

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

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

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

ВИВЧЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФОСФОРОВІСНИХ ВОЛЬФРАМАТНИХ РОЗПЛАВІВ ЗА РІВНОВАЖНИХ УМОВ

Іонний склад вольфраматних розплавів визначає як характер електродних процесів та рівноваг, так і склад катодних продуктів. Вивчення активностей іонів кисню у вольфраматному розплаві проводили методом вимірювання ЕРС електрохімічних комірок з кисневими електродами. В якості електрода порівняння був застосований платино-кисневий електрод діафрагмованого типу. Індикаторний платиновий електрод був занурений у досліджуваний розплав. Потенціометричними дослідженнями доведено, що сполуки P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$ є акцепторами іонів кисню; а Na_3PO_4 – донором. Хід експериментальних залежностей платино-кисневого електрода від концентрації оксигеновмісних сполук фосфору можна обґрунтувати, використовуючи теорію спряжених кислот-основ. Дослідження показали, що при додаванні P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$ до вольфраматного розплаву утворюються аніони $W_2O_7^{2-}$, що підтверджується структурними методами дослідження охолоджених плавів. Узгодження експериментальних та розрахункових залежностей підтверджує правильність запропонованих моделей іонного складу розплаву. Можливість керування кислотно-основними властивостями цих розплавів є важливою з точки зору електроосадження вольфраму та високотемпературного електрохімічного синтезу карбідів, боридів і силіцидів вольфраму. Відомості щодо структури вольфраматних розплавів з оксигеновмісними сполуками фосфору дають змогу, залежно від умов проведення електролізу, цілеспрямовано отримувати осади вольфраму у вигляді порошків чи покриттів.

Ключові слова: кислотно-основні властивості, вольфраматні розплави, кисневий електрод, оксигеновмісні сполуки фосфору, будова розплаву.

Вступ. Кольорові та рідкісні метали, зокрема вольфрам та його сполуки з різними неметалами (в тому числі з фосфором), сплави, інтерметаліди – важлива складова майбутнього науково-технічного прогресу. Успішне функціонування та науково-технічний розвиток різних галузей промисловості, науки і сучасної техніки багато в чому визначається їх використанням. На цю важливу обставину звертають увагу автори монографій і посібників [1-3].

Електроосадження вольфраму та його сполук з водних, водно-органічних та органічних розчинів не знайшло практичного використання. Як відмічено в [4], якість катодних осадів і складність технологій не задовольняють потреб виробництва. При електролізі цих розчинів, здебільшого, відбувається катодне відновлення вольфраму з утворенням оксидів нижчого ступеня окиснення. Тому їх одержання з розплавів – перспективний напрямок електрометалургії. Однак, теоретичні основи електрометалургійних процесів у розплавах, що містять вольфрам, недостатньо розроблені. Електролітичне виділення вольфраму та його сполук з іонних розплавів відображено в деяких монографіях та оглядових статтях [5-10]. Відповідно до даних досліджень [8-10], при електролізі розплавів вольфраматів лужних та лужноземельних металів можливе електроосадження вольфраматних бронз або порошків чи покриттів вольфраму. В роботах [11, 12]

експериментально визначено умови електровиділення бронз, оксидів вольфраму та вольфраму з вольфраматних розплавів. Встановлено, що склад катодних продуктів визначається складом розплаву і температурою електролізу і в значно меншому ступені – катодною густиною струму.

Розплави оксигеновмісних сполук вольфраму (зокрема, натрій вольфрамат), приваблюють увагу дослідників перспективою прямого електролізу для одержання не лише вольфраму, але і його сполук з неметалами. В електрометалургії оксигеновмісних розплавів відомо про вплив їх кислотності (основності), що визначається вмістом оксигенових іонів на кінетику електродних процесів та склад катодних осадів [8–10, 13, 14]. Причому повне катодне відновлення вольфраму відбувається в кислих електролітах за присутності акцепторів оксигенових іонів. Зміна іонного складу розплавів на основі вольфраматів лужних та лужноземельних металів має суттєвий вплив як на електродні процеси та рівноваги, так і на склад катодних продуктів. Тому дослідження структури та можливість керування кислотно-основними властивостями цих розплавів являє собою не лише теоретичний, але і практичний інтерес.

Результати та їх обговорення.

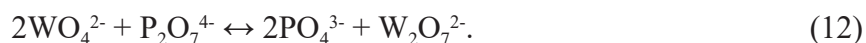
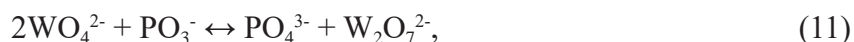
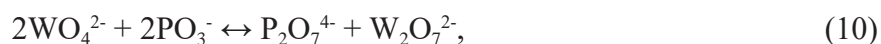
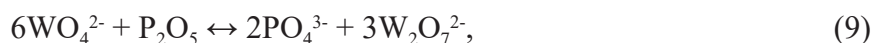
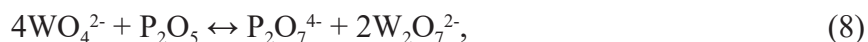
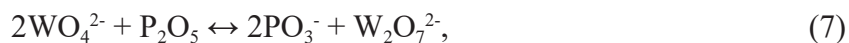
Термодинамічне обґрунтування застосування фосфоровмісних сполук для керування кислотно-основними властивостями вольфраматних розплавів.

Для пояснення експериментальних залежностей поведінки вольфраматних розплавів за рівноважних та нерівноважних умов можна використати запропоновану нами раніше та використану в роботі [15] модель іонного складу цих розплавів. Розглянемо оксигеновмісні сполуки як спряжені кислоти-основи. Вважатимемо, що в розплаві Na_2WO_4 здебільшого знаходяться в рівновазі між собою йони Na^+ , WO_4^{2-} , $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$, O^{2-} і вольфраматний розплав можна розглядати як розплавлений полівольфраматний електроліт складу $2\text{Na}^+ + \text{W}_n\text{O}_{2n+1}^{2-}$, де $n \geq 1$.

Фосфоровмісні оксигенові сполуки можна розглядати як спряжені кислоти-основи за наступними рівновагами:



При їх додаванні до вольфраматного розплаву можливий перебіг таких реакцій:



Додавання до вольфраматного розплаву фосфоровмісних сполук призводить до зміни активності йонів кисню та зсуву рівноваги між моно- та димерними формами

вольфраму. За допомогою такого “квазіхімічного” підходу легко пояснити зсув міжонних рівноваг у цих розплавах.

Ймовірність перебігу можливих реакцій взаємодії між натрій вольфрамом та оксигеновмісними сполуками фосфору була оцінена в широкому температурному інтервалі на підставі виконаних розрахунків зміни стандартної енергії Гіббса (ΔG_T). Для обчислення ΔG_T використовували літературні дані щодо термодинамічних величин аналізованих сполук [16–19].

В табл. 1 наведено обчислені значення ΔG_T можливих реакцій між натрій вольфрамом та фосфоровмісними сполуками. З вольфраматым розплавом не повинен взаємодіяти натрій фосфат Na_3PO_4 . При взаємодії фосфор (V) оксиду з вольфраматым розплавом реакція, ймовірно, буде відбуватися у напрямку (3), натрій метафосфату NaPO_3 – у напрямку (4).

Хоча виконані термодинамічні розрахунки лише припускають можливість перебігу реакцій для вольфраматых розплавів, проте вони можуть бути корисними при поясненні моделі йонного складу розплаву. Згідно з розрахунками, енергетично найвигіднішими, здебільшого, є реакції з утворенням дивольфраматых сполук.

Для ідентифікації оксигеновмісних сполук вольфраму у розплавах застосовували методи ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу охолоджених зразків. ІЧ-спектри отримували на спектрофотометрі SPECORD 75 IR, рентгенограми – на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4.0. Досліджували розплави натрій вольфраму, що містять різні оксигеновмісні сполуки фосфору, та порівнювали отримані ІЧ-спектри і рентгенограми їх охолоджених зразків зі спектрами та рентгенограмами індивідуальних сполук. Як останні використовували плав хімічного реактиву натрій вольфраму. Плав дивольфраму отримували спіканням натрій вольфраму з вольфрам (VI) оксидом. В результаті зіставлення ІЧ-спектрів та рентгенограм досліджуваних розплавів з такими для синтезованих дивольфраматых сполук підтверджено можливість утворення димерних частинок при додаванні в розплав натрій вольфраму акцепторів оксигеновмісних сполук фосфору.

Таблиця 1 – Температурна залежність стандартної вільної енергії ΔG_T° реакцій взаємодії натрій вольфраму з оксигеновмісними сполуками елементів IV-VI груп

№	Реакції	ΔG_T° , кДж				
		298 К	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
1	$4\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} = 4\text{NaPO}_3 + 2\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-556,64	-413,46	-394,80	-375,76	-372,88
2	$8\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} = 2\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-649,36	-527,43	-487,90	-427,56	-442,25
3	$12\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} = 4\text{Na}_3\text{PO}_4 + 6\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-874,01	-769,35	-708,02	-647,35	-636,76
4	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaPO}_3 = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-46,32	-56,94	-46,53	-36,32	-34,64
5	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaPO}_3 = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-16,56	-26,19	-15,52	-5,10	-3,18
6	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 2\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-13,14	-4,56	-15,44	-26,07	-28,24
7	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{NaPO}_3 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{O}$	567,48	510,57	522,75	528,98	529,36
8	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{O}$	543,33	547,48	559,11	569,97	578,98

Потенціометричне дослідження кислотно-основних взаємодій вольфраматых фосфоровмісних розплавів за рівноважних умов.

Для знаходження залежності потенціалу кисневого електрода у розплавах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--P}_2\text{O}_5$ (NaPO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) необхідно враховувати можливість перебігу реакцій (7) – (12). З іонного балансу за вольфрамом у разі акцептора кисневих іонів у вигляді P_2O_5 після відповідних математичних перетворень [15] отримаємо кінцеві рівняння залежності потенціалу кисневого електрода від концентрації фосфор (V) оксиду:

$$E_{O^{2-}/O_2} = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{KnP_2O_5}{(1-2nP_2O_5)^2} = E^{**} + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{nP_2O_5}{(1-2nP_2O_5)^2}, \quad (13)$$

$$E_{O^{2-}/O_2} = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{KnP_2O_5}{2(1-nP_2O_5)^2} = E^{**} - \frac{0,69}{2F} \lg \frac{nP_2O_5}{(1-nP_2O_5)^2}, \quad (14)$$

$$E_{O^{2-}/O_2} = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{KnP_2O_5}{3(1-\frac{2}{3}nP_2O_5)^2} = E^{**} - \frac{1,10}{2F} \lg \frac{nP_2O_5}{(1-\frac{2}{3}nP_2O_5)^2} \quad (15)$$

у разі перебігу реакцій (7) – (9) відповідно.

Відповідно до (13), (14) та (15) передлогарифмічні коефіцієнти залежностей

$$E_{O^{2-}/O_2} - \lg \frac{nP_2O_5}{(1-2nP_2O_5)^2}, \quad E_{O^{2-}/O_2} - \lg \frac{nP_2O_5}{(1-nP_2O_5)^2} \quad \text{і} \quad E_{O^{2-}/O_2} - \lg \frac{nP_2O_5}{(1-\frac{2}{3}nP_2O_5)^2}$$

повинні становити за 1173 К – 0,116; 0,035 і 0,055 В відповідно. З експериментальних даних залежності $E_{O^{2-}/O_2}^* - C(P_2O_5)$ виявлено, що в досліджуваному діапазоні концентрацій P_2O_5 значення передлогарифмічного коефіцієнта залежності (15) становить 0,053 – 0,058 В, а для залежностей (13) і (14) взагалі не вкладаються на пряму лінію (рис. 1). Отже, у цьому діапазоні концентрацій P_2O_5 можлива реакція (9). Підтвердженням цього є також результати термодинамічних розрахунків та структурного вивчення розплавів, наведених вище. Відповідність експериментальних розрахункових залежностей підтверджує правильність обраної моделі йонного складу розплаву.

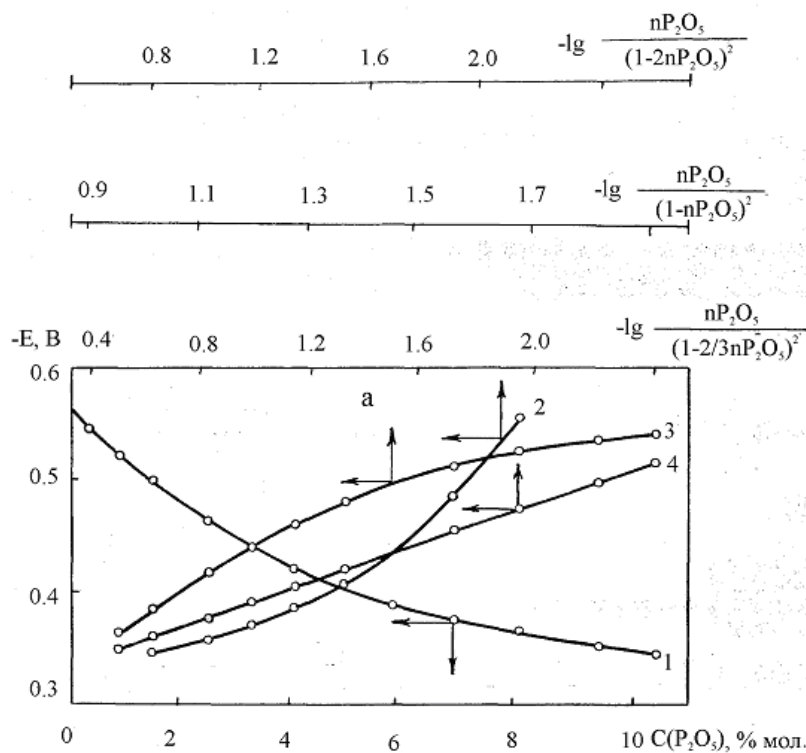


Рисунок 1 – Залежність потенціалу платино-кисневого електрода від концентрації P_2O_5 (1), та її аналіз у логарифмічних координатах за рівняннями (13) – (2), (14) – (3), (15) – (4) у розплаві натрій вольфрамату. $T = 1173$ К

Рівновазі $2WO_4^{2-} \leftrightarrow W_2O_7^{2-} + O^{2-}$ відповідає константа рівноваги (K):

$$K = \frac{[WO_4^{2-}]^2}{[W_2O_7^{2-}] \cdot [O^{2-}]} \quad (16)$$

Її значення визначали спільним розв'язанням рівняння (15), узятого для двох значень потенціалу кисневого електрода для стехіометричного натрій вольфрамату і розплаву $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 1 \text{ мол. \% P}_2\text{O}_5$. Розв'язання цієї системи рівнянь призводить до значень $K=10^{10.22}$, $n=10^{-5.2.1}$, $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* = -1,048 \text{ В}$, що узгоджується з розрахунками для розплавів $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3 (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$, наведеними в [15].

У разі використання NaPO_3 як акцептора оксигенових іонів з іонного балансу за вольфрамом, після відповідних математичних перетворень, отримаємо кінцеві рівняння залежності потенціалу кисневого електрода від концентрації натрій метафосфату:

$$E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{Kn\text{PO}_3^-}{(1-2n\text{PO}_3^-)^2} = E^{**} + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{n\text{PO}_3^-}{(1-2n\text{PO}_3^-)^2}, \quad (17)$$

$$E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{2Kn\text{PO}_3^-}{(1-4n\text{PO}_3^-)^2} = E^{**} + \frac{0,069}{2F} \lg \frac{n\text{PO}_3^-}{(1-4n\text{PO}_3^-)^2} \quad (18)$$

У разі перебігу реакцій (10) і (11) відповідно.

Згідно з (17) і (18) передлогарифмічні коефіцієнти залежностей

$$E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} - \lg \frac{n\text{PO}_3^-}{(1-2n\text{PO}_3^-)^2} \quad \text{і} \quad E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} - \lg \frac{n\text{PO}_3^-}{(1-4n\text{PO}_3^-)^2}$$

повинні становити за 1173 К 0,116 і 0,035 В відповідно. З експериментальних даних залежності $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* - C(\text{NaPO}_3)$ виявлено, що в досліджуваному діапазоні концентрацій NaPO_3 значення передлогарифмічного коефіцієнта виразу (17) становить 0.111–0.117 В, а виразу (18) – не вкладаються на пряму лінію (рис. 2). Отже, у цьому діапазоні концентрацій NaPO_3 можлива реакція (10). Підтвердженням цього є результати наших термодинамічних розрахунків і структурного вивчення розплавів, наведені вище. Відповідність експериментальних залежностей розрахунковим підтверджує правильність обраної моделі йонного складу розплаву.

Значення константи для рівноваги (16) визначали спільним розв'язанням рівняння (17), узятого для двох значень потенціалу кисневого електрода для стехіометричного натрій вольфрамату і розплаву $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 1 \text{ мол. \% NaPO}_3$. Розв'язання цієї системи рівнянь призводить до значень $K=10^{9.7}$, $n=10^{-4.85}$, $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* = -1,057 \text{ В}$, що узгоджується з розрахунками для розплавів $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3 (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$, виконаними нами раніше [15] та $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{P}_2\text{O}_5$, виконаними вище.

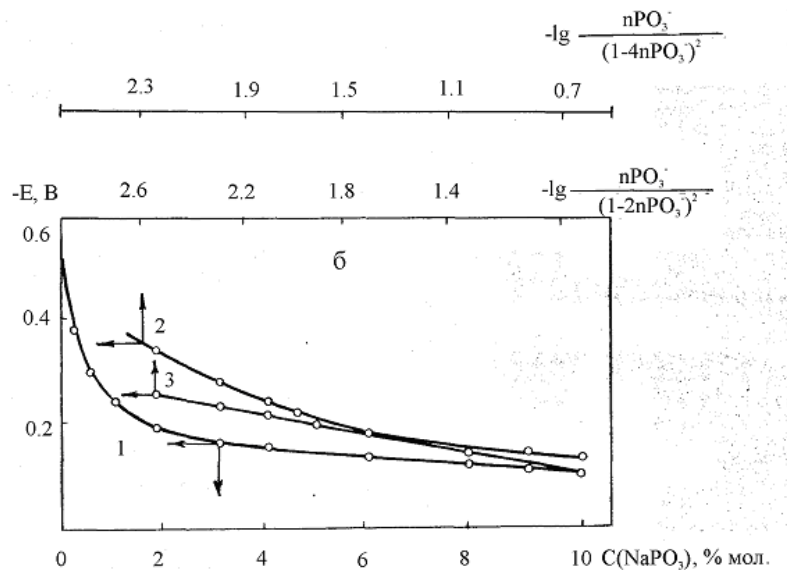


Рисунок 2 – Залежність потенціалу платино-кисневого електрода від концентрації NaPO_3 (1) та її аналіз у логарифмічних координатах за рівняннями (17) – (3), (18) – (2) у розплаві натрій вольфрамату. $T = 1173 \text{ К}$

У разі акцептора кисневих іонів у вигляді $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ з іонного балансу за вольфрамом після відповідних математичних перетворень [15] отримаємо кінцеве рівняння залежності потенціалу кисневого електрода від концентрації натрій метафосфату:

$$E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{K n \text{P}_2\text{O}_7^{4-}}{(1 - 2n \text{P}_2\text{O}_7^{4-})^2} = E^{**} + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{n \text{P}_2\text{O}_7^{4-}}{(1 - 2n \text{P}_2\text{O}_7^{4-})^2} \quad (19)$$

у разі перебігу реакції (12). Згідно з (19) передлогарифмічний коефіцієнт залежності $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} - \lg \frac{n \text{P}_2\text{O}_7^{4-}}{(1 - 2n \text{P}_2\text{O}_7^{4-})^2}$ повинен становити 0,116 В при 1173 К. При обробці експериментальних даних виявлено, що в досліджуваному діапазоні концентрацій $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ передлогарифмічний коефіцієнт залежності (19) становить 0,114 – 0,117 В (рис. 3). Це свідчить про можливість перебігу реакції (12), у цьому діапазоні концентрацій $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Підтвердженням цього є результати термодинамічних розрахунків і структурного вивчення розплавів, наведені вище. Відповідність експериментальних залежностей розрахунковим підтверджує правильність обраної моделі йонного складу розплаву.

Значення константи для рівноваги (16) визначали спільним розв'язанням рівняння (19), взятого для двох значень потенціалу кисневого електрода в стехіометричному натрій вольфраматі і розплаві $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 1$ мол. % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Розв'язання цієї системи рівнянь призводить до значень $K=10^{9,6}$, $n=10^{-4,8}$, $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* = -1,059$ В, що узгоджується з результатами розрахунків для розплавів $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), наведеними в [15] та $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{P}_2\text{O}_5$ (NaPO_3), наведеними вище.

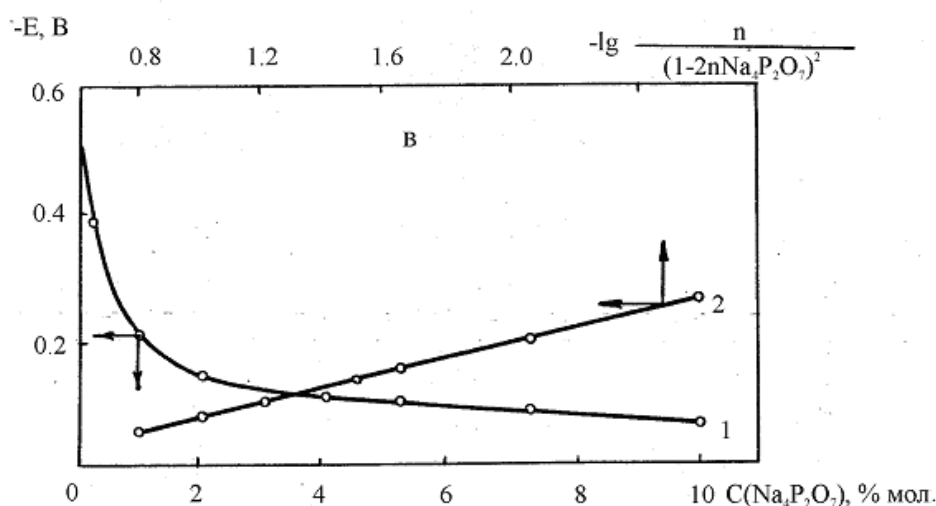


Рисунок 3 – Залежність потенціалу платино-кисневого електрода від концентрації $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1) та її аналіз у логарифмічних координатах за рівняннями (19) – (2) в розплаві натрій вольфрамату. $T = 1173$ К

Висновки. В роботі наведено результати вивчення кислотно-основних взаємодій у вольфраматних розплавах, що містять оксигенові фосфоровмісні сполуки за рівноважних умов, а саме потенціометричного вивчення платино-кисневих електродів. Проведений аналіз залежностей потенціалів платино-кисневого електрода від концентрацій фосфоровмісних сполук підтверджує можливість застосування моделей йонного складу розплавів з утворенням полівольфраматних іонів. Підтвердженням цього також є результати термодинамічних розрахунків та ІЧ-спектроскопії охолоджених плавів. Відповідність експериментальних залежностей розрахунковим підтверджують правильність запропонованих моделей йонного складу розплаву.

Бібліографічний перелік

1. Rieck G.D. Tungsten and its compounds. Elsevier, 2013. 148 p. ISBN 9781483226118.
2. Brown T., Pitfield P. Chapter 16: Tungsten. In: Critical Metals Handbook. Wiley Online Library, 2014. P. 385-413. ISBN 978-0-470-67171-9.

3. Червоний І.Ф., Верховлюк А.М., Пітак І.В., Іващенко О.В. *Металургія рідкісних металів : монографія*. Düsseldorf: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG., 2020. 156 с. ISBN 978-620-3-19882-9.
4. Martin P.M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Science, Applications, and Technology. William Andrew, 2000. 936 p. ISBN 978-0-8155-2031-3.
5. Sadoway D.R. The electrochemical processing of refractory metals. *JOM*, 1991. V. 43. P. 15-19. <https://doi.org/10.1007/BF03220614>.
6. Zoski S.G. *Handbook of electrochemistry*. Elsevier Science, 2006. 934 p. ISBN 978-0-444-51958-0.
7. Evans J.W. Metal production: electrometallurgy. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. K.H.J. Buschow et al., Eds. Elsevier, 2003. P. 1-12. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01888-X>.
8. Малишев В.В. *Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах : монографія*. Київ : Університет "Україна", 2004. 326 с. ISBN: 966-7979-52-0.
9. Малишев В.В., Габ А.І., Урсуляк Л.В. та ін. Електроосадження різних типів структур катодних осадів при отриманні вольфраму з іонних розплавів *Металургія*. Запоріжжя : ЗДІА, 2010. Вип. 21. С. 49-65.
10. Малишев В.В. Електроосадження різних типів катодних осадів вольфраму з іонних розплавів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, 2011. Т. 47, № 3. С. 68-76.
11. Onischenko V.A., Soloviev V.V., Chernenko L.A. et al. Acidic-basic interactions in tungstate melts based on tungsten electroplating out of them *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2014. V. 45, No. 11. P. 1030-1038.
12. 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-oxide and oxide melts. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2015. V. 46. No. 1. P. 5-9.
13. Cherginets V.L. Oxo-acidity in ionic melts. *Russian Chemical Reviews*, 1997. V. 66, No. 7. P. 597-612.
14. Cherginets V.L. Oxoacidity: Reactions of Oxo-compounds in Ionic Solvents. Elsevier Science, 2005. 352 p.
15. Габ А.І. Вивчення кислотно-основних властивостей боровмісних вольфраматних розплавів за рівноважних умов / А.І. Габ, В.В. Малишев, Д.Б. Шахнін, Т.М. Нестеренко, Р.М. Воляр, П.С. Зенковський. *Металургія*, 2023. Вип. 1. С. 29-37.
16. M.W. Chase Jr., Ed. NIST-JANAF Thermochemical Tables. *Anal. Chem*, 1999. Vol. 71, Iss. 5. Art. 218A
17. Razjnevich K. *Handbook of Thermodynamic Tables*. Second and Revised Edition. Begell House, Inc., New York, 1995. 247 p.
18. Воловик Л.С., Ковалевська Є.І., Манк В.В. та ін. *Фізична хімія*. Київ: Фірма «ІНКОС», 2007. 496 с.
19. Волков А.І., Жарський І.М. *Довідник з фізичної хімії*. Таблиці термічних констант речовин. Київ : Академія, 2016. 400 с.

References

1. Rieck G.D. *Tungsten and its compounds*. Elsevier, 2013. 148 p. ISBN 9781483226118.
2. Brown T., Pitfield P. Chapter 16: Tungsten. In: *Critical Metals Handbook*. Wiley Online Library, 2014. P. 385-413. ISBN 978-0-470-67171-9.
3. Chervyn I.F., Verkhovlyuk A.M., Pitak I.V., Ivashchenko O.V. *Metallurgy of rare metals: monograph*. Düsseldorf: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG., 2020. 156 с. ISBN 978-620-3-19882-9.
4. Martin P.M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Science, Applications, and Technology. William Andrew, 2000. 936 p. ISBN 978-0-8155-2031-3.
5. Sadoway D.R. The electrochemical processing of refractory metals. *JOM*, 1991. V. 43. P. 15-19. <https://doi.org/10.1007/BF03220614>.
6. Zoski S.G. *Handbook of electrochemistry*. Elsevier Science, 2006. 934 p. ISBN 978-0-444-51958-0.
7. Evans J.W. Metal production: electrometallurgy. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. K.H.J. Buschow et al., Eds. Elsevier, 2003. P. 1-12. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01888-X>.
8. Malyshev V.V. *High-temperature electrochemistry and electrodeposition of IV-VIA group metals and their compounds in ionic melts : monograph*. Kyiv : "Ukraine" University, 2004. 326 p. ISBN: 966-7979-52-0.

9. Malyshev V.V., Gab A.I., Ursulyak L.V. etc. Electrodeposition of various types of cathodic deposit structures in the production of tungsten from ionic melts *Metallurgy*, 2010. Issue 21. P. 49-65.
10. Malyshev V.V. Electrodeposition of various types of tungsten cathodic deposits from ionic melts. *Physico-chemical mechanics of materials*, 2011. Vol. 47, No. 3. P. 68-76.
11. Onischenko V.A., Soloviev V.V., Chernenko L.A. et al. Acidic-basic interactions in tungstate melts based on tungsten electroplating out of them *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2014. V. 45, No. 11. P. 1030-1038.
12. 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*, 2015. V. 46. No. 1. P. 5-9.
13. Cherginets V.L. Oxo-acidity in ionic melts. *Russian Chemical Reviews*, 1997. V. 66, No. 7. P. 597-612.
14. Cherginets V.L. Oxoacidity: Reactions of Oxo-compounds in Ionic Solvents. Elsevier Science, 2005. 352 p.
15. Gab A.I. Study of acid-base properties of boron-containing tungstate melts under equilibrium conditions / A.I. Gab, V.V. Malyshev, D.B. Shahnin, T.M. Nesterenko, R.M. Volyar, P.E. Zenkovsky. *Metallurgy*, 2023. Vol. 1. P. 29-37.
16. M.W. Chase Jr., Ed. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Anal. Chem, 1999. Vol. 71, Iss. 5. Art. 218A
17. Razjnevich K. Handbook of Thermodynamic Tables. Second and Revised Edition. Begell House, Inc., New York, 1995. 247 p.
18. Volovik L.S., Kovalevska E.I., Mank V.V. etc. Physical chemistry. Kyiv: INKOS Company, 2007. 496 p.
19. Volkov A.I., Zharskyi I.M. Handbook of physical chemistry. Tables of thermal constants of substances. Kyiv: Academy, 2016. 400 p.

Malyshev Viktor, professor, doctor of chemical sciences, International european university, Kyiv. ORCID 0000-0003-2756-3236

Shakhnin Dmytro, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International european university, Kyiv. ORCID 0000-0001-9657-8621

Gab Angelina, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International european university, Kyiv. ORCID 0000-0003-3162-7159

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

The ionic composition of tungstate melts determines both the nature of electrode processes and equilibria, as well as the composition of cathode products. The activity of oxygen ions in the tungstate melt was studied by measuring the EMF of electrochemical cells with oxygen electrodes. A diaphragm-type platinum-oxygen electrode was used as a reference electrode. The indicator platinum electrode was immersed in the investigated melt. Potentiometric studies proved that P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$ compounds are acceptors of oxygen ions, and Na_3PO_4 is a donor. The character of experimental dependences of the platinum-oxygen electrode on the concentration of oxygen-containing phosphorus compounds can be justified using the theory of conjugated acids-bases. Studies have shown that, when P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$ are added to the tungstate melt, $W_2O_7^{2-}$ anions are formed which is confirmed by structural methods of study of frozen melts. The agreement of the experimental and calculated dependences confirms the correctness of the proposed models of the ionic composition of melts. The possibility to control the acid-base properties of these melts is important from the point of view of tungsten electrodeposition and high-temperature electrochemical synthesis of tungsten carbides, borides, and silicides. Information on the structure of tungstate melts with oxygen-containing compounds of phosphorus makes it possible, depending on the conditions of electrolysis, to obtain purposefully tungsten deposits in the form of powders or coatings.

Key words: acid-base properties, tungstate melts, oxygen electrode, oxygen-containing phosphorus compounds, melt structure.

Стаття надійшла до редакції 09.10.2023 р.