що його значення зсуваються в позитивну область при введенні у вольфраматний розплав таких добавок як B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$, P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$ і в негативну – при додаванні $NaBO_2$, Na_3PO_4 . Таким чином, перша група сполук виступає в ролі акцепторів оксигенових іонів, а друга – донорів.

Подібний хід залежностей можна пояснити, розглядаючи оксигеновмісні сполуки як спряжені кислоти-основи. У вольфраматному розплаві існує рівновага: $2WO_4^{2-} \leftrightarrow W_2O_7^{2-} + O^{2-}$ з константою рівноваги (K):

$$K = \frac{[WO_4^{2-}]^2}{[W_2O_7^{2-}][O^{2-}]}. \quad (2)$$

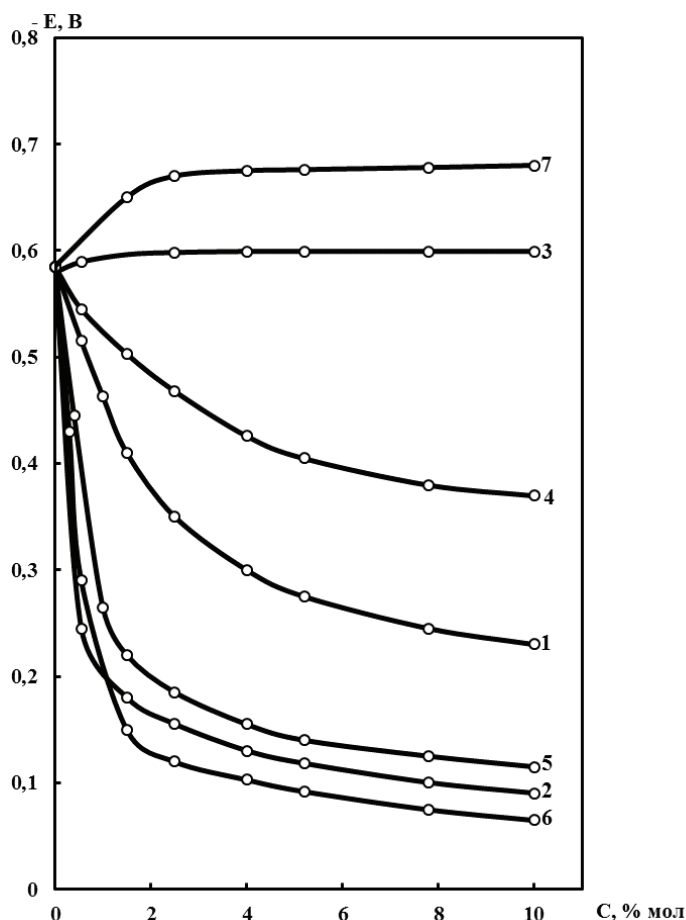


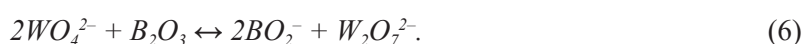
Рисунок 1 – Залежність рівноважних потенціалів платино-кисневого електроду від концентрації B_2O_3 (1), $Na_2B_4O_7$ (2), $NaBO_2$ (3), P_2O_5 (4), $NaPO_3$ (5), $Na_4P_2O_7$ (6), Na_3PO_4 (7) в розплаві вольфрамату натрію ($T = 1173\text{ K}$, електрод порівняння – $Pt, O_2 | Na_2WO_4 - 0.2 WO_3$)

Додавання до нього запропонованих вище акцепторів і донорів оксигенових іонів сприяє зменшенню або збільшенню концентрації іонів O^{2-} , призводячи до зсуву рівноваги (2) вліво або вправо відповідно.

Для знаходження залежності потенціалу кисневого електроду в розплавах систем $Na_2WO_4 - B_2O_3$ ($Na_2B_4O_7$) слід враховувати можливість перебігу реакцій (3) – (5).



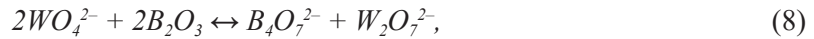
Згідно з вольтамперометричними дослідженнями, число грам-іонів $nW_2O_7^{2-}$ дорівнює числу доданих молів nB_2O_3 , оскільки величина струму хвилі електровідновлення прямо пропорційна концентрації B_2O_3 . З рівняння іонного балансу за вольфрамом отримуємо кінцеві вирази для залежності потенціалу кисневого електроду від концентрації оксиду бору в разі перебігу реакції (6):



Отже,

$$E = E^* + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{KnB_2O_3}{(1-2nB_2O_3)^2} = E^{**} + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{nB_2O_3}{(1-2nB_2O_3)^2}. \quad (7)$$

У разі перебігу реакції (8):



кінцевий вираз для залежності потенціалу оксигеновмісного електроду від концентрації B_2O_3 матиме вигляд:

$$E = E^* + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{K 2nB_2O_3}{(1-4nB_2O_3)^2} = E^{**} + \frac{0.69RT}{2F} \lg \frac{nB_2O_3}{(1-4nB_2O_3)^2}. \quad (9)$$

Згідно (7) і (9), передлогарифмічні коефіцієнти цих залежностей повинні становити при 1173 К 0,116 В і 0,035 В, відповідно. З експериментальних даних випливає, що в досліджуваному діапазоні концентрацій бор оксиду передлогарифмічний коефіцієнт залежності (7) становить 0,111–0,120 В, а хід залежності (9) – нелінійний (рис. 2а). Тому можна зробити висновок, що в даній області концентрацій бор оксиду відбувається реакція (3). Відповідність експериментальної залежності розрахунковій, а також термодинамічні розрахунки взаємодій боровмісних сполук з натрій вольфраматом і результати вивчення боровмісних вольфраматних розплавів структурними методами дослідження [11] підтверджують справедливість обраної іонної моделі розплаву.

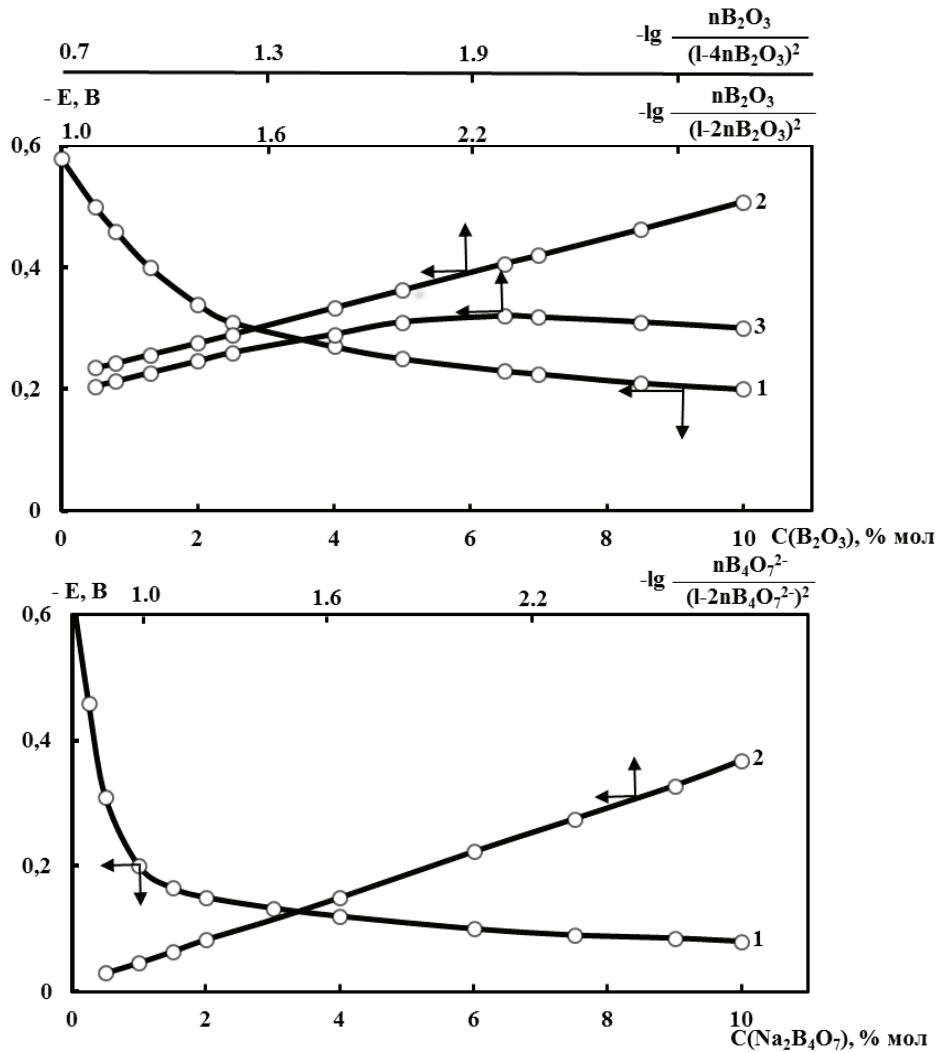


Рисунок 2 – Залежність потенціалів платино-кисневого електроду від концентрації B_2O_3 (1а) і $Na_2B_4O_7$ (1б), а також її аналіз в логарифмічних координатах за рівняннями (3.3) – (2а), (3.4) – (3а) та (3.5) – (2б) в розплаві вольфрамату натрію. $T = 1173$ К

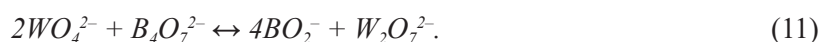
Значення константи K для рівноваги (2) визначали спільним розв'язуванням рівняння (7), взятого для двох значень потенціалу кисневого електроду в розплаві натрій вольфрамату і в розплаві Na_2WO_4 –1 мол.% B_2O_3 . Розв'язання відповідної системи рівнянь призводить до значень $K = 109,6$, $n = 10^{-4,8}$, $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* = -1,060$ В. Отримані значення збігаються з літературними даними [6; 9].

Застосовуючи математичні перетворення, аналогічні (7) – (9) у разі акцептора оксигенових іонів у вигляді $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, отримаємо кінцеве рівняння залежності потенціалу кисневого електроду від концентрації натрій метаборату:

$$E = E^* + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{Kn\text{B}_4\text{O}_7^{2-}}{(1-2n\text{B}_4\text{O}_7^{2-})^2} = E^{**} + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{n\text{B}_4\text{O}_7^{2-}}{(1-2n\text{B}_4\text{O}_7^{2-})^2}. \quad (10)$$

Згідно з виразом (10), передлогарифмічний коефіцієнт залежності $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} - \lg \frac{n\text{B}_4\text{O}_7^{2-}}{(1-2n\text{B}_4\text{O}_7^{2-})^2}$ повинен становити 0,116 В за 1173 К. З експериментальних

даних залежності $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} - \lg \frac{n\text{B}_4\text{O}_7^{2-}}{(1-2n\text{B}_4\text{O}_7^{2-})^2}$ виявлено, що в досліджуваному діапазоні концентрації $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ передлогарифмічний коефіцієнт рівняння (10) становить 0,115–0,119 В (рис. 26). Отже, в даній області концентрації $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ можливий перебіг реакції (11):



Підтвердженням цього є результати наших термодинамічних розрахунків і структурних методів вивчення вольфраматно-метаборатних розплавів [11]. Відповідність експериментальної залежності розрахунковій підтверджує правильність обраної моделі іонного складу розплаву.

Значення константи K для рівноваги (2) визначали спільним розв'язуванням рівняння (10), взятого для двох значень потенціалу кисневого електроду для стехіометричного натрій вольфрамату і для розплаву Na_2WO_4 –1 мол.% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Розв'язання системи рівнянь приводить до значень $K=10^{9,8}$, $n=10^{-4,9}$, $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* = -1,055$ В, що узгоджується з розрахунками для розплавів системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$.

Висновки.

1. Результати вивчення кислотно-основних взаємодій у вольфраматному розплаві за наявності оксигеновмісних сполук бору підтверджують можливість застосування моделей іонного складу розплаву з утворенням полівольфраматних іонів.

2. Відповідність експериментальних залежностей розрахунковим підтверджують правильність запропонованих моделей іонного складу розплаву.

Бібліографічний перелік

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. Київ : Либідь, 1993. 544 с.
2. Миронюк І.Ф., Микитин І.М. Електрохімія та її практичні аспекти : навчальний посібник. Івано-Франківськ : Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, 2016. 174 с.
3. Тульський Г.Г., Артеменко В.М., Дерібо С.Г. Теоретична електрохімія. Частина 1 : навч. посібник для бакалаврів напряму підготовки 161 «Хімічна технологія та інженерія» денної та заочної форм навчання. Харків : Видавництво Іванченка І.С., 2019. 183 с.
4. Петрушина Г.О. Електрохімія : навчальний посібник. Дніпро : Пороги, 2018. 84 с.
5. Sharoval V.I., Soloviev V.V., Malyshev V.V. Electrochemically active species and multielectron process in ionic melts. *Rus. Chem. Rev.* 2001. Vol. 70. No. 2. P. 161–176.

6. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V. I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electrochemistry*. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573–579.
7. Wieckowski A. *Interfacial Electrochemistry Theory: Experiment, and Applications*. CRC Press, 1999. 992 p.
8. Onischenko V.A., Soloviev V.V., Chernenko L.A., Malyshev V.V. Acidic-basic interactions of tungstate melts based on tungsten electroplating out of them. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2014. Vol. 45. No. 11. P. 1030–1038.
9. Malyshev V.V., Soloviev V.V., Chernenko L.A., Rozhko V.N. Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-ohide and oxide melts. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2015. Vol. 46. No. 1. P. 5–9.
10. Габ А.І., Малишев В.В., Риженко О.О. та ін. Прогнозування та практична реалізація кислотно-основних взаємодій для електроосадження металів та їх сполук у вольфраматних розплавах. *Металургія*. Запоріжжя : ЗДІА, 2017. Вип. № 2 (38). С. 59–64.
11. Малишев В.В., Габ А.І., Урсуляк Л.В., Гон-Ескар М. Термодинамічне обґрунтування взаємодії компонентів вольфраматних розплавів і матеріалів електродів. *Металургія*. Запоріжжя : ЗДІА, 2011. Вип. 23. С. 57–67.

References

1. Antropov L.I. *Theoretical electrochemistry*. Kiev : Libid, 1993. 544 p.
2. Mironyuk I.F., Mikitin I.M. *Electrochemistry and its practical aspects : a guide book*. Ivano-Frankivsk : Precarpathian National University named after Vasyl Stefanik, 2016. 174 p.
3. Tulsy G.G., Artemenko V.M., Deribo S.G. *Theoretical electrochemistry. Part 1 : navch. manual for bachelors of direct training 161 “Chemical technology and engineering” day and correspondence forms of education*. Kharkiv : View of Ivanchenko I.S., 2019. 183 p.
4. Petrushina G.O. *Electrochemistry : a guide book*. Dnipro : Thresholds, 2018. 84 p.
5. Shapoval V.I., Soloviev V.V., Malyshev V.V. Electrochemically active species and multielectron process in ionic melts. *Rus. Chem. Rev.* 2001. Vol. 70. No. 2. P. 161–176.
6. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electrochemistry*. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573–579.
7. Wieckowski A. *Interfacial Electrochemistry Theory: Experiment, and Applications*. CRC Press, 1999. 992 p.
8. Onischenko V.A., Soloviev V.V., Chernenko L.A., Malyshev V.V. Acidic-basic interactions of tungstate melts based on tungsten electroplating out of them. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2014. Vol. 45. No. 11. P. 1030–1038.
9. Malyshev V.V., Soloviev V.V., Chernenko L.A., Rozhko V.N. Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-ohide and oxide melts. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2015. Vol. 46. No. 1. P. 5–9.
10. Gab A.I., Malishev V.V., Rizhenko O.O. та ін. Forecasting and practical implementation of acid-base interactions for electrodeposition of metals and their spoluch in tungstate melts. *Metallurgy*. Zaporizhzhya : ZDIA, 2017. No. 2 (38). P. 59–64.
11. Malishev V.V., Gab A.I., Ursulyak L.V., Gon-Eskar M. Thermodynamic priming between components of tungsten alloys and electrode materials. *Metallurgy*. Zaporizhzhya : ZDIA, 2011. No. 23. P. 57–67.

Gab Angelina, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, International European University, Kyiv, ORCID: 0000-0003-3162-7159

Shahnin Dmytro, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, International European University, Kyiv, ORCID: 0000-0001-9657-8621

Malyshev Viktor, Professor, Doctor of Chemical Sciences, International European University, Kyiv, International European University, Kyiv, ORCID: 0000-0003-2756-3236

Nesterenko Tetiana, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0001-7900-8512

Volyar Roman, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-7299-0053

Zenkovsky Pavlo, Student, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0009-0001-0791-0707

STUDY OF ACID-BASE PROPERTIES OF BORON-CONTAINING TUNGSTEN MELTS UNDER EQUILIBRIUM CONDITIONS

The nature of electrode processes and equilibria is determined by the change in the ionic composition of melts based on alkali and alkaline earth metals tungstates. Experimental studies show that, depending on the ionic composition of melts, the products of their electrolysis can be tungsten bronzes of various compositions, tungsten oxides, tungsten and its borides. The activity of oxygen ions in the tungstate melt was studied by measuring the EMF of electrochemical cells with oxygen electrodes. One of the electrodes is characterized by constant activity of oxygen ions, which is provided by its diaphragm. The second electrode is immersed in the investigated melt. Potentiometric studies proved that compounds B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$, P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$ are oxygen-ions acceptors and compounds $NaBO_2$, Na_3PO_4 are donors. The course of the observed dependencies is explained using the theory of conjugated acid-bases. Studies have shown that when boron oxide and sodium metaborate are added to a tungstate melt, BO_2^- anions are formed, which is confirmed by structural methods of cooled melts. The results of the study of acid-base interactions in a tungstate melt containing boron oxide or sodium metaborate using the potentiometric method confirm the possibility of using models of the ionic composition of the melt with the formation of polytungstate ions. The agreement of the experimental dependences with the calculated ones confirms the correctness of the proposed models of the ionic composition of the melt. The possibility of controlling the acid-base properties of these melts is of not only theoretical but also practical interest. Knowledge of the structure of tungstate melts with oxygen-containing boron compounds allows you to reasonably approach the choice of electrolyte compositions for obtaining powders and galvanic coatings of tungsten and tungsten borides of a specified composition.

Keywords: acid-base properties, tungstate melts, oxygen electrode, boron oxide, sodium metaborate, melt structure

Стаття надійшла до редакції 01.05.2023 р.