

УДК 536:54.143:541.135

Габ Ангелина Ивановна,⁽¹⁾ доцент, кандидат химических наук
 Шахнин Дмитрий Борисович,⁽¹⁾ доцент, кандидат химических наук
 Малышев Виктор Владимирович,^(1,2) профессор, доктор технических наук
 Воденникова Оксана Сергеевна,⁽³⁾ доцент, кандидат технических наук
 Бондаренко Юлия Владимировна,⁽³⁾ доцент, кандидат технических наук
 Карпенко Анна Владимировна,⁽³⁾ ассистент, кандидат технических наук

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ VI-V ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПОНЕНТАМИ ВОЛЬФРАМАТНО-КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ

⁽¹⁾ *Университет «Украина», г. Киев*

⁽²⁾ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ, г. Киев*

⁽³⁾ *Запорожская государственная инженерная академия*

Выполнены термодинамические расчеты возможных реакций взаимодействия металлов VI-V группы, их оксидов и карбидов с вольфраматно-карбонатными расплавами. Рассмотрена термодинамика равновесных (обратимых) систем с электродами из металлов VI-V группы и их карбидов.

Ключевые слова: термодинамическая оценка, кислотно-основные взаимодействия, вольфраматно-карбонатные расплавы, электроосаждение, металлы VI-V группы, оксиды, карбиды

Введение. В электрохимии водных растворов известно о влиянии кислотно-основных равновесий на электрохимическую кинетику в кислородсодержащих расплавах [1-3]. Кислотно-основные реакции с участием оксианионов тугоплавких металлов и неметаллов сопровождаются образованием кислородных ионов и соответствующие электродные процессы протекают по схеме автоингибирования. Полное катодное восстановление оксианионов до металла или неметалла осуществляется в кислых электролитах в присутствии акцепторов кислородных ионов.

Изменение ионного состава оксидных расплавов на основе вольфраматов и молибдатов щелочных и щелочно-земельных металлов оказывает существенное влияние, как на электродные процессы и равновесия, так и на состав катодных продуктов [3-6]. Так, в зависимости от кислотности (основности) расплава на катоде могут выделяться элементарные вольфрам, молибден, их сплавы во всем диапазоне составов, оксиды и соединения со щелочными или щелочноземельными металлами переменного состава типа бронз. Поэтому, возможность управления кислотно-основными свойствами этих расплавов представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Для теории и практики электроосаждения металлов и неметаллов из расплавов, синтеза соединений на их основе важными вопросами являются способность электродов и катодных продуктов не корродировать в расплавах, из которых осуществляется их электроосаждение, а

также существование равновесных электродных потенциалов электрода или катодного продукта.

Именно эти обстоятельства определяют возможность осаждения металлов и неметаллов на той или иной подложке, выбор конструкционных материалов, возможность осаждения сплавов и электрохимического синтеза соединений, разграничение областей различных продуктов электролиза. Большое значение имеют они для изучения перенапряжения кристаллизации и управления структурой осадков [7-9]. В зависимости от условий электролиза (состав расплавов, температура, катодная плотность тока) вольфраматно-молибдатно-карбонатных систем катодными продуктами могут являться молибден, вольфрам, их сплавы, оксиды, карбиды и бронзы переменного состава [5-10].

Вероятность прохождения возможных реакций взаимодействия между металлами VI-V группы, их оксидами, карбидами, вольфраматами и кислородсодержащими соединениями бора, углерода, фосфора и серы была оценена в широком температурном интервале на основании выполненных расчетов изменения стандартной энергии Гиббса (ΔG_T). Для вычислений были использованы литературные значения термодинамических величин рассматриваемых соединений, взятые из международно признанных базовых термодинамических справочников [11-15]. При отсутствии сведений о температурных зависимостях теплоемкости использовали метод расчета [16] и справочные данные [17].

В качестве электролита для платино-кислородного электрода сравнения в вольфраматных расплавах был выбран расплав $Na_2WO_4 - 0,2$ 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 работах [17,18].

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 использовании ИК-спектроскопии руководствовались ее основами и методикой снятия спектров, изложенной в работе [19].

Цель работы – термодинамическая оценка возможности взаимодействия компонентов расплава, металлов VI-В группы, их оксидов и карбидов с вольфраматно-карбонатными расплавами.

Результаты и их обсуждение.

1. *Термодинамическая оценка вероятности взаимодействий различных соединений с вольфраматными расплавами.* Для изменения кислотно-основных свойств вольфраматных расплавов были выбраны кислородсодержащие 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 вольфраматных расплавов, облегчают или затрудняют электровыделение вольфрама, а с другой, одновременно могут быть использованы в качестве технологически удобных источников второго компонента при синтезе боридов, карбидов и сульфидов металлов VI-В группы.

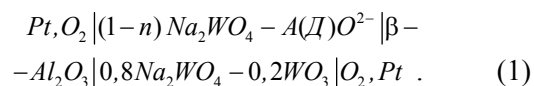
В литературе имеется мало сведений о химических взаимодействиях вольфраматных расплавов с различными кислородсодержащими соединениями. В работе [23] был выполнен термодинамический расчет возможных реакций взаимодействия различных соединений с вольфраматом натрия. Установлено, что из группы борсодержащих кислородных соединений с вольфраматным расплавом не должен взаимодействовать метаборат натрия. При взаимодействии вольфраматного расплава с оксидом бора(III) реакция предпочтительно будет протекать в сторону образования метабората натрия. Из группы фосфорсодержащих кислородных соединений с вольфраматным расплавом не должен взаимодействовать ортофосфат натрия. При взаимодействии оксида фосфора(V) с вольфраматным

расплавом реакция вероятно будет протекать в сторону образования молибдата натрия. Оксиды хрома(VI), молибдена(VI), вольфрама(VI) будут взаимодействовать с вольфраматными расплавами с образованием димерных соединений.

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

2. *Подтверждение возможности управления кислотно-основными свойствами вольфраматного расплава по данным потенциометрического метода, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии охлажденных образцов.* Для объяснения экспериментальных зависимостей поведения вольфраматных расплавов в равновесных и неравновесных условиях можно предложить следующую модель ионного состава этих расплавов. Будем рассматривать кислородсодержащие соединения как сопряженные кислоты-основания. Предположим, что в расплаве Na_2WO_4 , в основном, находятся существующие в равновесии между собой ионы Na^+ , WO_4^{2-} , $W_2O_7^{2-}$, O^{2-} и их можно рассматривать как расплавленные поливольфраматные электролиты состава $2Na + W_nO_{2n+1}^{2-}$, где $n > 1$. При помощи такого «квазихимического» подхода возможно объяснение смещений межйонных равновесий в этих расплавах.

Для наблюдения изменения активности ионов кислорода в вольфраматном расплаве можно использовать ячейки с кислородными электродами:



где $A(D)O^{2-}$ – акцептор (донор) кислородных ионов.

Из зависимостей равновесного потенциала кислородного электрода от концентраций кислородсодержащих соединений (табл. 1) следует, что его значение смещается в положительную область при введении в вольфраматный расплав таких добавок как B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$, P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$, $Na_2S_2O_7$ и в отрицательную – при добавках $NaBO_2$, Na_3PO_4 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 .

Таблица 1 – Температурная зависимость стандартной свободной энергии ΔG^0_T реакций взаимодействия вольфрамата натрия с кислородсодержащими соединениями элементов IV-VI групп

Реакция	ΔG^0_T , кДж				
	298K	900K	1000K	1100K	1200K
$2Na_2WO_4 + B_2O_3 = 2NaBO_2 + Na_2W_2O_7$ (1)	-48,62	-75,86	-92,72	-102,80	-112,67
$2Na_2WO_4 + 2B_2O_3 = Na_2B_4O_7 + Na_2W_2O_7$ (2)	-33,39	-34,81	-41,71	-53,68	-56,53
$2Na_2WO_4 + Na_2B_4O_7 = 4NaBO_2 + Na_2W_2O_7$ (3)	-40,71	-43,97	-51,17	-54,98	-58,83
$2Na_2WO_4 + 4NaBO_2 = Na_2B_4O_7 + Na_2W_2O_7 + 2Na_2O$ (4)	-11,17	79,63	94,72	117,99	132,46
$4Na_2WO_4 + P_4O_{10} = 4NaPO_3 + 2Na_2W_2O_7$ (5)	-556,64	-413,46	-394,80	-375,76	-372,88
$8Na_2WO_4 + P_4O_{10} = 2Na_4P_2O_7 + 4Na_2W_2O_7$ (6)	-649,36	-527,43	-487,90	-427,56	-442,25
$12Na_2WO_4 + P_4O_{10} = 4Na_3PO_4 + 6Na_2W_2O_7$ (7)	-874,01	-769,35	-708,02	-647,35	-636,76
$2Na_2WO_4 + 2NaPO_3 = Na_4P_2O_7 + Na_2W_2O_7$ (8)	-46,32	-56,94	-46,53	-36,32	-34,64
$2Na_2WO_4 + NaPO_3 = Na_3PO_4 + Na_2W_2O_7$ (9)	-16,56	-26,19	-15,52	-5,10	-3,18
$2Na_2WO_4 + Na_4P_2O_7 = 2Na_3PO_4 + Na_2W_2O_7$ (10)	-13,14	-4,56	-15,44	-26,07	-28,24
$2Na_2WO_4 + Na_3PO_4 = NaPO_3 + Na_2W_2O_7 + 2Na_2O$ (11)	567,48	510,57	522,75	528,98	529,36
$2Na_2WO_4 + 2Na_3PO_4 = Na_4P_2O_7 + Na_2W_2O_7 + 2Na_2O$ (12)	543,33	547,48	559,11	569,97	578,98
$2Na_2WO_4 + Na_2S_2O_7 = 2Na_2SO_4 + Na_2W_2O_7$ (13)	-26,27	-29,41	-30,58	-52,13	-55,81
$2Na_2WO_4 + 2Na_2SO_4 = Na_2S_2O_7 + Na_2W_2O_7 + 2Na_2O$ (14)	32,09	49,54	71,57	97,03	110,00
$2Na_2WO_4 + Na_2CO_3 = CO_2 + Na_2W_2O_7 + 2Na_2O$ (15)	513,59	516,72	528,15	538,52	547,56
$2Na_2WO_4 + Li_2CO_3 = CO_2 + Li_2W_2O_7 + 2Na_2O$ (16)	537,94	450,62	448,86	446,28	443,34
$2Na_2WO_4 + CO_2 = Na_2W_2O_7 + Na_2CO_3$ (17)	-11,17	70,62	94,68	117,95	131,21
$2CrO_3 + 2Na_2WO_4 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2W_2O_7$ (18)	-131,37	-409,81	-365,01	-320,62	-284,88
$CrO_3 + 2Na_2WO_4 = Na_2CrO_4 + Na_2W_2O_7$ (19)	-79,73	-234,25	-211,19	-109,51	-165,81
$2Na_2WO_4 + MoO_3 = Na_2MoO_4 + Na_2W_2O_7$ (20)	-44,35	-53,51	-47,49	-43,60	-37,74
$2Na_2WO_4 + 2MoO_3 = Na_2Mo_2O_7 + Na_2W_2O_7$ (21)	-79,91	-94,77	-83,68	-70,12	-57,32
$Na_2WO_4 + WO_3 = Na_2W_2O_7$ (22)	-23,26	-32,30	-27,03	-23,93	-22,68

Таблица 2 – Значения равновесных потенциалов платино-кислородного электрода* при добавлении 10 мол. % кислородсодержащих соединений.

Соединение	Li_2CO_3	Na_2CO_3	Na_3PO_4	$NaBO_2$	P_2O_5	B_2O_3	$NaPO_3$	$Na_2B_4O_7$	$Na_4P_2O_7$	$Na_2S_2O_7$
Е, В	-0,850	-0,705	-0,675	-0,610	-0,375	-0,225	-0,110	-0,080	-0,050	-0,025

* Значение равновесного потенциала платино-кислородного электрода в расплаве вольфрамата натрия ($T = 1173$ К) составляет -0,570 В

Таким образом, первая группа соединений выступает в роли акцепторов кислородных ионов, а вторая – доноров.

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

3. Термодинамическая оценка возможности взаимодействия металлов VI-B группы, их оксидов и карбидов с компонентами вольфраратно-карбонатных расплавов. В

литературе имеются работы [1-3,20,21], посвященные химическому поведению металлов VI-B группы, их оксидов и карбидов с вольфраратно-молибдатными расплавами. Одни авторы указывают на значительную коррозию этих соединений в указанных расплавах, другие – на существование равновесий между ними и расплавами определенного состава. В настоящее время нет единого мнения о составе таких расплавах, температурных интервалах существования равновесий. Поэтому определенное значение может иметь термодинамический расчет энергии Гиббса возможных реакций металлов VI-B группы, их оксидов и карбидов с вольфраматым (молибдатным) расплавом. Для расчетов были выбраны металлы: хром, молибден, вольфрам, оксиды молибдена и вольфрама (IV), карбиды молибдена и вольфрама, так как эти вещества являются продуктами элект-

тролиза вольфраматно-молибдатно-карбонатных систем [1-3,10] и на электродах, изготовленных из них предполагаются многоэлектронные равновесия. Расчеты (табл. 3) показали, что металлы VI-B группы с большой вероятностью могут взаимодействовать с вольфраматно-молибдатно-карбонатными расплавами. 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. Карбиды молибдена и вольфрама с большой вероятностью могут взаимодействовать с карбонатными расплавами и со значительно меньшей – с дивольфраматно-димоллибдатно-карбонатными расплавами.

4. 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 (ΔG), энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) связаны соотношением $\Delta S = (\partial \Delta G / \partial T)_p$. Тогда справедливым является уравнение Гиббса-Гельмгольца:

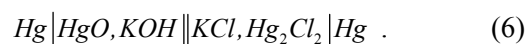
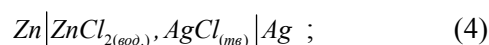
$$\Delta G = \Delta H + T \cdot (\partial \Delta G / \partial T)_p \quad (3)$$

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

Таблица 3 – Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакций взаимодействия металлов VI-B группы, их оксидов и карбидов с компонентами вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов

№ п/п	Реакции	ΔG_r^0 , кДж				
		298 К	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
1	$Cr + 1,5O_2 + 2Na_2WO_4 = Na_2CrO_4 + Na_2W_2O_7$	-592,27	-465,96	-435,66	-406,85	-375,87
2	$2Cr + 3O_2 + 2Na_2WO_4 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2W_2O_7$	-1156,53	-873,23	-814,11	-755,30	-705,00
3	$Mo + 1,5O_2 + 2Na_2WO_4 = Na_2MoO_4 + Na_2W_2O_7$	-712,49	-571,40	-541,42	-513,81	-490,34
4	$2Mo + 3O_2 + 2Na_2WO_4 = Na_2Mo_2O_7 + Na_2W_2O_7$	-1416,16	-1130,55	-1071,51	-1012,90	-962,94
5	$W + 1,5O_2 + 2Na_2WO_4 = Na_2W_2O_7$	-787,35	-642,63	-612,74	-583,38	-562,14
8	$MoO_2 + 2Na_2WO_4 + 0,5O_2 = Na_2MoO_4 + Na_2W_2O_7$	-179,38	-145,33	-132,45	-121,75	-115,00
9	$2MoO_2 + 2Na_2WO_4 + O_2 = Na_2Mo_2O_7 + Na_2W_2O_7$	-349,95	-278,42	-253,57	-228,78	-212,27
10	$2WO_2 + 2Na_2WO_4 + O_2 = 2Na_2W_2O_7$	-506,92	-435,57	-410,64	-398,45	-378,21
11	$2Mo + 3O_2 + 2Na_2CO_3 = Na_2Mo_2O_7 + CO_2$	-1404,99	-1201,20	-1166,23	-1130,07	-1095,40
12	$2Mo + 3O_2 + 2Li_2CO_3 = Li_2Mo_2O_7 + CO_2$	-1346,26	-1133,77	-1096,83	-1035,42	-1013,50
13	$2W + 3O_2 + Na_2CO_3 = Na_2W_2O_7 + CO_2$	-1563,53	-1355,93	-1320,19	-1208,73	-1256,74
14	$2W + 3O_2 + Li_2CO_3 = Li_2W_2O_7 + CO_2$	-1521,37	-1318,91	-1301,16	-1263,51	-1233,34
15	$Mo_2C + 4O_2 + Na_2CO_3 = Na_2Mo_2O_7 + 2CO_2$	-1573,47	-1356,45	-1318,31	-1279,68	-1240,80
16	$Mo_2C + 4O_2 + Li_2CO_3 = Li_2Mo_2O_7 + 2CO_2$	-1514,74	-1287,01	-1248,92	-1204,23	-1158,90
17	$2WC + 5O_2 + Na_2CO_3 = Na_2W_2O_7 + 3CO_2$	-2031,25	-1845,69	-1812,43	-1783,34	-1753,60
18	$2WC + 5O_2 + Li_2CO_3 = Li_2W_2O_7 + 3CO_2$	-2002,93	-1815,67	-1780,64	-1750,37	-1701,28
19	$Mo_2C + 4O_2 + 3Na_2CO_3 + Na_2Mo_2O_7 = 4Na_2MoO_4 + 4CO_2$	-274,94	-263,83	-265,77	-269,27	-268,35
20	$WC + 3O_2 + Na_2CO_3 + Na_2W_2O_7 = 3Na_2WO_4 + 2CO_2$	-294,92	-261,63	-259,93	-258,56	-254,03

В качестве примеров в работе [22] рассмотрены следующие электрохимические системы с водными электролитами



Значения энтальпии для химических реакций в системах (7)-(8), 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 (см. табл. 2). Обратимость электрохимических реакций на соответствующих металлических и карбидных электродах $M(MO_2) | Na_2WO_4 - MO_3$ ($M - Mo, W$); $Cr_2O_3 | NaCl - Na_3AlF_6 - K_2CrO_4$, $M | NaCl - Na_3AlF_6 - Na_2Mo_4(MO_3)$, ($M - Mo, W$), $Mo_2C | Na_2WO_4 - MoO_3 - Li_2CO_3$, $WC | Na_2WO_4 - WO_3 - CO_2$ не вызывает сомнений [9,10,20,21]. Применяемые в качестве электродов сравнения кислородные электроды $Pt(O_2) | Na_2WO_4 - 0,2WO_3$ и $Pt(O_2) | NaCl - Na_3AlF_6 - 0,1Na_2Mo_4$ ($M - Cr, Mo, W$) в расплавленных средах, в отличие от водных растворов, являются обратимыми электродами [7,8,10].

Таблиця 4 – Проверка уравнения Гиббса-Гельмгольца для равновесных (обратимых) систем с металлическими и карбидными электродами

№ п/п	Электрохимическая система	Химическая реакция	T, °C	Z	E, В	dE/dT, В/град	ΔG, кДж/моль	ZFT · dE/dT	ΔH, кДж/моль	
									Электрохим. изм.	Термод. вычисл.
1	Mo Na ₂ WO ₄ -MoO ₃ Na ₂ WO ₄ -0,2WO ₃ O ₂ , Pt	Mo + 1,5O ₂ ⇒ MoO ₃	1173	6	1,025	-1,14·10 ⁻⁴	-593,5	-77,4	-670,9	-675,8
2	MoO ₂ Na ₂ WO ₄ -MoO ₃ Na ₂ WO ₄ -0,2WO ₃ O ₂ , Pt	MoO ₂ + 1,5O ₂ ⇒ MoO ₃	1173	2	0,915	3,75·10 ⁻⁴	-176,6	84,9	-91,7	-99,9
3	W Na ₂ WO ₄ -WO ₃ Na ₂ WO ₄ -0,2WO ₃ O ₂ , Pt	W + 1,5O ₂ ⇒ WO ₃	1173	6	1,195	-1,82·10 ⁻⁴	-691,9	-123,7	815,6	-825,1
4	WO ₂ Na ₂ WO ₄ -WO ₃ Na ₂ WO ₄ -0,2WO ₃ O ₂ , Pt	WO ₂ + 0,5O ₂ ⇒ WO ₃	1173	2	1,065	1,25·10 ⁻⁴	-205,5	28,3	-177,2	-188,5
5	Cr ₂ O ₃ Na ₂ WO ₄ -CrO ₃ Na ₂ WO ₄ -0,2WO ₃ O ₂ , Pt	Cr ₂ O ₃ + 1,5O ₂ ⇒ 2CrO ₃	1173	3	0,785	5,9·10 ⁻⁴	-227,3	201,1	-26,3	-27,9
6	Cr ₂ O ₃ NaCl-Na ₃ AlF ₆ -K ₂ CrO ₄ NaCl-K ₂ CrO ₄ O ₂ , Pt	Cr ₂ O ₃ + 2K ₂ O + 1,5O ₂ ⇒ 2K ₂ CrO ₄	1123	3	0,305	-4,4·10 ⁻⁴	-88,3	-142,2	-230,5	-223,2
7	Mo NaCl-Na ₃ AlF ₆ -Na ₂ MoO ₄ NaCl-Na ₂ MoO ₄ O ₂ , Pt	Mo + Na ₂ O + 1,5O ₂ ⇒ Na ₂ MoO ₄	1123	6	0,490	-1,2·10 ⁻³	-283,7	-790,8	-1074,5	-1100,8
8	W NaCl-Na ₃ AlF ₆ -Na ₂ WO ₄ NaCl-Na ₂ WO ₄ O ₂ , Pt	W + Na ₂ O + 1,5O ₂ ⇒ Na ₂ WO ₄	1123	6	0,530	-1,1·10 ⁻³	-309,8	-693,9	-1003,7	-1015,9
9	Mo ₂ C Na ₂ WO ₄ -MoO ₃ -Li ₂ CO ₃ Na ₂ WO ₄ -0,2WO ₃ O ₂ , Pt	Mo ₂ C + 4O ₂ ⇒ 2MoO ₃ + CO ₂	1173	16	1,020	-0,75·10 ⁻⁴	-1574,9	-136,6	-1711,5	-1696,8
10	WC Na ₂ WO ₄ -WO ₃ -CO ₂ O ₂ , Pt	WO ₃ + CO ₂ ⇒ WC + 2,5O ₂	1173	10	0,690	-3,9·10 ⁻⁴	-665,9	-441,0	-1106,9	-1123,0
11	WC Na ₂ WO ₄ -WO ₃ -CO ₂ Na ₂ WO ₄ -0,2WO ₃	CO ₂ ⇒ C + O ₂	1173	4	0,170	7,1·10 ⁻⁴	-65,6	-321,8	-387,4	-395,0
12	Mo ₂ C Na ₂ WO ₄ -MoO ₃ -Li ₂ CO ₃ Na ₂ WO ₄ -0,05MoO ₃ Mo	Li ₂ CO ₃ ⇒ C + Li ₂ O + O ₂	1173	4	0,115	1,2·10 ⁻³	-44,4	-548,3	-592,7	-603,6

Для измерений под избыточным давлением диоксида углерода нами впервые применен обратимый вольфрамовый электрод сравнения W|Na₂WO₄-0,2WO₃ [8-10], потенциал которого не зависит от давления, а определяется активностью ионов вольфрама.

Условия измерений (состав расплавов, материалы электродов, температура) и экспериментальные данные (значения ЭДС исследуемых систем и их температурные коэффициенты) взяты из полученных данных [9,10]. Значения параметра ΔH_{термод} взяты из термодинамических справочников [11-17] и наших измерений [9,10].

Системы (1),(3),(6)-10) обладают отрицательным температурным коэффициентом и реакции в них протекают со снижением энтальпии (экзотермические реакции). Расчеты дают значения изменения энтальпии систем, очень близкие к определенным из термохимических измерений. Значения энтальпии, определенные из электрохимических и термохимических измерений, хорошо согласуются друг с другом. Их соот-

ветствие является одним из критериев обратимости исследуемых электрохимических систем.

Выводы

1. Выполнена оценка вероятности прохождения реакций взаимодействия между металлами VI-B группы, их оксидами, карбидами, вольфрамом натрия и кислородсодержащими соединениями бора, углерода, фосфора и серы.

2. Получено экспериментальное подтверждение возможности регулирования кислотно-основных свойств вольфрамотного расплава этими соединениями.

3. Оценена вероятность протекания возможных реакций взаимодействия между металлами VI-B группы, их оксидами, карбидами и компонентами вольфрамотно-карбонатных расплавов.

4. Доказана возможность существования равновесных (обратимых) систем с электродами из металлов VI-B группы и их карбидов. Эти системы являются перспективными для осуществления процессов высокотемпературного электрохимического синтеза в условиях, близких к равновесным, и осаждения гальванических покрытий.

Бібліографічний список

1. Шаповал, В. И. Многоэлектронные равновесия и процессы электровосстановления оксианионов тугоплавких металлов VI-B группы и неметаллов в ионных расплавах [Текст] / В. И. Шаповал, В. В. Малышев, И. А. Новоселова и др. // Украинский химический журнал. – 1994. – Т. 60. – С. 37-47.
2. Шаповал, В. И. Электрохимически активные частицы и многоэлектронные электрохимические процессы в ионных расплавах [Текст] / В. И. Шаповал, В. А. Соловьев, В. В. Малышев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 182-199.
3. Malyshev, V. V. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts [Text] / V. V. Malyshev, H. B. Kushkhov, V. I. Shapoval // J. Appl. Electrochemistry. – 2002. – Vol. 32, No. 5. – Pp. 573-579.
4. Gupta, C. K. Chemical Metallurgy : Principles and Practice [Text] / C. K. Gupta // Gmbh and Co. KgaA., 2003. – 824 p.
5. Malyshev, V. V. Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-oxide and oxide melts [Text] / V. V. Malyshev, V. V. Soloviev, L. A. Chernenko, V. N. Rozhko // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology). – 2015. – Vol. 45, No. 11. – Pp. 67-72.
6. Onishchenko, V. A. Acidic-basic interactions in tungstate melts based on tungsten electroplating out of them [Text] / V. A. Onishchenko, V. V. Soloviev, L. A. Chernenko, V. V. Malyshev // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology). – 2015. – Vol. 45, No. 11. – Pp. 1030-1038.
7. Hamman, C. H. Electrochemistry [Text] / C. H. Hamman. – Wiley-VCH, 1998. – 423 p.
8. Glastone, S. An Introduction to Electrochemistry [Text] / S. Glastone – Kindle Book, 2006. – 525 p.
9. Malyshev V. Initial stages of nucleation of molybdenum and tungsten carbide phases in tungstate-molybdate-carbonate melts [Text] / V. Malyshev, A. Gab, M. Gaune-Escard // J. Applied Electrochemistry. – 2008. – Vol. 38. – Pp. 315-320.
10. Малишев, В. В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах [Текст] / В. В. Малишев. – Київ : Університет «Україна», 2004. – 326 с.
11. Термодинамические константы веществ. Справочник в 10 т. [Текст] / Отв. ред. В. П. Глушко. – М. : ВИНТИ, 1965-1982. – 6554 с.
12. Наумов, Г. В. Справочник термодинамических величин. [Текст] / Г. В. Наумов, В. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. – М. : Атомиздат, 1971. – 240 с.
13. Varin, I. Thermochemical Data of Pure Substances. Third Edition [Text] / I. Varin. – VCH, Weinheim, 2008. – 1885 p.
14. Yaws, C. L. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds [Text] / C. L. Yaws. – Gulf Publishing Company, 2007. – 776 p.
15. Kubashewski, O. Materials Thermochemistry [Text] / O. Kubashewski, C. B. Alcock, P. J. Spencer. – Oxford: Pergamon Press, 1993. – 375 p.
16. Novoselova, I. A. Theoretical foundation of high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts [Text] / I. A. Novoselova, V. V. Malyshev, V. I. Shapoval at el. // Theoretical Foundation of Chemical Engineering. – 1997. – Vol. 31. – Pp. 253-262.
17. Chase, M. W. JANAF Thermochemical Tables [Text] / M. W. Chase. – American Inst. of Physics, 1998. – 1952 p.
18. Glastone, S. An Introduction to Electrochemistry [Text] / S. Glastone. – Kindle Book, 2006. – 525 p.
19. Nakamoto, K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds [Text] / K. Nakamoto. – New-York – London : John Wiley & Sons Inc., 1963. – 328 p.
20. Афоничкин, В. К. Равновесные электродные потенциалы вольфрама в расплавах системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ [Текст] / В. К. Афоничкин, В. Н. Леонтьев, В. Е. Комаров // Электрохимия. – 1993. – Т. 29. – С. 341-347.
21. Хватов, А. Ю. Изучение состава вольфраматного расплава методом ЭДС [Текст] / А. Ю. Хватов, А. Н. Барабошкин, К. П. Тарасова // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – С. 1657-1660.
22. Ротинян, А. Л. Теоретическая электрохимия [Текст] / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина, А. И. Тимонов. – М. : Студент, 2013. – 494 с.
23. Габ, А. І. Прогнозування та практична реалізація кислотно-основних взаємодій для електроосадження металів та їх сполук у вольфраматних розплавах [Текст] / А. І. Габ, В. В. Малишев, О. Р. Бережна та інші. // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2017. – Вип. (2) 38. – С. 59-66.

Габ Ангеліна Іванівна, кандидат хімічних наук доцент кафедри сучасної інженерії та нанотехнологій, університет «Україна» (Київ, Україна). E-mail: lina_gab@ukr.net

Шахнін Дмитро Борисович, кандидат хімічних наук, доцент кафедри сучасної інженерії та нанотехнологій, університет «Україна» (Київ, Україна). E-mail: shakhnin@ukr.net

Малишев Віктор Володимирович, доктор технічних наук, професор, директор інженерно-

технологічного інституту, університет «Україна» (Київ, Україна). E-mail: victor.malyshev.igic@gmail.com

Воденнікова Оксана Сергіївна, кандидат технічних наук, доцент кафедри металургії Запорізької державної інженерної академії (Запоріжжя, Україна). E-mail: oksana_vodennikova@ukr.net

Бондаренко Юлія Володимирівна, кандидат технічних наук, доцент кафедри обробки металів тиском Запорізької державної інженерної академії (Запоріжжя, Україна). E-mail:

Карпенко Ганна Володимирівна, кандидат технічних наук, асистент кафедри металургії Запорізької державної інженерної академії (Запоріжжя, Україна). E-mail: abkarpenko_77@meta.ua

ПРОГНОЗУВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ МЕТАЛІВ VI-B ГРУПИ ТА ЇХ СПЛУК З КОМПОНЕНТАМИ ВОЛЬФРАМАТНО-КАРБОНАТНИХ РОСПЛАВІВ

Виконано термодинамічні розрахунки можливих реакцій взаємодії металів VI-B групи, їх оксидів і карбідів з вольфраматно-карбонатними розплавами. Розглянуто термодинаміку рівноважних (обернених) систем з електродами з металів VI-B групи та їх карбідів.

Ключові слова: термодинамічна оцінка, кислотно-основні взаємодії, вольфраматно-карбонатні розплави, електроосадження, метали VI-B групи, оксиди, карбіди

Gab Angelina, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Modern Engineering and Nanotechnologies, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: lina_gab@ukr.net

Shakhnin Dmitry, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Modern Engineering and Nanotechnologies, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: shakhnin@ukr.net

Malyshev Viktor, Doctor of Technical Sciences, Professor, Director of Engineering-Technological Institute, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: victor.malyshev.igic@gmail.com

Vodennikova Oksana, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: oksana_vodennikova@ukr.net

Bondarenko Yulia, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department Treatment of Metals by Pressure, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail:

Karpenko Ann, Candidate of Technical Sciences, Asistent of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: abkarpenko_77@meta.ua

PROGNOSTICATION OF CO-OPERATION OF METALS OF VI-B GROUP AND THEIR CONNECTIONS WITH COMPONENTS OF TUNGSTATE-CARBONATE FUSIONS

Thermodynamic calculations of possible interaction reaction of VI-B group metals, their oxides and carbides with tungstate-carbonate melts was carried out. The thermodynamics of equilibrial (reversible) systems with electrodes of VI-B group metals and their carbides was considered.

Key words: thermodynamic estimation, acid-base interactions, tungstate-carbonate melts, electrodeposition, VI-B group metals, oxides, carbides

Стаття надійшла до редакції 18.03.2018 р.

Рецензент, проф. О.П. Крупа

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>