

УДК 621.35:669.331

<https://doi.org/10.26661/2071-3789-2024-1-2-02>

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 ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛІБДАТНИХ РОЗПЛАВІВ РІЗНОГО КАТІОННОГО СКЛАДУ ЗА РІВНОВАЖНИХ УМОВ

Завдяки важливим властивостям молібденові та вольфрамові оксиди і бронзи різного стехіометричного складу широко застосовують у різних галузях науки і техніки. Розплави на основі вольфраматів та молібдатів лужних і лужноземельних металів мають практичне застосування для одержання цих матеріалів. За сучасними поглядами молібденові та вольфрамові бронзи лужних і лужноземельних металів являють собою тверді розчини входження зазначених металів у вольфрам (молібден) (VI) оксид.

Отримання цих бронз здійснюють хімічними та електрохімічними методами синтезу. Для вивчення зміни активності йонів кисню у вольфраматному розплаві використовують електрохімічні комірки з кисневими індикаторними електродами та електродами порівняння. Експериментальну зміну потенціалів кисневого електрода у разі додавання акцепторів кисневих іонів у вигляді молібдатів та вольфраматів лужних або лужноземельних металів пояснюють запропонованою моделлю йонного складу розплаву з урахуванням формування катіонізованих комплексів за участю лужних і лужноземельних металів. Математичні розрахунки значень потенціалів кисневих електродів дають змогу передбачити склад (кількість катіонів) катіонізованих комплексів. Катіони Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} взаємодіють з молібдат- та вольфрамат-аніонами з утворенням відповідних катіонізованих комплексів. Здатність утворення комплексів підвищується зі збільшенням питомого заряду катіона.

Одержання молібденових та вольфрамових бронз різного складу визначається можливістю зміни потенціалу електровідновлення сполук молібдену та вольфраму, а в разі високотемпературного електрохімічного синтезу – можливістю їх зміщення та суміщення з потенціалом другого компоненту синтезу.

Ключові слова: вольфраматно-молібдатні розплави, кислотно-основні властивості, катіонний склад розплаву, катіонізовані комплекси, молібденові та вольфрамові бронзи, тугоплавкі сполуки.

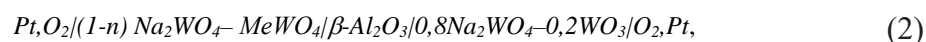
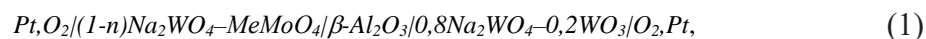
Вступ. Розплави на основі вольфраматів та молібдатів лужних і лужноземельних металів широко використовують для одержання оксидів і бронз різного стехіометричного складу [1, 2]. Узагальнені назви «вольфрамові бронзи» та «молібденові бронзи» відносяться до продуктів неповного відновлення вольфраматів і молібдатів. Вони являють собою сполуки, які добре кристалізуються, з металевим блиском, забарвлені в різні кольори. Висока стійкість до дії технологічних факторів дозволяє використовувати їх у поліграфічній промисловості для виготовлення високоякісних фарб. Молібденові та вольфрамові бронзи схожі на дійсні металеві бронзи не лише за кольором і блиском, але й за стійкістю до хімічних реагентів і гарною електропровідністю. Вони являють собою ряд матеріалів напівпровідникового класу сполук.

Для одержання молібденових і вольфрамових бронз використовують хімічні та електрохімічні методи синтезу [3–5]. При відновленні воднем вольфраматів (молібдатів) натрію, калію, літію, при електролізі розплавів цих солей або при сплавленні за відсутності повітря нормальних чи кислих вольфраматів (молібдатів) з WO_3 (MoO_3) утворюються бронзи. Їм може бути приписана формула $Me_2O \cdot WO_2 \cdot nWO_3$ або, можливо, $Me_2O \cdot W_2O_5 \cdot nWO_3$, де Me – лужний або лужноземельний метал, а n змінюється від 1 до 6.

За сучасними поглядами [6–9] молібденові та вольфрамові бронзи лужних і лужноземельних металів являють собою тверді розчини входження зазначених металів у вольфрам (молібден) (VI) оксид. При заповненні певного відсотка пустот в ґратці WO_3 (MoO_3) атомами лужних і лужноземельних металів частина атомів вольфраму (молібдену) переходить з шестивалентного стану в п'ятивалентний. При заповненні всіх порожніх місць у ґратці утворюється стехіометрична сполука $MeWO_3$ ($MeMoO_3$).

Молібденові та вольфрамові бронзи можна розглядати як оксид вольфраму (молібдену), модифікований входженням іонів лужних і лужноземельних металів [10, 11]. Завдяки важливим властивостям ці матеріали широко застосовують у різних галузях науки і техніки, зокрема, в якості датчиків, при гетерогенному каталізі, в якості активних електродів в електрохромних дисплеях, а також як змішані електронні та іонні провідники у батареях високої густини енергії. Вольфрамові (молібденові) бронзи привертають велику увагу, оскільки можуть утворювати жорсткі сітчасті структури, де йони лужних і лужноземельних металів займають тунелі або міжшарові позиції, створюючи цікаві структурні та електронні властивості матеріалу.

Методика експерименту. Базовим електролітом для дослідження було вибрано розплав вольфрамату натрію. Для вивчення зміни активності йонів кисню у вольфраматному розплаві можна використовувати електрохімічні комірки з кисневими електродами:



де Me – лужний або лужноземельний метал.

Методика вимірювань рівноважних потенціалів платино-кисневих електродів та можливість використання платино-кисневого електрода порівняння з $\beta-Al_2O_3$ діафрагмою наведені нами в роботах [12, 13].

Експериментальну зміну потенціалів кисневого електрода у разі додавання акцепторів оксигенових іонів у вигляді молібдатів та вольфраматів лужних або лужноземельних металів можна пояснити запропонованою нами моделлю йонного складу розплаву [2]. Для знаходження залежності потенціалу кисневого електрода необхідно врахувати можливість здійснення реакцій (3) та наступної взаємодії (4):



де M – Mo, W.

З рівнянь реакцій (3) і (2) випливає, що склад розплаву повністю визначатиметься співвідношенням їх констант (5) і (6):

$$K_w = \frac{(nWO_4^{2-})^2}{nW_2O_7^{2-} \cdot nO^{2-}}. \quad (5)$$

$$K_{Me} = \frac{nMe_xMO_4^{-(2-nx)}}{(nMe^{n+})nMO_4^{2-}}. \quad (6)$$

Залежності рівноважних потенціалів платино-кисневого електрода від концентрації молібдатів і вольфраматів лужних і лужноземельних металів представлені на рис. 1 та 2 відповідно. При їх додаванні до розплаву вольфрамату натрію значення потенціалу платино-кисневого електрода зміщуються в позитивну область і вони виступають у ролі акцепторів кисневих іонів.

Для знаходження залежностей потенціалу платино-кисневого електрода E_{O^{2-}/O_2}^* в розплавах систем $Na_2WO_4-Me_2/nMO_4$ доцільно виконати оцінку мольної частки комплексів, що утворюються $N(Me_xMO_4^{-(2-nx)})$. Застосовуючи математичні перетворення, аналогічні виконаним у [2, 13], отримаємо наступний вираз для потенціалу кисневого електрода у разі додавання молібдатів та вольфраматів:

$$E_{O^{2-}/O_2} = E^* + \frac{2.3RT}{2F} \lg \left[2^{x/2} (K_w K_{Me})^{1/2} \right] + \frac{2.3RT}{2F} \lg m^{x/2}. \quad (7)$$

З рисунку 3 кр. 2 видно, що нахил залежності (7) від мольної частки Li_2MoO_4 становить 0,180 В. Це означає, що значення «х» у виразі для комплексу $Li_xMoO_4^{-(2-x)}$ рівне «3», тобто формулу комплексу в розплаві можна подати як $Li_3MoO_4^+$.

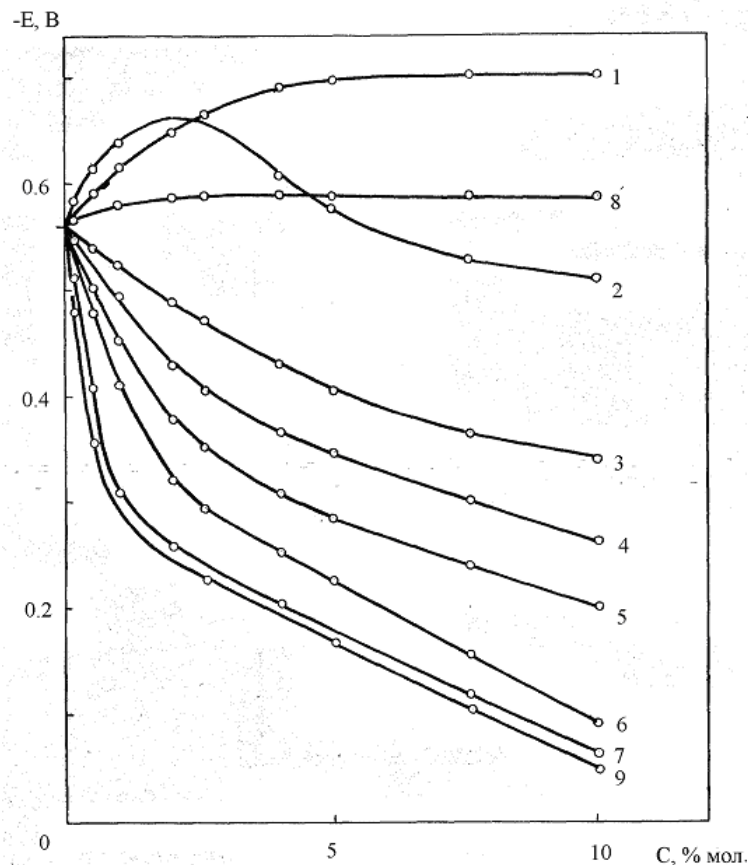


Рисунок 1 – Залежність рівноважних потенціалів платино-кисневого електрода від концентрації Na_2MoO_4 (1), $CaMoO_4$ (2), $BaMoO_4$ (3), Li_2MoO_4 (4), $MgMoO_4$ (5), $ZnMoO_4$ (6), $Al_2(MoO_4)_3$ (7), Ag_2MoO_4 (8) и MoO_3 (9) в розплаві натрій вольфрамату ($T= 1173$ К, електрод порівняння – Pt, $O_2 | Na_2WO_4 - 0,2 WO_3$).

Константу K_{Li} можна обчислити з виразу (7):

$$K = \frac{1}{8K_w (nO_2)^2 m^3}.$$

З експериментальних значень $E_{O^{2-}/O_2}^* = -0,480$ В для $mLi_3MoO_4 = 0,01$. Розрахунок показує, що $K_{Li} = 10^{6,8}$.

Аналогічні розрахунки були виконані і для інших молібдатів та вольфраматів лужних та лужноземельних металів. Їх результати у поєднанні з деякими параметрами відповідного електродного процесу з використанням даних [14, 15], наведені в табл. 1 та 2.

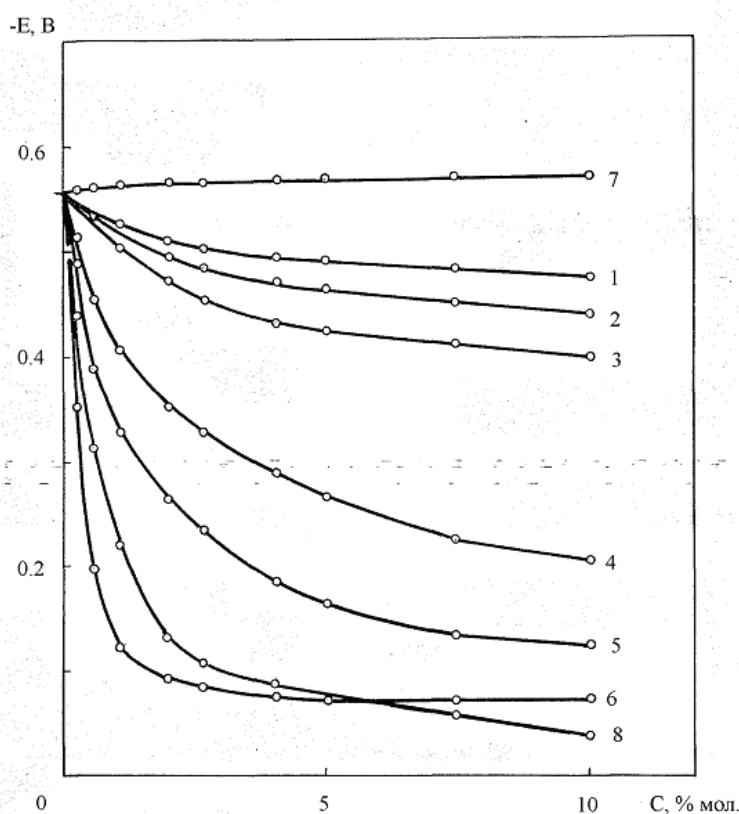


Рисунок 2 – Залежність рівноважних потенціалів платино-кисневого електрода від концентрації Sr_2WO_4 (1), BaWO_4 (2), Li_2WO_4 (3), MgWO_4 (4), ZnWO_4 (5), $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ (6), Ag_2WO_4 (7) і WO_3 (8) в розплаві натрій вольфрамату ($T = 1173 \text{ K}$, електрод порівняння – Pt, O_2 | $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0,2 \text{ WO}_3$)

У разі додавання алюміній молібдату та молібден (VI) оксиду, алюміній вольфрамату та вольфрам (VI) оксиду концентраційні залежності потенціалу кисневого електрода мають близькі значення. Тому можна припустити, що в даному випадку можлива кислотно-основна дисоціація вольфрамат-іона:



Рисунок 3 – Аналіз залежності потенціалів платино-кисневого електрода в логарифмічних координатах за рівнянням (11) в розплаві натрій вольфрамату при додаванні BaMoO_4 (1), Li_2MoO_4 (2), MgMoO_4 (3) и ZnMoO_4 (4), $T = 1173 \text{ K}$.

Таким чином, розрахунки призводять до висновку, що катіони Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} взаємодіють з молібдат- та вольфрамат-іонами з утворенням катіонізованих комплексів вигляду $\text{Me}_x\text{MO}_4^{-(2-nx)}$. І ця здатність тим вища, чим більший питомий заряд вони мають.

Перспективи застосування вольфраматно-молібдатних розплавів різного катіонного складу для електрохімічного синтезу тугоплавких сполук та бронз. Відомо [2, 16-17], що високотемпературний електрохімічний синтез (ВЕС) тугоплавких сполук (карбідів, боридів, силіцидів, фосфідів, інтерметалідів) в йонних розплавах може здійснюватися в двох режимах: термодинамічному (квазірівноважному) та кінетичному. Згідно з теоретичним аналізом електрохімічного отримання сплавів та сполук, термодинамічний режим має місце при близьких потенціалах виділення компонентів ($\Delta U < 0,2 \text{ V}$).

Таблиця 1 – Передбачувані форми електроактивних частинок і параметри електродного процесу електровідновлення MoO_4^{2-} в розплаві Na_2WO_4 при 1173 К в присутності різних катіонів

Кислота	Питомий заряд*, $10^{-16} M^{-1}$	Передбачувана елек- троактивна частинка	Значення K_{Me}	Потенціал, В	$[Me^{2+}] : [MoO_4^{2-}]^{**}$	Коефіцієнт переносу $\alpha_{p,\alpha}$	Продукт електролізу
K^+ , Na^+	100; 75	MoO_4^{2-}	–	-(2,0-2,2)	$2,0 \cdot 10^{-2}$	2,1-2,7	–
Ba^{2+}	139	$Ba_3MoO_4^{4+}$	106,4	-(1,8-1,9)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,4-2,8	Mo
Sr^{2+}	157	$Sr_3MoO_4^{4+}$	106,6	-(1,8-1,9)	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,3-2,7	Mo
Li^+	128	$Li_3MoO_4^+$	106,8	-(1,6-1,7)	$0,2 \cdot 10^{-4}$	2,6-3,1	Mo
Mg^{2+}	256	$Mg_4MoO_4^{6+}$	107,6	-(1,4-1,6)	$0,5 \cdot 10^{-4}$	3,4-4,2	Mo
Zn^{2+}	241	$Zn_6MoO_4^{10+}$	108,2	-(1,0-1,2)	$1,2 \cdot 10^{-5}$	3,5-4,8	Mo
Al^{3+}	526	$Mo_2O_7^{2-}$	–	-(1,0-1,1)	$0,2 \cdot 10^{-5}$	5,7-6,1	Mo

* Величини йонних радіусів катіонів узяті з [14, 15].

** При цьому співвідношенні на вольтамперограмах з'являється хвиля електровідновлення.

Таблиця 2 – Передбачувані форми електроактивних частинок і параметри електродного процесу електровідновлення WO_4^{2-} в розплаві Na_2WO_4 при 1173 К в присутності різних катіонів

Кислота	Питомий заряд*, $10^{-16} M^{-1}$	Передбачувана електроактивна частинка	Значення K_{Me}	Потенціал, В	$[Me^{2+}] : [WO_4^{2-}]^{**}$	Коефіцієнт пере- носу $\alpha_{p,\alpha}$	Продукт електролізу
K^+ , Na^+	100; 75	WO_4^{2-}	–	-(2,1-2,3)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	2,2-2,9	–
Ba^{2+}	139	$Ba_3WO_4^{4+}$	105,8	-(1,9-2,0)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,7-3,1	W
Sr^{2+}	157	$Sr_3WO_4^{4+}$	105,6	-(1,9-2,0)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	2,6-3,2	W
Li^+	128	$Li_3WO_4^+$	106,5	-(1,7-1,8)	$0,1 \cdot 10^{-4}$	2,9-3,4	W
Mg^{2+}	256	$Mg_4WO_4^{6+}$	106,9	-(1,5-1,7)	$0,2 \cdot 10^{-4}$	3,6-4,5	W
Zn^{2+}	241	$Zn_6WO_4^{10+}$	107,7	-(1,1-1,2)	$1,0 \cdot 10^{-5}$	3,9-4,7	W
Al^{3+}	526	$W_2O_7^{2-}$	–	-(1,0-1,1)	$0,1 \cdot 10^{-5}$	5,8-6,1	W

* Величини йонних радіусів катіонів узяті з [14, 15].

** При цьому співвідношенні на вольтамперограмах з'являється хвиля електровідновлення.

При цьому склад сплаву не залежить від щільності струму в широкому інтервалі значень останнього. Інакше ($\Delta U > 0.2$ В) має місце кінетичний режим і склад сплаву не залежить від різниці потенціалів. Як показують термодинамічні розрахунки [2], різниці напруг розкладу оксигеновмісних сполук, що містять карбон, бор, силіцій, фосфор, метали тріади феруму, може практично не існувати і вона може досягати значення до 1,3 В.

Дослідження електрохімічної поведінки цих сполук на фоні вольфраматного розплаву [2, 18] підтверджують, що їх електровідновлення може здійснюватися в широкому інтервалі потенціалів (до 1,3 В). Тому, змога використання термодинамічного або кінетичного режиму ВЕС залежить від можливості зміщення та суміщення потенціалів електровідновлення сполук синтезу цьому широкому інтервалі, в тому числі за рахунок використання електрохімічно активних частинок різного катіонного складу. Так само і склад молібдено- та вольфрамових бронз значною мірою залежить від можливості змінювати потенціал електровідновлення сполук молібдену та вольфраму [6-11].

Висновки.

1. Вивчення кислотно-основних властивостей вольфраматно-молібдатних розплавів за рівноважних умов довело можливість існування оксигеновмісних комплексів молібдену та вольфраму різного катіонного складу.

2. Можливість керування потенціалами електровідновлення катіонізованих комплексів молібдену і вольфраму відкриває можливість прогнозованого високотемпературного електрохімічного синтезу їх тугоплавких сполук з карбоном, бором, силіцієм, фосфором, металами тріади феруму та молібдено (вольфрамових) бронз різного складу.

Бібліографічний перелік

1. Mann M., Shter G.E., Reisner G.M., Grad G.S. Synthesis of tungsten bronze powder and determination of its composition. *Journal of Materials Science*, 2007. V. 43. No. 3. P. 1010-1018.

2. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в йонних розплавах : монографія. Київ : Університет "Україна", 2004. 326 с. ISBN: 966-7979-82-0.

3. Lassner E., Schubert W.D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. Springer US: Imprint: Springer, Boston, MA. 1999.

4. Granqvist C.G. Handbook of inorganic electrochromic materials. ELSEVIER. Amsterdam - Lausanne - New York - Oxford - Shannon - Tokyo. 1995. 617 p. ISBN: 9780080532905.

5. Trasorras J.R.L. Tungsten, tungsten alloys, and tungsten compounds. Wolfe in book Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000 DOI:10.1002/14356007.a27_229.pub2

6. Lekshmi I.C., Gayen A., Prasad V., Subramanyam S.V., Hegde M.S. Structure and electrical properties of sodium tungsten bronzes thin. *Materials Research Bulletin*, 2002. V. 37. Is. 11. P. 1815-1823. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00870-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00870-X)

7. Dey K.R. Alkali Metal Tungsten Bronzes: Structural and spectroscopic properties of pure and doped alkali metal tungsten bronzes. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2011. 144 p. ISBN-10: 3846595268 ISBN-13: 978-3846595268

8. Rahman S. Synthesis, Characterization and Structure-property Relationship of Alkali Metal Tungsten Bronzes. S. Rahman 2015. 228 p.

9. Guo J., Dong C., Yang L., Fu G. Crystal structure and electrical properties of new tungsten bronzes: B_xWO_3 ($0,01 \leq x \leq 0,08$). *Materials Research Bulletin*. 2007. V. 42, Is. 7. P. 1384-1389. DOI:10.1016/j.materresbull.2006.09.023

10. Raj S., Matsui H., Souma S., Sato T., Takahashi T., Chakraborty A., Sarma D. D., Mahadevan P., Oishi S., McCarroll W. H., Greenblatt M. Electronic structure of sodium tungsten bronzes Na_xWO_3 by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev.* 2007. V.75, Is. 15. P. 155-116.

11. Simon A., Ravez J. Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials. *Comptes Rendus. Chimie*, 2006. V. 9, Is. 10, P. 1268-1276.

12. Малишев В.В., Габ А.І., Шахнін Д.Б., Воляр Р.М., Головачев А.М. Газові кисневі електроди в йонних розплавах: типи, оборотність, електроди порівняння та шкали кислотності. *Теорія і практика металургії*, 2022. Т. 137, №6. С. 75-84. ISSN 1028-2335.

13. Габ А.І., Шахнін Д.Б., Малишев В.В. та ін. Вивчення кислотно-основних властивостей боровмісних вольфраматних розплавів за рівноважних умов. *Металургія*, 2023. Вип. 1. С. 29-38 <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-1-01>.

14. Poignet J.-C., Fouletier J. Physico-Chemical Properties of Molten Salts. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics In book: "Materials Issues for Generation IV Systems", 2008. P. 523-536. DOI:10.1007/978-1-4020-8422-5_26.

15. Sharma S., Ivanov A.S., Margulis C.J. A Brief Guide to the Structure of High-Temperature Molten Salts and Key Aspects Making Them Different from Their Low-Temperature Relatives, the Ionic Liquids. *J. Phys. Chem*, 2021. V. 125, Is. 24. P. 6359-6372 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01065>.

16. Ito, Y., Nishikiori T. Novel electrochemical reactions related to electrodeposition and electrochemical synthesis. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 2003. V. 39, Issue 1-2. P. 233-249. <https://doi.org/10.2298/JMMB0302233I>.

17. Malyshev V., Gab A., Survila A., Donath C., Neacsu E.I., Popescu A.M., Constantin V. Electroplating of Co-W and Co-Mo Alloys from Na_2WO_4 Ionic Melts. *Rev. Chim. (Bucharest)*. 2019. V. 70, Is. 3. P. 871-874. DOI:10.37358/RC.19.3.7023.10
18. 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. V. 32, No. 5. P. 573-579. DOI: 10.1023/A:1016544524468.

References

1. Mann M., Shter G.E., Reisner G.M., Grad G.S. Synthesis of tungsten bronze powder and determination of its composition. *Journal of Materials Science*, 2007. V. 43. No. 3. P. 1010-1018.
2. Malyshev V.V. High-temperature electrochemistry and electrodeposition of IV-VIA metals and their compounds in ionic melts: monograph. Kyiv: "Ukraine" University, 2004. 326 p. ISBN: 966-7979-82-0.3. Lassner E., Schubert W.D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. Springer US: Imprint: Springer, Boston, MA. 1999.
4. Granqvist C.G. Handbook of inorganic electrochromic materials. ELSEVIER. Amsterdam - Lausanne - New York - Oxford - Shannon - Tokyo. 1995. 617 p. ISBN: 9780080532905.
5. Trasorras J.R.L. Tungsten, tungsten alloys, and tungsten compounds. Wolfe in book Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000 DOI:10.1002/14356007.a27_229.pub2
6. Lekshmi I.C., Gayen A., Prasad V., Subramanyam S.V., Hegde M.S. Structure and electrical properties of sodium tungsten bronzes thin. *Materials Research Bulletin*, 2002. V. 37. Is. 11. P. 1815-1823. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00870-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00870-X)
7. Dey K.R. Alkali Metal Tungsten Bronzes: Structural and spectroscopic properties of pure and doped alkali metal tungsten bronzes. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2011. 144 p. ISBN-10: 3846595268 ISBN-13: 978-3846595268
8. Rahman S. Synthesis, Characterization and Structure-property Relationship of Alkali Metal Tungsten Bronzes. S. Rahman 2015. 228 p.
9. Guo J., Dong C., Yang L., Fu G. Crystal structure and electrical properties of new tungsten bronzes: B_xWO_3 ($0,01 \leq x \leq 0,08$). *Materials Research Bulletin*. 2007. V. 42, Is. 7. P. 1384-1389. DOI:10.1016/j.materresbull.2006.09.023
10. Raj S., Matsui H., Souma S., Sato T., Takahashi T., Chakraborty A., Sarma D. D., Mahadevan P., Oishi S., McCarroll W. H., Greenblatt M. Electronic structure of sodium tungsten bronzes Na_xWO_3 by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev.* 2007. V.75, Is. 15. P. 155-116.
11. Simon A., Ravez J. Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials. *Comptes Rendus. Chimie*, 2006. V. 9, Is. 10, P. 1268-1276.
12. Malyshev V.V., Gab A.I., Shahnin D.B., Volyar R.M., Holovachev A.M. Gaseous oxygen electrodes in ionic melts: types, reversibility, reference electrodes and acidity scales. Theory and practice of metallurgy, 2022. Vol. 137, No. 6. WITH. 75-84. ISSN 1028-2335.
13. Gab A.I., Shahnin D.B., Malyshev V.V. etc. Study of acid-base properties of boron-containing tungstate melts under equilibrium conditions. *Metallurgy*, 2023. Vol. 1. S. 29-38 <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-1-01>.
14. Poignet J.-C., Fouletier J. Physico-Chemical Properties of Molten Salts. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics In book: "Materials Issues for Generation IV Systems", 2008. P. 523-536. DOI:10.1007/978-1-4020-8422-5_26.
15. Sharma S., Ivanov A.S., Margulis C.J. A Brief Guide to the Structure of High-Temperature Molten Salts and Key Aspects Making Them Different from Their Low-Temperature Relatives, the Ionic Liquids. *J. Phys. Chem*, 2021. V. 125, Is. 24. P. 6359-6372 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01065>.
16. Ito, Y., Nishikiori T. Novel electrochemical reactions related to electrodeposition and electrochemical synthesis. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 2003. V. 39, Issue 1-2. P. 233-249. <https://doi.org/10.2298/JMMB0302233I>.
17. Malyshev V., Gab A., Survila A., Donath C., Neacsu E.I., Popescu A.M., Constantin V. Electroplating of Co-W and Co-Mo Alloys from Na_2WO_4 Ionic Melts. *Rev. Chim. (Bucharest)*. 2019. V. 70, Is. 3. P. 871-874. DOI:10.37358/RC.19.3.7023.10
18. 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. V. 32, No. 5. P. 573-579. DOI: 10.1023/A:1016544524468.

Malyshev Viktor, professor, doctor of chemical sciences, International European University, Kyiv.

Shakhnin Dmytro, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International European University, Kyiv.

Gab Angelina, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International European University, Kyiv.

STUDY OF ACID-BASE PROPERTIES OF TUNGSTEN-MOLYBDATE MELTS OF DIFFERENT CATION COMPOSITION UNDER EQUILIBRIUM CONDITIONS

Due to their important properties, molybdenum and tungsten oxides and bronzes of different stoichiometric composition are widely used in various fields of science and technology. Melts based on tungstates and molybdates of alkaline and alkaline earth metals have practical applications for obtaining these materials. According to modern views, molybdenum and tungsten bronzes of alkaline and alkaline earth metals are solid solutions of the entry of these metals into tungsten (molybdenum) (VI) oxide.

Obtaining these bronzes is carried out by chemical and electrochemical methods of synthesis. Electrochemical cells with oxygen indicator electrodes and reference electrodes are used to study changes in the activity of oxygen ions in the tungstate melt. The experimental change in the potentials of the oxygen electrode in case of addition of oxygen ion acceptors in the form of molybdates and tungstates of alkali or alkaline earth metals is explained by the proposed model of the ionic composition of the melt taking into account the formation of cationized complexes involving alkali and alkaline earth metals. Mathematical calculations of potential values of oxygen electrodes make it possible to predict the composition (number of cations) of cationized complexes. Cations Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} interact with molybdate and tungstate anions to form the corresponding cationized complexes. The ability to form complexes increases with an increase in the specific charge of the cation.

The production of molybdenum and tungsten bronzes of different compositions is determined by the possibility of changing the electroreduction potential of molybdenum and tungsten compounds, and in the case of high-temperature electrochemical synthesis, by the possibility of their displacement and combination with the potential of the second component of the synthesis.

Key words: tungstate-molybdate melts, acid-base properties, cationic composition of the melt, cationized complexes, molybdenum and tungsten bronzes, refractory compounds.