

Электрохимически активные частицы и многоэлектронные процессы в ионных расплавах

В.И.Шаповал, В.В.Соловьев, В.В.Малышев

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского

Национальной академии наук Украины

252680 Киев, просп. Палладина, 32/34, Украина, факс (044)444 – 3070

Полтавский государственный технический университет им. Ю.Кондратюка

36601 Полтава, Первомайский просп., 24, Украина, факс (053)256 – 1896

Обобщены модельные представления о механизмах формирования электрохимически активных частиц и многоэлектронных процессах восстановления в ионных нитрат-, карбонат-, бор-, титансодержащих фторидных расплавах. На примере нитрат- и карбонатсодержащих расплавов показано определяющее влияние кислотно-основных свойств расплава на механизм формирования электрохимически активных частиц. Данный факт подтвержден результатами электрохимических измерений и расчетов силовых постоянных оксианионов. Установлена оптимальная форма электрохимически активных частиц, восстановительная способность которых зависит от катионного состава расплава, адсорбционных свойств поверхности электродов и величины электрического поля.

Библиография — 218 ссылок.

Оглавление

I. Введение	182
II. Модельные представления о структуре ионных расплавов	183
III. Строение, химические и электрохимические свойства титансодержащих фторидных расплавов	186
IV. Строение, химические и электрохимические свойства борсодержащих фторидных расплавов	187
V. Влияние катионов на механизм химических и электрохимических реакций в ионных расплавах	189
VI. Теоретическое и экспериментальное изучение катион-анионных взаимодействий в нитрат- и карбонатсодержащих расплавах	190
VII. Многоэлектронные процессы электровосстановления оксоанионов тугоплавких металлов и неметаллов в ионных расплавах	191

I. Введение

Сложные многокомпонентные расплавы, содержащие ионы поливалентных металлов, используют в качестве реакционной среды при получении неорганических и органических веществ методами высокотемпературного электрохимического синтеза, для реализации процессов в высокотемпературных источниках тока, в электрометаллургии, гальванотехнике и других областях, где требуется целенаправленный подход к управлению химическими процессами в расплавах. Именно широким практическим применением расплавленных солей обусловлена актуальность изучения их строения, химических и электрохимических свойств.^{1–3}

В.И.Шаповал. Член-корреспондент НАН Украины.

В.В.Соловьев. Доктор химических наук, заведующий кафедрой физики ПГТУ. Телефон: (053)227–4648

В.В.Малышев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОНХ НАН Украины. Телефон: (044)444–1462, e-mail: synthesis@ionc.kar.net

Область научных интересов авторов: химия и электрохимия ионных расплавов, высокотемпературный электрохимический синтез, химия и электрохимия полупроводников и диэлектриков.

Дата поступления 15 августа 2000 г.

В обзоре отражено современное состояние фундаментальной проблемы электрохимии ионных расплавов: выявление природы электрохимически активных частиц (ЭАЧ), участвующих в электрохимических реакциях, и условий реализации многоэлектронных переходов на границе электрод – электролит. Электрохимически активными частицами мы считаем ионные группировки, образующиеся в расплаве в результате кислотно-основных взаимодействий и обладающие наибольшей способностью акцептировать электроны в двойном электрическом слое. Для несложных электрохимических систем с простыми ионами элементов эта проблема к настоящему времени получила как теоретическое обоснование, так и исчерпывающее экспериментальное подтверждение. Если для компонентов систем характерно комплексообразование, то в электродных процессах предполагается участие многозарядных, сложных по составу ионов. Такие системы могут существовать как в водных растворах электролитов, так и в ионных расплавах. Задача теоретического описания многоэлектронных электрохимических реакций в ионных расплавах пока не получила однозначного решения. Для объяснения экспериментальных результатов изучения многоэлектронных переходов на межфазных границах электрохимических систем в основном используют представления о кислотно-основных равновесиях и механизмах перераспределения электронной плотности при возникновении новых химических связей или под воздействием на внутрикомплекс-

ные связи внешнего окружения — внешнесферных катионов и анионов.

Представления о механизме образования электрохимически активных частиц в ионных расплавах, сформированные на основании анализа термодинамических и кинетических параметров, носят феноменологический характер. Отсутствие систематических исследований по выявлению взаимосвязи между химическими реакциями образования ЭАЧ в объеме расплава и процессами их электровосстановления, а также по изучению влияния адсорбционных свойств поверхности электрода и внешнего электрического поля на кислотно-основные взаимодействия в ионных расплавах не только обуславливает наличие противоречивых результатов при интерпретации экспериментально полученных закономерностей, но и не позволяет сформулировать общие принципы формирования ЭАЧ и управления электродными процессами. Наибольшую информацию о взаимодействии частиц в расплаве и процессах их электровосстановления можно получить по данным об изменении электронного строения частиц.^{4–7} Поэтому представляется целесообразным для обоснования механизма формирования ЭАЧ в ионных расплавах использовать результаты как теоретических, так и современных экспериментальных методов исследования. Установив этот механизм, можно разработать теоретическую базу для создания общих принципов управления многоэлектронными процессами.

В ионной жидкости (ионных расплавах) кислотно-основные взаимодействия проявляются в явном виде,^{8,9} однако из-за их сложного характера трудно представить механизм таких взаимодействий. Чтобы описать этот механизм, используют модель катион-анионного взаимодействия. В соответствии с этой моделью кислотно-основные свойства среды по отношению к выбранному аниону изменяют последовательным введением в разбавленный расплав катионов различного типа. Рассмотрим, как «работает» данная модель применительно к анионам NO_3^- , CO_3^{2-} , TiF_6^{2-} , BF_4^- , WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} (жесткие основания) и катионам Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Be^{2+} (жесткие кислоты) в нитрат-, карбонат-, бор- и титансодержащих фторидных расплавах, имеющих широкое практическое применение.^{2–4}

II. Модельные представления о структуре ионных расплавов

Физико-химические свойства ионных расплавов, содержащих поликоординационные анионы NO_3^- и CO_3^{2-} , определяются электронным строением кислородсодержащих анионов и характером их взаимодействия с катионами расплавленной среды. Существование только ближнего порядка в ионной жидкости создает трудности как при интерпретации экспериментальных закономерностей, так и при теоретическом описании строения расплавов. Этим можно объяснить появление различных модельных представлений о структуре ионных расплавов.

При изучении изменения внутриионных связей под влиянием катионного окружения (анализировали изменения силовых постоянных связей и валентных углов) в расплавах нитратов одновалентных металлов сделан вывод о существовании контактных катион-анионных пар в таких расплавах.^{10,11} На основе этого вывода построена модель ионной пары. Данная модель использована, в частности, для объяснения особенностей ИК-спектров и спектров КР расплавов LiNO_3 и нитратов щелочноземельных металлов: низкочастотной составляющей спектра, обусловленной колебаниями $\text{M}-\text{O}$, и расщепления одной из частот в спектре NO_3^- .

Квазирешеточная модель строения расплава учитывает коллективное колебательное движение ионов. Приняв во внимание среднестатистическое распределение межионного потенциала, авторы работ^{12,13} предположили существование двух подрешеток — катионной и анионной. Наличие

ионных пар в этой модели отрицается из-за соизмеримости времен жизни колебательных уровней и диффузионной миграции частиц. На основе такой квазирешеточной модели сделано предположение¹⁴ о существовании комплексов $[\text{M}(\text{NO}_3)_4]^{3-}$, которое было подтверждено результатами спектроскопических исследований.¹⁵

Квазихимическая модель Кучарского-Фленгаса¹⁶ и трехсферная модель Ферланда¹⁷ учитывают замену катионов в подрешетке смешанных нитратных расплавов по статистическому закону. Существующие в расплаве комплексные ионы рассматривают как фрагменты ионной структуры, а не как изолированные частицы анионной подрешетки.¹⁶ Асимметрию катион-анионного окружения и существование самостоятельных кинетических частиц, по мнению авторов статьи¹⁸, можно объяснить влиянием различных катионов, что согласуется с предположениями, высказанными в работах^{10,11}.

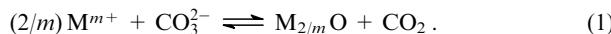
Упомянутые модели по объективным причинам не могут претендовать на полноту описания строения ионных расплавов, однако каждая из них однозначно указывает на существенное влияние на него катионного состава. На примере систем с поликоординационными ионами — продуктами реакций комплексообразования — такое влияние подтверждено спектральными методами. Так, в монографии¹⁹ по результатам спектроскопических исследований установлены геометрия и типы комплексных частиц в расплавах, содержащих незначительные количества солей переходных металлов, а также в расплавах с кислородсодержащими анионами. При анализе спектров сульфатных расплавов выявлен¹⁵ существенный вклад π -взаимодействий в химические связи изученных металлокомплексов. Для индивидуальных и смешанных расплавов, содержащих в качестве исходных элементов структуры молекулярные ионы, установлена зависимость характерных частот колебаний от катионного состава. Во многих случаях для карбонат- и сульфатсодержащих расплавов наблюдали смещение частот колебаний связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{S}-\text{O}$ в ряду внешнесферных катионов $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ и одновременное уширение полос из-за поляризующего действия катионов.¹⁵

Однако обоснование причин смещения частот в спектрах расплавов имело либо чисто качественный характер,^{20,21} либо проводилось на основании различных модельных представлений о структуре расплавов (квазирешеточная модель,¹³ модель ионной пары^{10,11} и др.). Встречались и взаимоисключающие трактовки одних и тех же спектроскопических данных.

Использование спектроскопических методов исследования при изучении разбавленных кислородсодержащих расплавов сопряжено с существенными трудностями при интерпретации полученных линий из-за их низкой интенсивности. Вместе с тем информацию о кислотно-основных взаимодействиях в ионных жидкостях можно получать, исследуя электродные процессы. Рассмотрим некоторые особенности электродных процессов в расплавах, содержащих, в частности, нитрат- и карбонат-ионы.

Игнорирование роли кислотно-основных свойств среды традиционно приводило исследователей к взаимоисключающим выводам при объяснении одних и тех же особенностей электродных процессов. Так, Делимарским с соавт.^{22,23} была показана возможность реализации катодного процесса со 100%-ным выходом углерода при электролизе расплавленной эквимолярной смеси карбонатов лития и калия. Он обратил внимание на особенность вольтамперных характеристик, — наличие участка с четко выраженным предельным током при потенциалах 0.4–0.5 В — и посчитал, что этот участок соответствует выделению углерода, предшествующему выделению щелочного металла.²³ Наличие предельных токов на вольтамперограммах отмечалось также в других работах по изучению катодных процессов в расплавленных карбонатах (см., например,^{24–27}), однако эти особенности различными авторами трактовались по-разному. Возмож-

ность выделения углерода, предшествующего разряду катионов щелочных металлов, была проверена в работах^{28,29}. Полученные результаты показали, что выделение углерода на катоде зависит от катионного состава электролита и осуществляется не только из карбонатов, но и из хлоридов как при добавлении в электролиты термически нестабильных карбонатов, так и при насыщении расплава газообразным CO_2 . Зависимость количества выделившегося углерода от катионного состава карбонатного электролита показала приоритет восстановительной способности CO_2 , образующегося в кислотно-основной реакции



Развитию представлений о механизме образования электрохимически активных частиц в нитратсодержащих расплавах так же, как и в случае с карбонатсодержащими расплавами, способствовало различное толкование особенностей катодных процессов. Так, природа впервые установленного в работе³⁰ электродного процесса, предшествующего электровосстановлению щелочных металлов, трактовалась по-разному. Руст и Дюк³¹ изучавшие кислотно-основные равновесия, предполагали, что в электрохимических и химических реакциях восстановлению подвергается продукт диссоциации аниона — нитроний-ион NO_2^+ . К аналогичному выводу пришли Делимарский с соавт.³² Однако никакими прямыми измерениями наличие NO_2^+ в расплавах нитратов доказано не было, а в работе³³ установлено, что в присутствии сильных кислот образование NO_2^+ не может происходить в заметных количествах, а образуется вещество, свойства которого соответствуют свойствам NO_2 , в дальнейшем это вещество подвергается одноэлектронному восстановлению до нитрита. По мнению Усановича³⁴ в водных расплавах существуют ионы $[\text{H}_2\text{NO}_3]^+$, но не NO_2^+ .

Иная точка зрения на природу электродного процесса, предшествующего выделению щелочного металла, высказана в работе³⁵: процесс обусловлен непосредственным восстановлением NO_3^- независимо от катионного состава электролита. Аналогичная трактовка приведена в работах^{36–38}, однако причины непосредственного электровосстановления нитрат-иона не объяснены.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по изучению электродных процессов в расплавленных солях, в частности в нитратных расплавах, служит основой для моделирования различных схем образования электрохимически активных частиц и соответствующих электродных процессов. Рассмотрим некоторые из моделей.

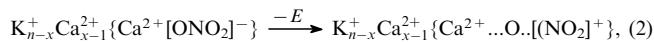
Ткаленко с соавт. перенес закономерности электровосстановления NO_3^- в водных растворах³⁹ на расплавы,^{40–43} что позволило предложить модельную схему катодного процесса для концентрированных нитратных расплавов. Согласно этой схеме, ион NO_3^- в объеме расплава представляет собой эллипсоид с распределенным по периферии отрицательным зарядом. У поверхности электрода ион подвержен совместному влиянию полей катионов и электрода, поэтому его состояние отличается от состояния в объеме. По мнению авторов, при сообщении электроду отрицательного потенциала (катодная поляризация) ионы NO_3^- дополнительно поляризуются силовым полем электрода таким образом, что положительно заряженный атом азота смещается по отношению к атомам кислорода в направлении электрода. Поляризованный полем электрода нитрат-ион рассматривается как активированный комплекс. Электрохимически активными считаются частицы, из которых под действием как поля электрода, так и поля катионов в двойном электрическом слое образуются активированные комплексы.⁴³ При катодной поляризации разряду подвергаются непосредственно ионы NO_3^- , которые можно рассматривать как электрохимически активные частицы.

Рассмотренная схема механизма образования электрохимически активных частиц, на наш взгляд, имеет ряд недо-

статков. Во-первых, авторы, не отрицая влияния катионного состава электролита, полагают, что катион-анионное взаимодействие сводится лишь к опосредованной (через изменение потенциала поля) поляризации аниона. При этом исключена возможность образования металлокомплексов в качестве электрохимически активных частиц, что не согласуется с представлениями о химическом взаимодействии частиц в расплавах. Кроме того, такое предположение противоречит результатам работ по электровосстановлению кислородсодержащих анионов^{4,44,45} и данным спектроскопических исследований.^{15,19,46} Во-вторых, необоснованное преувеличение влияния поля электрода требует тщательной проверки. И, наконец, отмечая возможность влияния на электродные процессы как поля электрода, так и поля катионов, авторы не оценивают вклады каждого воздействия в образование активированного комплекса.

Иная модель механизма образования электрохимически активных частиц в расплавах предложена в работах^{47,48}. В основу модели положены представления о межчастичных взаимодействиях в конденсированных средах. В статье⁴⁸ высказано предположение, что продукт межчастичного взаимодействия — это коллективная ионная группировка, состоящая из аниона и окружающих его катионов. Анион способен перейти в активированное состояние и подвергнуться электрохимическому превращению. Изучая электродные процессы в тройных смесях, авторы допустили, что межчастичные взаимодействия в двойном электрическом слое и в объеме расплава имеют близкую природу.

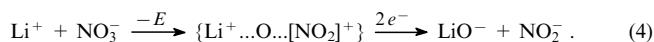
В рамках представлений о расплаве как о динамической системе[†] и с учетом результатов исследования⁵⁰ (см. [‡]) в работе⁴⁸ сделано предположение о зависимости состояния аниона от коллективного воздействия ионного окружения. При этом активация разряда аниона объяснена авторами поляризующим действием поля электрода, приводящим к определенной ориентации аниона и в дальнейшем к локализации его парных межчастичных взаимодействий преимущественно с наиболее сильно поляризующими катионами. В результате усиливается неравнотенность связей N—O, а также значительно увеличивается время жизни группировки, состоящей из аниона и катионов первой сферы. Такая группировка и названа в работе⁴⁸ активированным комплексом. Например, для бинарного расплава, содержащего калий и кальций, процесс образования активированного комплекса представлен следующей схемой:



где n — координационное число аниона при разряде, постоянное независимо от катионного состава; $\text{K}_{n-x}^+ \text{Ca}_{x-1}^{2+} \{ \text{Ca}^{2+} [\text{ONO}_2^-] \}$ — формула для бинарного расплава, в которой подчеркнуто поляризующее влияние катиона на анион NO_2^- формой записи аниона в виде $[\text{ONO}_2^-]$. Электродная реакция в рамках схемы (2) имеет вид:



Для аналогичных литийсодержащих расплавов возможно образование промежуточного соединения LiO^- :

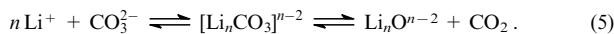


[†] Такие представления позже были обобщены в работе⁴⁹.

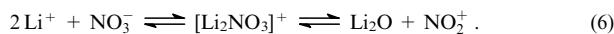
[‡] В статье⁵⁰ рассмотрен характер изменения геометрии и потенциальной функции нитрат-иона в расплавленных нитратах щелочных металлов с использованием спектров КР. Показано, что с усилением межчастичных взаимодействий в расплаве связи в молекулярных ионах способны изменять свою длину и прочность. Поэтому можно целенаправленно регулировать реакционную способность частиц в расплавленных средах, варьируя состав последних.

В соответствии с рассмотренной моделью образования электрохимически активных частиц появление дополнительных катодных волн на вольтамперограммах при введении сильнополяризующих катионов, например в расплавы нитратов натрия и калия, можно объяснить усилением асимметрии аниона. Смещение волны электровосстановления при введении в расплав сильнополяризующих катионов происходит вследствие постепенной замены в окружении нитратиона катионов фона катионами большей поляризующей силы. Данная схема в отличие от схемы, предложенной в работе⁴³, в целом согласуется с представлениями о химическом взаимодействии частиц в расплаве и результатами многочисленных спектроскопических исследований концентрированных нитратных расплавов. Однако некоторые аспекты рассмотренного механизма являются дискуссионными.

Обобщив результаты собственных исследований и данные других исследователей, Шаповал с соавт.^{4,44} объяснил ряд особенностей электровосстановления кислородсодержащих анионов. Было предположено, что электродный процесс в расплавленных солях с кислородсодержащими анионами лимитируется предшествующей химической реакцией. Например, образование электрохимически активных частиц для литийсодержащих расплавов при восстановлении карбонат-иона было представлено схемой



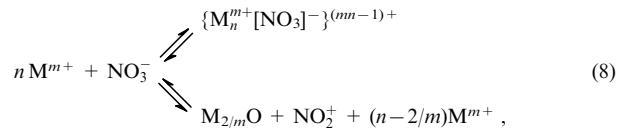
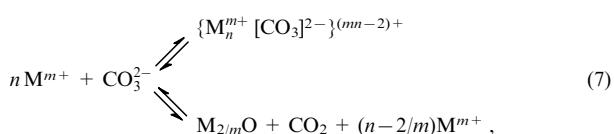
Для нитратсодержащих расплавов по результатам изучения процесса восстановления NO_3^- на фоне эвтектики $\text{KCl}-\text{LiCl}$ предложена аналогичная схема предшествующей кислотно-основной реакции⁴⁵



Из уравнений (5) и (6) следует, что электрохимически активными частицами являются не анионы, а продукты их взаимодействия с катионами расплавленной среды.

Предложенная схема катион-анионного взаимодействия наиболее полно согласуется с представлениями о химических взаимодействиях частиц в ионных расплавах, однако носит феноменологический характер.⁵¹ Более точные представления о механизме катион-анионного взаимодействия можно получить, изучив его на электронном уровне с привлечением квантово-химических расчетов и сопоставив результаты расчетов с данными экспериментальных исследований. Наиболее удобны для сопоставления характеристики процессов электровосстановления CO_3^{2-} и NO_3^- , тонко реагирующие на изменение кислотно-основных свойств расплава.

Предложенная Шаповалом с соавт.^{4,44} схема образования ЭАЧ в кислородсодержащих расплавах не полностью отражает кислотную роль катионов, которые могут, подобно протону в водных растворах, присоединяться к аниону и тем самым ускорять процесс электровосстановления. Сложный характер взаимодействий частиц в ионной среде создает трудности для их теоретического описания. Поэтому целесообразно обратиться к модельной схеме катион-анионного взаимодействия, которая позволяет по отношению к выбранному аниону изменять кислотно-основные свойства среды за счет постепенного наращивания катионов первой сольватной оболочки аниона (катионизированный анион).⁵² Применительно к карбонат- и нитратсодержащим расплавам процесс катион-анионного взаимодействия можно представить следующим образом:



где m — заряд катиона, n — порядок реакции по катиону (к.ч.). Таким образом, катион-анионное взаимодействие может привести или к образованию катионизированных анионов (металлокомплексов), или к диссоциации аниона как под непосредственным влиянием катионов, так и через промежуточную стадию образования «короткоживущих» металлокомплексов.

Проведенные ранее квантово-химические расчеты⁵³ и данные электрохимических измерений^{51,54} показали, что в результате катион-анионного взаимодействия в нитратсодержащих расплавах образуются преимущественно металлокомплексы нитрат-иона, а в карбонатсодержащих расплавах равновероятна реализация двух механизмов формирования ЭАЧ — в соответствии со схемой (7). Вместе с тем в рамках предложенной модели, реализуемой на фоне разбавленных расплавов, не учитывается влияние адсорбционных свойств поверхности электрода и электрического поля на характер кислотно-основных взаимодействий, а также элементарный акт переноса заряда.

Расчет полных энергий, зарядов, заселенности атомных орбиталей для карбонат-ионов показал,⁵⁵ что присутствие атомов незаряженной поверхности электрода (такая поверхность моделировалась линейным кластером из трех атомов углерода) стимулирует перераспределение электронной плотности в изолированном анионе CO_3^{2-} по σ, π -механизму (с приоритетом σ -составляющей), которое, в свою очередь, приводит к ослаблению связей внутри аниона. При оценке вкладов в изменение энергий связей C—O в карбонат-ионе под влиянием поверхности электрода и поля катионов установлено, что последний преобладает, т.е. поверхность электрода в рамках предложенной модели принципиально не влияет на механизм образования ЭАЧ. Этот механизм определяется главным образом катионным составом расплава.

На катион-анионные взаимодействия существенно влияют не только адсорбционные эффекты, но и электрическое поле.⁵⁶ При сравнении энергетических характеристик и зарядов на атомах, заселенности атомных орбиталей в изолированном анионе CO_3^{2-} и анионе, находящемся возле поверхности электрода под действием поля катионов и внешнего электрического поля ($E = 2 \cdot 10^{10} \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$), установлено, что происходит разрыв связей C—O с образованием CO_2 . По мнению авторов работы⁵⁷, под влиянием поверхности электрода снижаются активационные барьеры двух- и четырехэлектронного восстановления CO_3^{2-} по сравнению с аналогичными величинами для изолированного аниона. Дополнительное влияние электрического поля усиливает обнаруженный эффект (в ~ 2 раза), и способствует непосредственному разряду молекулы CO_2

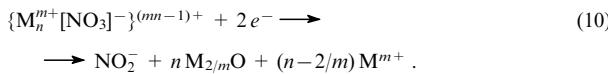


Геометрические размеры металлокомплексов, образующихся в результате катион-анионных взаимодействий в нитратсодержащих расплавах, значительно превосходят размеры упомянутого выше линейного кластера из трех атомов углерода. Этот факт послужил основанием для поиска новых кластеров, моделирующих поверхность электрода.⁵⁸ В качестве оптимального варианта из четырех кластеров был выбран один, представляющий собой ароматическую систему из 12 атомов углерода (48 базисных орбиталей) и обеспечивающий адекватное отображение донорно-акцепторных свойств незаряженной поверхности электрода. Взаимодействие кластера поверхности с анионом NO_3^- инициирует перераспределение электронной плотности в нем по σ, π -механизму (с преимуществом σ -компоненты), которое ослабляет внутрианионные связи. Дополнительное

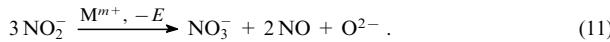
влияние поля катионов расплава, например, таких как Li^+ и Be^{2+} , на анион NO_3^- приводит к значительному (в три-четыре раза) увеличению энергий связей $\text{N}-\text{O}$. При этом в σ, π -механизме перераспределения электронной плотности преобладает π -составляющая. Под влиянием обоих факторов энергия связи $\text{N}-\text{O}$ увеличивается. С повышением координационного числа катиона тенденция укрепления связей $\text{N}-\text{O}$ сохраняется. Подчеркнув, что общее влияние поверхности электрода и катионов расплава на механизм формирования ЭАЧ определяется конкуренцией двух противоположных тенденций при перераспределении электронной плотности в NO_3^- , авторы статьи⁵⁹ пришли к выводу о незначительном влиянии (в рамках выбранной схемы (8)) поверхности электрода на механизм формирования ЭАЧ — металлокомплексов вида $\{\text{M}_n^{m+}[\text{NO}_3^-]\}^{(mn-1)+}$.

Расчеты, проведенные в работе⁶⁰, показали, что при наложении внешнего электрического поля ($2 \cdot 10^{10} \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$) на катионизированный нитрат-ион, находящийся возле поверхности электрода, энергия внутриионных связей $\text{N}-\text{O}$ практически не меняется на фоне достаточно сильного взаимодействия NO_3^- с катионами Li^+ или Be^{2+} . Установлено, что вклады как электрического поля, так и поверхности электрода не оказывают существенного влияния на катион-анионное взаимодействие.

В работе⁵⁸ найдено (по результатам вычисления активационных барьеров), что под влиянием поверхности электрода существенно повышается реакционная способность металлокомплексов при их двухэлектронном восстановлении. Этот эффект усиливается с увеличением удельного заряда и координационного числа катиона. При наложении внешнего электрического поля тенденция к снижению активационных барьеров сохраняется. Оценка влияния поверхности электрода, поля катионов и внешнего электрического поля на элементарный акт переноса заряда показала, что адсорбционные свойства поверхности электрода играют в этих процессах наиболее значительную роль. Определены оптимальные координационные числа: 2 — для NO_3^- в окружении катионов Li^+ и 3 — для тех же анионов в окружении катионов Be^{2+} . Сам процесс электровосстановления с учетом результатов электрохимических измерений⁶¹ может быть представлен так:



Экспериментальные исследования⁶² не только подтверждают образование ЭАЧ по схеме (8), но и однозначно указывают на каталитическую (обусловленную регенерацией деполяризатора) природу волн восстановления нитрата в присутствии сильнополяризующих катионов. Избыток последних, по мнению авторов, приводит к регенерации исходной ЭАЧ



О возможности реализации схемы (11) свидетельствуют результаты квантово-химических расчетов взаимодействий $\text{M}_n^{m+} \cdots \text{NO}_3^-$ ($\text{M} = \text{Li}^+$, Be^{2+}) в электрическом поле напряженностью $E = 0; 0.2; 2 \cdot 10^{10} \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.⁵⁵). Такие же расчеты показали приоритет катион-анионного взаимодействия при формировании ЭАЧ в ионных расплавах. Подтверждение этого факта было получено при изучении влияния катионного состава расплава на изменение силовых постоянных связей $\text{N}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{W}-\text{O}$, $\text{Mo}-\text{O}$ в анионах NO_3^- , CO_3^{2-} , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} методами ИК-спектроскопии и спектроскопии КР. Вычисленные значения силовых постоянных для систем $[\text{MNO}_3]^0$ и $[\text{M}_2\text{CO}_3]^0$ ($\text{M} = \text{Cs}^+$, Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+) указывают^{53, 62} на тенденцию увеличения силовых постоянных растяжения связей $\text{N}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ по сравнению с такими же связями в изолированных анионах NO_3^- и CO_3^{2-} с увеличением

удельного заряда катиона в ряду от Cs^+ до Li^+ . Обнаруженный эффект усиления связей $\text{N}-\text{O}$ вследствие катионизации аниона подтвержден результатами квантово-химических расчетов и анализа электронных спектров поглощения.^{15, 19} Для карбонатных расплавов, содержащих катионы Cs^+ , Rb^+ и K^+ , наблюдается тенденция к увеличению силовых постоянных связей $\text{C}-\text{O}$, что также согласуется с квантово-химическими расчетами.

При расчете силовых постоянных для систем $[\text{M}\text{EO}_4]^0$ ($\text{M} = \text{Na}^+$, Li^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ; $\text{E} = \text{W}$, Mo) показано⁶¹ увеличение силовых постоянных растяжения связи $\text{E}-\text{O}$ и деформационных силовых постоянных в EO_4^{2-} с увеличением удельного заряда катиона. Увеличение силовых постоянных таких взаимодействий можно объяснить, по мнению авторов, возрастанием степени делокализации валентных электронов аниона EO_4^{2-} на орбитали катионов. Это, в свою очередь, приводит к стабилизации уровней энергии электронов внутренних оболочек в EO_4^{2-} .

III. Строение, химические и электрохимические свойства титансодержащих фторидных расплавов

Информации о строении разбавленных титансодержащих расплавов во фторидно-хлоридных системах к настоящему времени очень мало, поэтому отсутствуют даже простейшие модели структуры данных расплавов. Вместе с тем имеется ряд работ, авторы которых предприняли попытку изучить такие расплавы.

При анализе с использованием теории поля лигандов электронных спектров поглощения фторсодержащей системы $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{NaF}$ были выявлены⁶³ промежуточные координационные формы иона Ti^{3+} , обусловленные смешанной координацией анионов Cl^- и F^- . При достижении 100-кратного избытка аниона F^- относительно TiF_3 было зафиксировано образование тригонально искаженного комплекса. О комплексообразовании низших соединений титана с ионами фтора в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$ сообщалось в статьях⁶⁴⁻⁶⁶. При этом отмечалось, что в образовавшихся комплексах координационное число по лиганду F^- составляет 3–4. В работе⁶⁷ констатируется существование в расплаве $\text{K}_2\text{TiF}_6-\text{NaF}$ комплексов $[\text{TiF}_4\text{Cl}_2]^{2-}$ предположительно с искаженной октаэдрической симметрией. На возможность образования тетрафторида титана в таком расплаве указано также в статье⁶⁸. В титансодержащих расплавах не исключена возможность образования малорастворимых соединений MTiF_4 .^{69, 70}

Таким образом, основываясь на результатах немногочисленных исследований строения титансодержащих фторидно-хлоридных расплавов, можно предположить, что в них существует смешанный комплекс $[\text{TiF}_4\text{Cl}_2]^{2-}$, а также, что на механизм взаимодействия частиц расплава, приводящего к образованию соединений MTiF_4 , существенное влияние оказывает катионный состав.

Изучению электровосстановления титансодержащих фторидов на фоне хлоридов щелочных металлов посвящена работа⁷⁰. Методом стационарных поляризационных кривых была изучена реакция восстановления Ti^{4+} в расплаве 0.14 K_2TiF_6 –0.86 NaCl при 1033 К. Для установления механизма осаждения титана снимали потенциометрические вольтамперные характеристики процесса электровосстановления на стальных, графитовых и титановых электродах (в качестве ЭАЧ принимали непосредственно ионы четырехвалентного титана). В работе⁷¹ впервые проведено полярографическое исследование электровосстановления K_2TiF_6 на фоне расплава $\text{KCl}-\text{NaCl}$. Установлен двухэлектронный перенос заряда на анион TiF_4^{2-} .

Анализ результатов работ^{70, 71} однозначно указывает на вероятность образования новых титансодержащих частиц, возникающих при диссоциации исходного комплекса, —

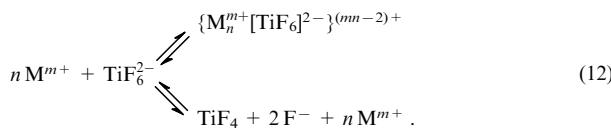
хлоридно-фторидных комплексов титана с различной валентностью титана, катионизированных титансодержащих анионов. Такие частицы могут взаимодействовать с компонентами расплава. В этом случае электродный процесс будет многостадийным, и в акте переноса заряда могут участвовать несколько частиц.

Более высоким уровнем интерпретации экспериментальных данных (с расчетом диагностических критериев электровосстановления) отличаются результаты работ^{65, 66, 72}, на основании которых сделано предположение об образовании молекулы TiF_4 из исходной частицы TiF_6^{2-} и катионизированного аниона $\{\text{M}_2^{m+}\text{TiF}_6\}^{2-}$. Однако в рассмотренных выше работах, а также в работе⁷³, не приведены количественные данные о кинетике процессов электровосстановления, а механизмы электродных реакций лишь декларируются.

Наиболее полная информация об электрохимических свойствах титансодержащих фторидных расплавов получена в исследованиях^{74–76}, посвященных изучению процессов электровосстановления аниона TiF_6^{2-} на фоне расплава $\text{KCl}-\text{NaCl}$. В этих исследованиях также указано на возможность образования в изучаемых системах новых ЭАЧ — продуктов диссоциации исходного комплекса. На катодных поляризационных кривых были выделены три волны восстановления. Первая волна трактовалась авторами как результат переноса заряда на продукт диссоциации — молекулу TiF_4 , а вторая — непосредственно на комплексный анион с четырехэлектронным переносом. Интерпретировать третью волну на основании результатов эксперимента не удалось.

Авторы большинства рассмотренных работ не связывали полученные результаты с влиянием катионного состава расплава на механизм формирования ЭАЧ. Для выяснения этого механизма представляется целесообразным использовать квантово-химические методы, позволяющие на электронном уровне моделировать процесс формирования ЭАЧ, связав его с переносом электронов при электровосстановлении.

Успешное использование модели катион-анионного взаимодействия при изучении карбонат- и нитратсодержащих расплавов послужило основанием для применения такой модели для исследования расплавов с анионами сложного состава. Схему катион-анионного взаимодействия во фторидных титансодержащих расплавах авторы статьи⁷⁷ представили следующим образом:



В соответствии с этой схемой при катион-анионном взаимодействии возможны образование катионизированных анионов (металлокомплексов) $\{\text{M}_n^{m+}[\text{TiF}_6]^{2-}\}^{(m-2)+}$, или диссоциация аниона TiF_6^{2-} с образованием тетрафторида титана.

Расчеты показали,⁷⁸ что диссоциация изолированного аниона TiF_6^{2-} невозможна по энергетическим соображениям: при сравнительном анализе заселенности атомных орбиталей изолированного и находящегося в катионном окружении аниона TiF_6^{2-} установлено, что перераспределение электронной плотности не может привести к разрыву связи $\text{Ti}-\text{F}$ в этом анионе. При взаимодействии катионов Na^+ или Li^+ с анионом TiF_6^{2-} образуются металлокомплексы с к.ч., равными 2, 4, 6. При этом энергии внутриионных связей $\text{Ti}-\text{F}$ с ростом к.ч. под влиянием катионов уменьшаются, а энергии связей катион-анион возрастают. Взаимодействие, например, катионов Mg^{2+} с TiF_6^{2-} уже при к.ч., равном 2, приводит к разрыву двух связей $\text{Ti}-\text{F}$. При дальнейшем увеличении числа катионов Mg^{2+} в первой сольватной оболочке происходит дальнейшая диссоциация аниона TiF_6^{2-} .

Ослабление связей $\text{Ti}-\text{F}$ вследствие катион-анионного взаимодействия обусловлено перераспределением электрон-

ной плотности в анионе TiF_6^{2-} по σ, π -механизму. Перераспределение электронной плотности усиливается с увеличением как к.ч., так и удельного заряда катиона.

В работе⁷⁹ отмечено, что вследствие катион-анионного взаимодействия снижаются активационные барьеры двух- и четырехэлектронного восстановления металлокомплексов аниона TiF_6^{2-} и молекулярных ассоциатов тетрафторида титана по сравнению с аналогичными величинами в случае изолированных TiF_6^{2-} и TiF_4 . Для металлокомплексов установлен приоритет четырехэлектронного восстановления; для изолированного TiF_4 , наоборот, приоритет имеет двухэлектронный перенос заряда.

Авторы работы⁸⁰ не исключают влияния на механизм образования ЭАЧ анионов хлора фонового электролита. В объеме расплава вероятно существование стойких ион-молекулярных ассоциатов $\{\text{Cl}_2[\text{TiF}_4]^{10}\}^{2-}$. Об этом свидетельствует оценка (по результатам квантово-химических расчетов) взаимодействия анионов Cl^- с молекулой TiF_4 . Активационные барьеры двух- и четырехэлектронного восстановления TiF_4 в присутствии анионов хлора существенно увеличиваются. Значит, анионное окружение (в отличие от катионного) не способствует усилиению восстановительной способности ЭАЧ.

В работе⁸¹ показано, что под влияниями поверхности электрода происходит перераспределение электронной плотности в катионизированных анионах TiF_6^{2-} и молекулярных ассоциатах TiF_4 , а также в изолированном TiF_4 по σ, π -механизму с преимуществом σ -компоненты. Следовательно, поверхность электрода не оказывает существенного влияния на механизм образования ЭАЧ, а только усиливает эффект катион-анионного взаимодействия. Сравнительный анализ зарядов атомов и заселенности атомных орбиталей, проведенный в работе⁸², показал, что электрическое поле инициирует перераспределение электронной плотности в анионе TiF_6^{2-} с преимуществом σ -компоненты, а в TiF_4 — с преимуществом π -компоненты. Совместное влияние поверхности электрода и электрического поля приводит к существенному снижению активационного барьера четырехэлектронного восстановления ЭАЧ. При этом оптимальную восстановительную способность имеют анион TiF_6^{2-} в окружении шести катионов и молекула TiF_4 в окружении четырех катионов щелочных металлов. По нашему мнению, эти результаты полностью соответствуют идеи внешнесферной катионизации в расплавах анионов сложного строения,^{3, 44, 45} подтвержденной электрохимическими исследованиями вольфрамат- и молибдатсодержащих систем.⁸³

IV. Строение, химические и электрохимические свойства борсодержащих фторидных расплавов

К настоящему времени информации о строении и свойствах борсодержащих фторидных расплавов гораздо меньше, чем о титансодержащих фторидных расплавах, а интерпретация полученных результатов практически отсутствует.

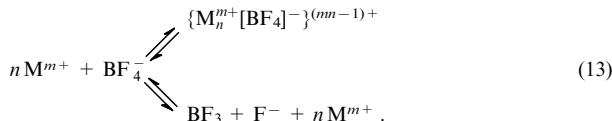
При изучении расплавов NaBF_4 и $\text{NaF}-\text{NaBF}_4$ методом спектроскопии КР установлено,⁸⁴ что структура аниона BF_4^- при температурах до 880 К не меняется. К аналогичному выводу пришли авторы работы⁸⁵, они указали также на возможность существования в расплаве $\text{KBF}_4-\text{KF}-\text{CsF}$ различных комплексных группировок. В статье⁸⁶ по результатам определения плотности и электропроводности системы $\text{KBF}_4-\text{KF}-\text{CsF}$ рассчитаны энергии устойчивости таких комплексных группировок. При этом указано на приоритет образования комплексных анионов $[\text{M}(\text{BF}_4)_4]^{3-}$ — тетраэдрической конфигурации и отмечено, что при смешивании солей с одинаковым катионом происходит постепенная замена одних анионов на другие с образованием смешанных комплексов типа $[\text{MF}_4]^{3-}$, $[\text{M}_4\text{F}]^{3+}$, $[\text{M}(\text{BF}_4)_4]^{3-}$, $[\text{M}(\text{BF}_4)_6]^{3-}$, $[\text{M}(\text{BF}_4)_3\text{F}]^{3-}$, $[\text{M}(\text{BF}_4)_2\text{F}_2]^{3-}$.

При изучении растворимости BF_3 в расплаве $\text{KCl}-\text{KF}$ при 870–970 К показано,⁸⁷ что по мере разбавления расплава по иону фтора или при введении сильнополяризующих катионов (Li^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+}) в системе наряду с частицей BF_4^- будут присутствовать смешанные фторидно-хлоридные комплексы бора и молекула BF_3 , находящиеся в равновесии с галогенид-ионами. В работах^{88,89} на основании данных по измерению равновесных потенциалов бора в расплаве $\text{KCl}-\text{KF}-\text{KBF}_4$ сделан вывод о том, что большинство ионов бора находится в виде высших фторидных и фторидно-хлоридных комплексов — соответственно $[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{BF}_3\text{Cl}]^-$. В работе⁹⁰ с учетом результатов измерения вязкости и плотности расплавов $\text{NaCl}-\text{NaBF}_4$ и $\text{NaCl}-\text{RbBF}_4$ предположено, что структура расплавов тетрафторидборатов соответствует модели «твёрдых тел» (с сохранением ближнего порядка во взаимном расположении частиц).

Неоднозначная трактовка и малочисленность данных о строении и физико-химических свойствах борсодержащих расплавов зачастую являются причинами противоречивых представлений о процессах электровосстановления в них. Изучение катодного процесса в системе $\text{LiF}-\text{KBF}_4-\text{KF}$ показало, что восстановление аниона BF_4^- происходит с одновременным переносом трех электронов.⁹¹ Было предположено, что диффузия анионов BF_4^- из объема расплава к электроду не является лимитирующей стадией электровосстановления, а это указывает на сложность исследуемого процесса. В работе⁹², посвященной изучению электровосстановления в борсодержащих расплавах, сделан вывод о двухступенчатом механизме восстановления бора. Авторы статьи⁹³, исследуя возможность электрохимического выделения бора из расплавов, содержащих буру, отметили на вольтамперных зависимостях несколько волн, обусловленных ступенчатым восстановлением кислородсодержащего аниона.

Наиболее полно кинетика восстановления соединений бора во фторсодержащих расплавах изучена в работах^{94–96}. Анализ хроновольтамперограмм восстановления, а также результаты интерпретации спектральных характеристик тройной расплавленной системы $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{KBF}_4$ указывают на возможность присутствия в хлоридно-фторидном расплаве нескольких борсодержащих равновесных форм. Восстановлению трех из них — BF_4^- , BF_3Cl^- и BF_3 , — по мнению авторов, соответствуют две волны на вольтамперных характеристиках. Этому выводу не противоречат данные работы⁹⁷. Вместе с тем механизм формирования ЭАЧ не связывался с катионным составом расплава,⁹⁸ который играет существенную роль в образовании ЭАЧ в объеме расплава.

Схема образования ЭАЧ во фторидных борсодержащих расплавах в работе⁹⁹ представлена следующим образом:



Предварительные расчеты показали, что диссоциация изолированного аниона BF_4^- невозможна по энергетическим соображениям. Установлено, что при взаимодействии аниона с катионами Na^+ и Mg^{2+} проявляется тенденция к уменьшению энергий внутриионных связей, а с катионами Li^+ — тенденция к их увеличению. Распределение зарядов на атомах и заселенности атомных орбиталей упомянутых систем свидетельствует об упрочнении связей $\text{B}-\text{F}$ в металлокомплексах аниона с катионами Li^+ , обусловленном приоритетом π -компоненты σ, π -механизма перераспределения электронной плотности в BF_4^- . В металлокомплексах с катионами Na^+ и Mg^{2+} наблюдается приоритет σ -компонент.

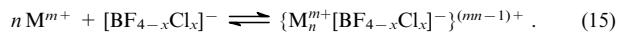
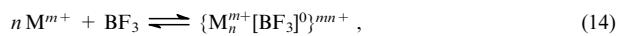
При катион-анионном взаимодействии не исключена возможность диссоциации аниона BF_4^- . В работе¹⁰⁰ изучено взаимодействие одного из продуктов реакции (13) — молекулы BF_3 — с катионами расплава. Анализ энергий взаимодействия BF_3 с Na^+ или Li^+ для к.ч. этих катионов, равных 1, 2, 3, показал, что разрыва связей $\text{B}-\text{F}$ не происходит, несмотря на их существенное ослабление. Вместе с тем взаимодействие двух катионов Mg^{2+} с BF_3 приводит к разрушению молекулы BF_3 , при этом в объеме расплава возможно образование ассоциатов $\{\text{Mg}_2^{m+}[\text{BF}_3]^{0,2m+}\}$.

В работе¹⁰¹ отмечено, что под влиянием катионного окружения снижаются активационные барьеры двух- и четырехэлектронного восстановления продуктов реакции (13) — металлокомплексов аниона BF_4^- и ассоциатов молекулы BF_3 — по сравнению с аналогичными величинами в случае изолированных BF_4^- и BF_3 . Как для катионизированных анионов, так и для BF_3 , наблюдается приоритет двухэлектронного восстановления по сравнению с четырехэлектронным.

Результаты спектроскопических исследований расплавленной тройной системы $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{KBF}_4$ указывают на существование в расплаве смешанных хлоридно-фторидных комплексных ионов $[\text{BF}_{4-x}\text{Cl}_x]^-$ (см.¹⁰²). Анализ влияния анионов хлора фонового электролита на взаимодействие частицы BF_4^- с одним или двумя катионами лития (проведенный с привлечением результатов квантово-химических расчетов) указал на возможность образования как комплексов $[\text{BF}_{4-x}\text{Cl}_x]^-$, так и их ассоциатов в катионном окружении. Наиболее стойкой к восстановлению является частица $\{\text{BF}_3]^{0,2m+}\}^-$. Активационный барьер двухэлектронного восстановления таких ассоциатов снижен по сравнению с активационным барьером двухэлектронного восстановления аниона BF_4^- без катионного окружения. Максимальное снижение достигается для системы $\{\text{Li}^+[\text{BF}_3\text{Cl}]^- \}^0$. Однако, несмотря на то, что эффект снижения активационных барьеров для BF_4^- и BF_3 в катионном окружении больше, чем для ассоциата $\{\text{Li}^+[\text{BF}_3\text{Cl}]^- \}^0$, нельзя исключать возможность восстановления последнего.

Автором статьи¹⁰³ предположено, что под влиянием поверхности электрода во фторидных борсодержащих расплавах происходит миграция электронной плотности в ЭАЧ по σ -механизму, приводящая к незначительному ослаблению связей $\text{B}-\text{F}$. Поэтому был сделан вывод, что в пределах выбранной модельной схемы поверхность электрода существенно не влияет на механизм образования ЭАЧ.

Наложение электрического поля ($E = 2 \cdot 10^{10} \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$) усиливает тенденцию к ослаблению связей $\text{B}-\text{F}$ в $\{\text{M}_n^{m+}[\text{BF}_4]^- \}^{(mn-1)+}$ и приводит к небольшому увеличению этих связей в других ЭАЧ.¹⁰⁴ Вместе с тем за счет снижения активационных барьеров восстановления под влиянием поверхности и электрического поля существенно увеличивается восстановительная способность продуктов реакции катион-анионного взаимодействия. С учетом этого можно предположить следующие формы ЭАЧ: $\{\text{M}_4^{m+}[\text{BF}_4]^- \}^{(4m-1)+}$, $\{\text{M}_2^{m+}[\text{BF}_3]^{0,2m+}\}$, BF_3 , $\{\text{M}^+[\text{BF}_3\text{Cl}]^- \}^0$. Механизм формирования ЭАЧ в таком случае может быть дополнен



Анализ данных электрохимических измерений процессов восстановления BF_4^- и BF_3 на фоне расплава $\text{KCl}-\text{NaCl}$ проведен Циклаури с соавт.^{95,96} без интерпретаций волн восстановления ЭАЧ. На основании расчетов в работе¹⁰⁴ допускается существование, помимо частиц BF_3 и ассоциатов хлоридно-фторидных комплексов, дополнительной ЭАЧ — $\{\text{M}_n^{m+}[\text{BF}_3]^{0,2m+}\}$, вероятность восстановления которой выше, чем смешанного хлоридно-фторидного ассоциата.

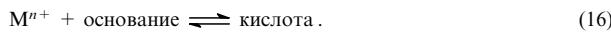
V. Влияние катионов на механизм химических и электрохимических реакций в ионных расплавах

Влияние природы растворителя на механизм и скорость химических реакций в ионных расплавах впервые обнаружено Рустом и Дюком³¹ при изучении кислотно-основных равновесий в нитратсодержащих расплавах. Было показано, что при замене растворителя со слабополяризующими катионами растворителем с сильнополяризующими катионами реакции ускоряются. Данный эффект авторы пытались объяснить активацией реагирующих молекул под действием катионного окружения. В других исследованиях роль катионного состава расплава игнорировали. Например, авторы работ^{26, 35, 36} при изучении электровосстановления кислородсодержащих анионов предположили, что независимо от катионного состава электролита в катодной реакции участвуют непосредственно анионы. При этом особенности катодных процессов восстановления анионов в присутствии катионов объясняли различными факторами, исключающими кислотно-основное взаимодействие.

Некоторые модельные представления, использовавшиеся при изучении водных растворов, были применены к ионным расплавам. Рассматривая возможность непосредственного разряда нитрат-иона в водных растворах, автор работы¹⁰⁵ использовал представление о «катионных мостиках». Такое представление позволяет объяснить влияние на катодный процесс катионов раствора. Изучив кинетику разряда анионов вблизи потенциала нулевого заряда электрода, он объяснил влияние катионов на скорость разряда уменьшением отрицательного значения потенциала восстановления нитрат-иона с ростом концентрации и заряда катионов. Возможность непосредственного разряда нитрат-иона отмечена также в работе¹⁰⁶. Кварацхелия³⁹ исследовал влияние природы катионов на смещение катодных волн восстановления NO_3^- в водных растворах электролитов. По его мнению, одной из причин влияния добавок солей поливалентных катионов на смещение катодной волны в область положительных потенциалов является образование катион-анионных пар, в которых одна из связей $\text{N}-\text{O}$ ослаблена под действием катионного окружения.

При изучении электродных процессов в расплавах индивидуальных нитратов с различным катионным составом авторы статей^{40–42} пришли к выводу о том, что активность нитрат-иона определяется его окружением и поэтому зависит от кислотно-основных свойств расплавленной среды. Различное положение волны электровосстановления NO_3^- объяснено неодинаковой плотностью заряда катиона, силовое поле которого оказывает влияние как на анионы NO_3^- , так и на образующиеся в катодном процессе ионы O^{2-} . Предпринимались попытки найти эмпирическую зависимость влияния катионного состава нитратсодержащего расплава на реакционную способность его компонентов. Так, Флетчер с соавт.¹⁰⁷ указал на обратную зависимость изобарного потенциала активации процесса электровосстановления NO_3^- от радиуса катиона растворителя.

При изучении процессов самодиффузии и переноса заряда в карбонат- и нитратсодержащих расплавах предположено существование в расплаве металлокомплексов MCO_3^- , MNO_3^- и M_2NO_3^+ (наиболее вероятного для катиона лития) и отмечена возможность протекания в расплавленной среде элементарных химических реакций¹⁰⁸



Представляют интерес работы Шамс Эль Дина с соавт.^{109, 110}, в которых дана сравнительная оценка кислот-

ности катионов щелочных и щелочноземельных металлов. В соответствии с данными этих работ кислотная сила меняется в ряду катионов $\text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+, \text{K}^+$.

Одними из первых теоретических исследований влияния среды на элементарный акт химической реакции в конденсированной фазе можно считать работы^{98, 111–113}. Были рассмотрены некоторые классы химических и электрохимических процессов и рассчитаны кинетические параметры элементарного акта переноса заряда, на механизм которого макроскопическая среда оказывает динамическое влияние. По мнению авторов, динамическое влияние определяется флуктуациями или изменениями в ионной атмосфере, окружающей реагирующие частицы. При этом считается, что химические реакции протекают в полярной жидкости и сопровождаются существенным перераспределением плотности зарядов в реагирующих частицах.¹¹⁰ Отмечено,¹¹¹ что при взаимодействии в ионных расплавах превалируют эффекты, связанные с ближним порядком.

Доказательства влияния катионного состава среды на механизм электрохимических реакций в нитратсодержащих расплавах получены в исследованиях^{47–49}. Авторы предложили свою схему механизма образования ЭАЧ в таких расплавах (см. раздел II). Однако из-за спорной предпосылки об одинаковой природе межчастичных взаимодействий в двойном электрическом слое и в объеме расплава многие положения этой схемы, на наш взгляд, являются дискуссионными. Влияние катионов на механизмы электрохимических реакций установлено также для титан-^{66, 69, 70} и борсодержащих^{84–86, 97} галогенидных расплавов. К сожалению, авторы лишь констатировали полученные результаты, никаких выводов и обобщений сделано не было.

Результаты экспериментальных работ^{28–30, 44, 45}, посвященных изучению кинетики электродных процессов с сопряженными кислотно-основными реакциями в оксихлоридных расплавленных солях, свидетельствуют о влиянии катионного состава расплава на скорость и механизм протекающих в нем реакций. В основе этих работ лежит идея, согласно которой электрохимическая активность кислородсодержащих анионов обусловлена специфическим для расплавленных солей катион-анионным механизмом образования ЭАЧ (см. раздел II). Этот механизм можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие, в котором определяющая роль отводится кислотным свойствам катионов. Реакция образования ЭАЧ и их взаимодействие в приэлектродном слое протекают с ограниченной скоростью, так как эти процессы связаны с полной перестройкой структуры реагирующих частиц.

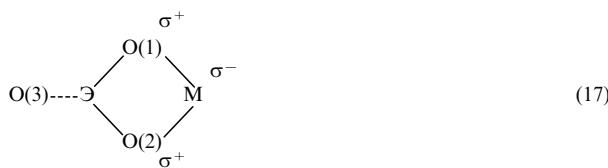
Предположение о катион-анионном взаимодействии в расплавленном электролите получило подтверждение при изучении кинетики электровосстановления кислородсодержащих анионов в хлоридных и оксидных расплавах. Детальные исследования электровосстановления WO_4^{2-} на фоне эквимолярного расплава $\text{KCl}-\text{NaCl}$ (см.⁴) и расплава вольфрамата натрия¹¹⁴ показали, что вольфрамат-ион не является электрохимически активной частицей, но может образовывать последние. Вследствие катион-анионного взаимодействия при достаточном избытке сильнополяризующих катионов происходит внешнесферная катионизация аниона WO_4^{2-} , в результате которой появляются симметрично катионизированные частицы. Таким образом, процессу электровосстановления кислородсодержащих анионов на фоне расплавленных хлоридов предшествует медленная кислотно-основная реакция, являющаяся лимитирующей стадией электродного процесса. При этом ЭАЧ образуются в результате взаимодействия кислородсодержащего аниона с расплавленным электролитом по механизму катион-анионного взаимодействия, определяемого кислотно-основными свойствами среды.

VI. Теоретическое и экспериментальное изучение катион-анионных взаимодействий в нитрат- и карбонатсодержащих расплавах

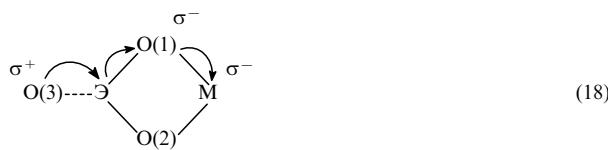
Результаты рассмотренных выше экспериментальных исследований^{28–30, 39–42, 44–49, 108–110} указывают на зависимость процесса восстановления кислородсодержащих анионов от катионного состава расплава. Поэтому необходимо, во-первых, оценить принципиальную возможность образования катионизированных анионов (металлокомплексов) и, во-вторых, изучить влияние катионов на восстановительную способность анионов. Применительно к нитрат- и карбонатсодержащим расплавам процесс катион-анионного взаимодействия был представлен схемами (7) и (8).

Для оценочных квантово-химических расчетов в качестве модельных соединений были выбраны анион CO_3^{2-} , молекула CO_2 и их металлокомплексы (вплоть до пятикоординационных) с катионами лития. Предварительная энергетическая оценка путей катион-анионного взаимодействия для карбонатсодержащего расплава по результатам полуэмпирического расчета показала^{115, 116} возможность образования широкого спектра металлокомплексов аниона CO_3^{2-} с катионами лития, а также влияние природы катиона на повышение восстановительной способности продуктов катион-анионного взаимодействия.

При анализе энергетических профилей потенциальных поверхностей взаимодействия анионов NO_3^- и CO_3^{2-} с Li^+ или Be^{2+} установлено преимущественное взаимодействие катионов по биссектрисе любого из валентных углов аниона при наличии локальных минимумов энергии в монодентатном положении катиона относительно аниона.^{117, 118} При довольно сильном взаимодействии катионов с анионами (более эффективном в случае катиона Be^{2+}) обнаружено заметное различие в характере ослабления внутрианионных связей N–O и C–O под влиянием катиона. Как показал расчет, в условиях бидентатного взаимодействия аниона с катионом происходит миграция электронной плотности с $2s$ -, $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталей атомов O(1) и O(2) на соответствующие орбитали катиона с образованием σ -связей. В результате на атомы кислорода переносится эффективный положительный заряд σ^+ .



Это, в свою очередь, способствует проявлению электронодонорного эффекта $2p_2$ -орбиталей атома O(3)



с образованием π -связей.

В комплексах нитрат-иона перераспределение электронной плотности под влиянием катионов по π -связям происходит в пределах аниона NO_3^- и вызывает упрочнение связи N–O. В карбонат-ионе и соответствующих металлокомплексах, напротив, приоритет имеет σ -механизм перераспределения электронной плотности, что приводит к значительному ослаблению связей C–O. Таким образом, роль катионов металла заключается в поляризации аниона в целом по механизму σ , π -взаимодействия с превалированием одного из типов взаимодействия в изоэлектронных ионах NO_3^- и CO_3^{2-} (см.^{119, 120}). Результаты полуэмпирического и неэмпи-

рического расчетов качественно совпали, что позволило в дальнейшем использовать менее трудоемкие полуэмпирические расчеты.

При последовательном наращивании числа катионов первой сольватной оболочки в анионе CO_3^{2-} с ростом к.ч. связи C–O ослабевали. При к.ч., равном двум, происходил разрыв одной из связей C–O. Для аниона NO_3^- , напротив, наблюдается тенденция к упрочнению связей N–O. Этот вывод подтвердили данные по изучению переноса заряда, миграции электронной плотности внутри анионов для всего набора к.ч. и результаты спектроскопических исследований.¹²¹

Анализ энергий гранично расположенных молекулярных орбиталей показал преимущественную способность к восстановлению аниона NO_3^- по сравнению с CO_3^{2-} . При катионизации в целом происходит уменьшение энергетического зазора между высшей заполненной и низшей вакантной молекулярными орбиталами в этих анионах, что свидетельствует о положительном влиянии катион-анионного взаимодействия на повышение восстановительной способности анионов.^{122, 123} Сравнение активационных барьеров восстановления для NO_3^- и CO_3^{2-} и их металлокомплексов также показывает рост восстановительной способности анионов в результате катион-анионного взаимодействия. Такое взаимодействие приводит к уменьшению значений активационных барьеров восстановления для всего ряда комплексов.¹²³

Одним из важнейших факторов, влияющих на характер процессов восстановления в расплавах, является электрическое поле. По результатам квантово-химических расчетов оценено влияние электрического поля на кислотно-основное взаимодействие и элементарный акт переноса заряда. Электрическое однородное поле моделировали системой разноименных зарядов, расположенных симметрично на большом расстоянии от молекулы. Расчеты проводили в соответствии со специально разработанной программой.¹²⁴ Показано,¹²⁵ что поле, усиливая специфичность катион-анионного взаимодействия (преимущественно σ -тип в карбонат-ионе и π -тип — в нитрат-ионе), существенно влияет на восстановительную способность продуктов этого взаимодействия, а именно, — снижает активационный барьер.

В работе¹²⁶ приведены результаты экспериментальной проверки механизма кислотно-основного взаимодействия путем определения ряда электрохимических параметров электродного процесса, наиболее тонко реагирующего на изменение кислотности расплавленной среды. Модельная схема (8) определила выбор исходной системы для изучения катион-анионного взаимодействия на фоне расплавов. Изучение процесса электровосстановления аниона NO_3^- на фоне эвтектики K, Na, Cs/Cl ($T = 793$ K) показало, что она, равно как и эвтектика K, Na, Rb/Cl, обладает слабовыраженными кислотными свойствами по отношению к аниону NO_3^- и пригодна для изучения взаимодействия анионов NO_3^- с сильнополяризующими катионами. Введение в нитратсодержащий хлоридный расплав катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ в интервале концентраций, не превышающем соответственно двух-, четырех- и стократного избытка относительно концентрации аниона NO_3^- , приводило^{127–129} к смещению волн электровосстановления в область отрицательных потенциалов. Дальнейшее повышение концентрации вводимых катионов приводило к смещению потенциала разряда в область положительных потенциалов. Анализ хроновольтамперограмм восстановления аниона NO_3^- в присутствии, например, сильнополяризующего катиона Ca^{2+} однозначно указывал на каталитическую природу волн восстановления нитрат-иона при избытке Ca^{2+} . Показано,^{127, 129} что избыток таких катионов расходуется не только на образование качественно новых электроактивных частиц-металлокомплексов, но и приводит к регенерации деполяризатора в соответствии с экспериментальной схемой (11).

Координационное число катионов Ca^{2+} , определенное при их значительном избытке, было равно двум; в случае избытка катионов магния — к.ч. было равно трем. Результаты расчета гетерогенных констант скорости переноса заряда и регенерации исходных ЭАЧ свидетельствуют о том, что введение катионов в расплав катализирует процесс в целом,^{127,130} а образование ЭАЧ при электровосстановлении аниона NO_3^- в присутствии катионов Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} происходит по механизму катион-анионного взаимодействия в соответствии со схемой (8).

Результаты экспериментального исследования катион-анионного взаимодействия CO_3^{2-} с сильнополяризующими катионами^{131–133} показывают, что оно может быть описано схемой (7).

В экспериментальных исследованиях подтвержден ряд закономерностей, полученных на основе квантовохимических расчетов.¹³⁴ Так, рост констант скорости переноса заряда и регенерации исходных ЭАЧ по мере увеличения удельного заряда и концентрации катионов в расплаве соответствовал уменьшению активационного барьера восстановления ЭАЧ. Смещение более чем на 0,6 В потенциала восстановления при замене катионов Na^+ катионами Mg^{2+} коррелировало с расчетными изменениями энергий связи $\text{N}-\text{O}$ в металлокомплексах нитрат-иона. Отсутствие электрохимической активности CO_3^{2-} при наличии слабополяризующих катионов в расплаве коррелирует с большими значениями активационных барьеров процессов двух- и четырехэлектронного восстановления. Экспериментально обнаруженное восстановление CO_3^{2-} в одной и той же области потенциалов в присутствии катионов различной поляризующей силы коррелирует с расчетными данными, согласно которым для CO_3^{2-} характерна тенденция к диссоциации. Сходные результаты получены и в работах^{51,135}, посвященных изучению электровосстановления CO_3^{2-} в вольфраматных расплавах различного катионного состава.

Данные теоретического и экспериментального изучения механизма катион-анионного взаимодействия в карбонат- и нитратсодержащих расплавах обобщены в работе¹³⁶. Принято, что этот механизм включает процессы образования катионизированных анионов (металлокомплексы) $[\text{M}_n\text{NO}_3]^{(nn-1)+}$ и диссоциации CO_3^{2-} под влиянием катионного окружения. Однако в рамках такого механизма, реализуемого в разбавленных расплавах, не учитывалось влияние поверхности электрода и электрического поля как на характер катион-анионного взаимодействия, так и на элементарный акт переноса заряда.

Значения измеряемых характеристик процесса электровосстановления зависят от совокупности различных факторов. Адсорбционные свойства поверхности электрода (наряду с температурным режимом и электрическим полем) оказывают сильное влияние на характер электровосстановления в расплавах. Учитывая, что поверхность твердого электрода имеет дискретную структуру, а также различия в строении границы раздела расплав–электрод (при потенциале нулевого заряда), обусловленные индивидуальными особенностями поверхностей электрода и расплава, необходимо учитывать взаимодействие атомов поверхности с адсорбированными частицами расплава. Последнее в соответствии с общефизическими представлениями приводит к изменению электронных свойств поверхности раздела. Предварительная оценка (квантово-химический расчет) влияния электрического поля на реакционную способность продуктов катион-анионного взаимодействия¹²⁵ соответствует реальным процессам электровосстановления в расплавах. Такие процессы протекают на межфазной границе электрод–расплав, где имеется определенный градиент потенциала. На процессы катион-анионного взаимодействия и электровосстановления влияют не только адсорбционные эффекты, но и электрическое поле (внешнее и двойного слоя). Поэтому необходимы более детальные исследования воздействия

поля на процесс электровосстановления (на энергетические параметры продуктов реакции катион-анионного взаимодействия и их реакционную способность).

Таким образом, при рассмотрении механизма формирования ЭАЧ и процессов электровосстановления в нитрат- и карбонатсодержащих расплавах необходимо учитывать три основные фактора: кислотно-основные свойства расплава, свойства поверхности электрода и влияние электрического поля.

VII. Многоэлектронные процессы электровосстановления оксоанионов тугоплавких металлов и неметаллов в ионных расплавах

Многоэлектронные электрохимические реакции разряда–ионизации могут протекать с одновременным переносом заряда или через ряд последовательных стадий, в каждой из которых осуществляется перенос одного или нескольких электронов. По мнению авторов работ^{137–139}, составить представление о механизме таких реакций можно, если экспериментально определить кажущиеся коэффициенты переноса или стехиометрические коэффициенты элементарных стадий. Однако вследствие многообразия состояний ионов в электролитах и структур катодных осадков вряд ли будет установлен единный (универсальный) механизм электровыделения многовалентных металлов и неметаллов.^{140,141} Меняя, например, температуру и электролиты, можно управлять реакционной способностью, растворимостью и электрохимическими свойствами исходных и промежуточных форм.

Существует несколько точек зрения на механизм электровыделения тугоплавких многовалентных металлов из ионных расплавов. Согласно одной из них (см.¹⁴¹) в результате электрохимических реакций тугоплавкие металлы выделяются на катоде в виде твердых кислородсодержащих соединений (оксидов и бронз). Другая точка зрения высказана в работе¹⁴². Авторы считают, что рассматриваемые отложения не что иное как продукт электрохимически инициированной полимеризации ионов тугоплавких металлов. Пока трудно говорить о предпочтительном участии тех или иных частиц в процессе восстановления. Но бесспорно, что, получив первые электроны, исходные многозарядные частицы становятся активными, и возможно инициирование полимеризации частиц. Здесь складывается картина, подобная наблюдавшейся в водных растворах.¹⁴¹ Роль стабилизатора восстановленного состояния, которую в водном растворе играет водород, в расплавах и неводных растворах, по мнению авторов, выполняет щелочной металл. Однако предложенный механизм вызывает сомнение, в особенности в том случае, когда на катоде не образуются твердые кислородсодержащие соединения.

В некоторых публикациях (см., например,^{143,144}) высказано предположение, согласно которому разряд и ионизация многовалентных металлов в водных растворах протекают через стадии образования ионов промежуточной валентности — интермедиатов, — кинетическая и термодинамическая активность которых зависит от природы металла и электролита. Причем многие из образующихся в объеме приэлектродного слоя интермедиатов характеризуются высокой реакционной способностью, они взаимодействуют между собой (реакции диспропорционирования) и с компонентами раствора (окислительно-восстановительные реакции). Как следствие, время жизни таких ионов мало. Данные представления применительно к ионным расплавам являются дискуссионными.

В обзоре¹⁴⁵ проанализированы работы, посвященные исследованию электрохимического поведения ниобия в хлоридных, оксохлоридных, хлоридно-фторидных, оксохлорид-фторидных, хлоридных и оксофторидных расплавах. Автором сделано заключение, что вероятен как многостадийный

(практически по всем возможным схемам для пятивалентного металла, включая промежуточное образование кластеров и интермедиатов), так и одностадийный разряд ниобийсодержащих ионов. Считается, что в хлоридно-фторидных электролитах ниобий восстанавливается в две или три стадии. Число стадий процесса восстановления ниobia в оксохлорид-фторидных расплавах зависит от отношения O : Nb (при O : Nb ≤ 1 наблюдается одностадийный процесс).

В работах^{146–151} отмечено многообразие существующих в расплавах на основе NaCl–KCl оксифторидных и фторидных комплексов ниobia, а также разнообразие механизмов их электровосстановления. К настоящему времени в химии и электрохимии ниobia в солевых расплавах остается много неясного.¹⁴⁵ Общей проблемой, как и при исследовании других металлов, является выявление корреляций данных физико-химических и спектроскопических исследований с результатами электрохимических измерений, полученных методами линейной вольтамперометрии, хронопотенциометрии и другими родственными методами. Кроме того, в процессе разряда разнолигандных комплексов и освобождения их анионной оболочки в прикатодном слое возможно образование частиц иного состава по сравнению с составом частиц в объеме расплава.

Закономерности электрохимического поведения ниobia и тантала в рассмотренных расплавах схожи.¹⁴⁷

В обзорных работах^{152, 153} отмечено множество различных взглядов на механизм электровосстановления циркония во фторидных, хлоридных, фторидно-хлоридных и оксифторидных расплавах. Одни исследователи считают, что разряду ZrF_6^{2-} до металла предшествуют промежуточные стадии различной природы (образование сложных фторидов $nMF \cdot ZrF_2$, малорастворимых комплексных солей $MZrF_4$ и пр.). Другие исследователи придерживаются мнения, что восстановление ZrF_6^{2-} — процесс много- (в две и даже в три стадии) или одностадийный. Существующие разногласия можно объяснить различными условиями экспериментов и методиками интерпретации их результатов.^{154, 155} В настоящее время считается,^{155, 156} что электровосстановление циркония в хлоридно-фторидном расплаве в зависимости от концентрации иона F^- протекает либо по схеме автоингибиции, либо с четырехэлектронным обратимым одностадийным переносом.

Особый интерес представляют теоретические работы по изучению стадийности процессов переноса заряда. Для неадиабатических реакций разряд поливалентных ионов обычно представляют последовательностью одноэлектронных стадий переноса заряда с сопутствующими межвалентными взаимодействиями, которые также рассматривают как одноэлектронные.^{157, 158} Однако в ряде работ, в которых рассмотрены особенности электровосстановления указанных элементов, не обнаружено стадийности разряда соответствующих оксо-, оксогалогенид- и галогенидных комплексов. При исследовании адиабатических электрохимических реакций переноса электрона установлено,^{157, 158} что при определенном соотношении между энергией реорганизации среды, сопровождающей перенос электрона, и энергией кулоновского взаимодействия валентных электронов на реагенте последовательный одноэлектронный процесс разряда может меняться на многоэлектронный. При этом элементарный акт переноса заряда можно уподобить непрерывному потоку электронов, который нельзя разделить на отдельные стадии.

Обнаружить стадийность многоэлектронных процессов методами электрохимического анализа до сих пор не удалось. Для этой цели предложено^{57, 79, 101, 104} использовать квантово-химические методы. По специально разработанной методике проведено сравнение активационных барьеров процессов много- и одностадийного электровосстановления ЭАЧ оптимального состава и формы в карбонат-, нитрат-, бор- и титансодержащих расплавах.^{57, 104} Для борсодержа-

щих расплавов установлено,^{57, 101} что активационные барьеры двухстадийного восстановления анионов BF_4^- и молекул BF_3 меньше, чем одностадийного. В случае борсодержащих металлокомплексов эта закономерность нарушается. Для фторидных титансодержащих расплавов^{57, 79} сделано заключение о преимуществе одностадийного восстановления по сравнению с многостадийным.

Таким образом, универсальный механизм электровосстановления многовалентных металлов и неметаллов к настоящему времени не установлен. Многообразие состояний ионов таких металлов в электролитах, строения катодных осадков и условий (температура и природа электролита) проведения процесса может способствовать реализации того или иного механизма электровосстановления. Неопределенность и многообразие механизмов электровосстановления ЭАЧ могут быть также обусловлены отличиями составов исследуемых расплавов (различные анионный и катионный составы, примеси) и особенностями методик эксперимента (например, при использовании вольтамперометрии — разными скоростями поляризации электрода, чистотой реагентов, материалами электродов и атмосферой). Отметим также возможное «маскирование» кажущейся стадийности явлением автоингибиции. Поэтому в каждом конкретном случае одностадийного электровосстановления следует говорить об узком, практически неразрешимом существующими методами интервале потенциалов.

Процессы электроизделия тугоплавких металлов и неметаллов из ионных расплавов лежат в основе нового перспективного метода получения карбидов, боридов и силицидов металлов IV–VIA групп — высокотемпературного электрохимического синтеза.^{3, 159} Следует отметить, что до сих пор нет единого мнения о механизме образования ЭАЧ с участием этих соединений. В настоящем разделе проводится обобщение результатов экспериментальных исследований механизмов образования и строения ЭАЧ тугоплавких металлов.

1. Анионы MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} на фоне хлоридных расплавов в присутствии сильнополяризующих катионов

Систематические исследования электрохимического поведения молибдат- и вольфрамат-ионов в оксогалогенидных электролитах проводили разные группы исследователей. Свердловской школой электрохимиков изучено электроосаждение из расплавов на основе хлоридов щелочноземельных металлов. Установлено,¹⁶⁰ что в расплавах $CaCl_2$ – CaO при анодном растворении молибдена образуются ионы MoO_4^{2-} , а в случае добавок MoO_3 более вероятно образование ионов $Mo_2O_7^{2-}$. В зависимости от температуры расплава на катоде выделяется либо оксид молибдена Mo_2O_3 , либо металлический молибден.¹⁶¹ Выделение молибдена происходит из электролитов с кислотными свойствами, обусловленными присутствием катионов кальция.^{160–162}

Киевской школой электрохимиков^{163, 164} показано, что анионы $\mathcal{E}O_4^{2-}$ ($\mathcal{E} = Mo, W$) на фоне эквимольного расплава KCl – $NaCl$ (973–1073 K) не проявляют электрохимическую активность до потенциалов разложения фонового электролита. Равновесный потенциал молибдена (вольфрама) в этих системах не реализуется, так как имеет место заметная коррозия металла. В работах^{165, 166} установлен кислотный характер катионов щелочных и щелочноземельных металлов (Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}). При введении катионов с большой поляризующей силой (Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+}) в расплавы, содержащие анионы $\mathcal{E}O_4^{2-}$, наблюдается волна восстановления при потенциалах, положительнее потенциала разложения фона.^{167, 168} Подкисление расплава приводит к значительному увеличению волны восстановления молибдат(вольфрамат)-ионов, ее смещению в положительную область потенциалов. В случае подкисления расплава малыми концентрациями катионов Ca^{2+} наблюдается одна

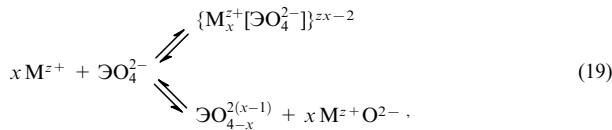
волна, при $[Ca^{2+}] \approx (4-5) [WO_4^{2-}]$ — две волны: первая волна достигает максимума, а в области более отрицательных потенциалов появляется вторая волна. При подкислении катионами Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} волны восстановления WO_4^{2-} сохраняют кинетическую природу. Об этом свидетельствуют отсутствие пропорциональной зависимости предельного тока от концентрации катиона, а также значение энергии активации предельного тока (88.2 кДж·моль⁻¹ при $[Ca^{2+}] \rightarrow 0$). По мере подкисления расплава поверхностная кинетическая константа увеличивается на порядок и достигает значений, соизмеримых с диффузионной константой, при этом энергия активации предельного тока уменьшается до 12.4 кДж·моль⁻¹ (см.¹⁶⁹).

В случае введения катионов Mg^{2+} до 3.5–4.0-кратного избытка по отношению к EO_4^{2-} наблюдается^{170, 171} пропорциональная зависимость предельного тока волны восстановления от концентрации этих катионов. Максимальный предельный ток достигается при $[Mg^{2+}] \approx 4 [EO_4^{2-}]$. В этих условиях константы скорости массопереноса ($(1.5-2.0) \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$) соизмерима с диффузионной константой, что свидетельствует о диффузионной природе стационарных волн.

При введении катиона Al^{3+} также наблюдалась пропорциональная зависимость предельного тока от концентрации этого катиона. При $[\text{AlCl}_3] > 0.5 \text{ [ЭО}^4\text{]}$ происходило сильное выделение газов (хлор, оксохлориды) и уменьшение значений предельного тока.

На фоне хлоридного расплава электровосстановление анионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} до металлов в присутствии различных катионов (Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) протекает при разных потенциалах. При переходе от Li^+ к Al^{3+} значения потенциалов восстановления смещаются в положительную область более чем на 1 В. Предельный ток электровосстановления MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} достигается не при эквивалентной концентрации катионов. Смещение потенциалов полуволны восстановления ($E_{1/2}$) при десятикратном увеличении концентрации катионов составляет 0.2–0.4 В. Столь большие величины смещения $E_{1/2}$ при изменении концентрации и поляризующей силы катиона обусловлены различным составом электрохимически активных частиц благодаря изменениям кислотно-основных свойств расплава. По мнению авторов статей^{170, 171}, это показывает, что, во-первых, в зависимости от кислотной силы и концентрации катиона меняется стехиометрия кислотно-основной реакции и она не может быть описана реакцией диссоциации аниона; во-вторых, она не может быть описана реакцией, в результате которой металл полностью лишается ионов кислорода.

Механизм образования ЭАЧ в расплавах различного катионного состава можно представить следующей схемой:



где $\mathcal{E} = \text{Mo, W}$; $M^{z+} = \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$.

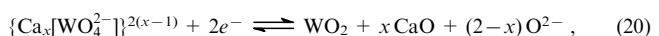
Направление, вдоль которого будет смещаться равновесие (19), определяется поляризующей силой и концентрацией катиона, а также прочностью аниона. В любом случае катион-анионное взаимодействие протекает через стадию образования металлокомплексов.

При подкислении расплава, содержащего MoO_4^{2-} или WO_4^{2-} , катионами Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} происходит внешнесферная катионизация анионов с образованием металлокомплексов $\{\text{M}^{2+}[\text{EO}_4^{2-}]\}_{x-2}$. При подкислении этих же расплавов катионом Al^{3+} анионы разрушаются с образованием частиц $\text{EO}_{4-x}^{2(x-1)}$.

Изучению внешнесферной катионизации аниона WO_4^{4-} катионом Ca^{2+} методом эмиссионной ИК-спектроскопии посвящена работа¹⁷². Показано, что при $[\text{Ca}^{2+}] > [\text{WO}_4^{4-}]$

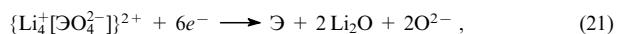
происходит симметричная катионизация с образованием частиц $\{\text{Ca}_4^{2+}[\text{WO}_4^{2-}]_6\}^{6+}$.

Авторами статьи^{170, 171} также обнаружено повышение электроноакцепторных свойств молибдат- и вольфрамат-ионов с усилением степени их катионизации и повышением кислотной силы катиона. Это указывает на возможность реализации многоэлектронных процессов. По-видимому, особенности многоэлектронных процессов обусловлены спецификой строения катионизированных ЭАЧ. Так, в случае катионов Ca^{2+} и Li^+ в электродном процессе переносятся два электрона

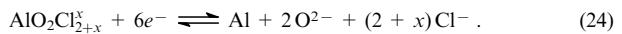


где $1 \leq x \leq 2$.

При $x = 4$ в присутствии в расплаве Mg^{2+} , Al^{3+} осуществляется перенос шести электронов в практически неразрешимом интервале потенциалов. Многоэлектронные электрохимические процессы описывают следующими брутто-реакциями:



В случае подкисления катионами Al^{3+}

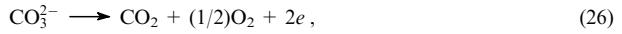


2. Анионы CO_3^{2-} на фоне хлоридных и карбонатных расплавов

Первое упоминание о выделении углерода на катоде при электролизе расплавленных карбонатов можно найти в работе¹⁷³. Авторами были получены осадки углерода из расплава $\text{BaCl}_2 - \text{BaCO}_3$ при 853 К. Систематические исследования электролиза и электродных процессов с участием карбонатов также проведены электрохимиками киевской и свердловской школ. Делимарским с соавт.²² установлено, что единственным катодным продуктом при электролизе эквимолярной смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ при 853–873 К является порошкообразный графит (выход по току ~100%); анодные продукты — углекислый газ и кислород (соотношение 2 : 1). Катодный процесс, по мнению авторов работ^{174, 175}, включает реакцию



и реакцию (9), а анодный процесс — реакции



Соотношение параллельных реакций (26) и (27) определяется плотностью тока. Отмечено, что при электролизе чистого K_2CO_3 углерод не выделяется. Если насытить этот расплав CO_2 (под давлением), то на катоде выделяется углерод. В работах ^{176, 177} сделан вывод, что для выделения углерода из расплавленных хлоридов необходима соответствующая концентрация CO_2 , которую можно достичь добавлением термически нестабильных карбонатов или насыщением расплава газообразной углекислотой.

В работах Трунова и Степанова^{178, 179} показана обратимость платинового электрода, омываемого смесью углекислого газа и кислорода, по отношению к карбонатному расплаву. По мнению авторов, на электроде устанавливается равновесие (между карбонат-ионами и молекулами CO_2 и O_2). Смирновым с соавт.¹⁸⁰ изучена поляризация платиновых и никелевых электродов в расплаве карбонатов щелочных металлов. Показано, что в зависимости от плотности тока протекают различные электродные реакции, приводящие к образованию карбидов, выделению свободного углерода,

оксида углерода(II) и разряду катионов щелочных металлов. Поляризация зависит от концентрации карбонатных ионов и связана с их диффузией из объема к поверхности расплава. Механизмы анодных процессов в хлоридно-карбонатных расплавах в различных атмосферах (He, CO, CO₂ или смеси 2 CO₂ + O₂) подробно исследованы в работе¹⁸¹.

Бартлетт и Джонсон^{27, 182} рассчитали напряжения разложения карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов и рассмотрели все возможные варианты восстановления карбонат-ионов. На основании расчетов сделаны выводы, что для K₂CO₃ при всех температурах энергетически выгоднее осаждение щелочного металла, для Na₂CO₃ до 1143 К возможно выделение углерода, выше 1143 К — натрия. Карбонаты лития, кальция, магния, бария восстанавливаются до углерода.

В работах^{183–187} отмечено образование новых частиц при растворении диоксида углерода в расплавленной эвтектике Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃. Образование дикарбонат ионов подтверждено результатами потенциометрического титрования, структурного исследования расплава и значением свободной энергии ($\Delta H = -142 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) реакции между CO₂ и CO₃²⁻ с образованием C₂O₅²⁻(см.¹⁸³). Указано на возможность существования частиц CO₄²⁻ (см.^{184, 185}), C₂O₆²⁻ (см.¹⁸⁴), C₂O₄²⁻ (см.¹⁸⁶) и CO₂²⁻ (см.¹⁸⁷).

На фоне расплава K, Na, Rb/Cl карбонат-ион не проявляет электрохимическую активность.¹⁸⁸ Повышение температуры до 700°C также не способствует электровосстановлению CO₃²⁻. Введение LiCl в 500-кратном избытке по отношению к CO₃²⁻ не приводит к появлению волн на вольтамперограммах. С увеличением концентрации Li⁺ в области потенциалов 0.7–0.9 В наблюдается небольшая растянутая по оси потенциалов волна электровосстановления CO₃²⁻. Катион Ca²⁺ оказывает более сильное, чем Li⁺, воздействие на электровосстановление CO₃²⁻. Заметная волна наблюдается уже при 200-кратном избытке Ca²⁺. Волны в присутствии Ca²⁺ также растянуты по оси потенциалов. Явной зависимости высоты волн от концентрации катиона не найдено. Наиболее ярко выражено влияние катиона Mg²⁺. Четкая волна появляется уже при 4-кратном избытке Mg²⁺. Дальнейшее увеличение концентрации Mg²⁺ приводит к росту высоты волны, а при 100-кратном избытке Mg²⁺ она достигает максимального значения. Вакуумирование системы при достижении максимума высоты волны приводит к уменьшению последней. Добавление Mg²⁺ после вакуумирования вновь приводит к росту волны.

Следует отметить, что электровосстановление CO₃²⁻ на фоне расплавленных хлоридов независимо от поляризующей силы катиона протекает в одной и той же области потенциалов. Значит в электродном процессе в расплавах различного катионного состава участвует одна и та же частица, а именно CO₂. Электровосстановление CO₃²⁻ под действием сильнополяризующих катионов происходит при температурах, значительно ниже температуры термического разложения соответствующего карбоната. Следовательно, образование CO₂ — не результат термического разложения, а следствие поляризующего действия катионов.

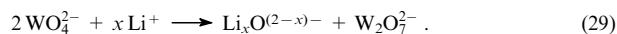
3. Анионы MoO₄²⁻, WO₄²⁻ и CO₃²⁻ на фоне оксидных расплавов в присутствии сильнополяризующих катионов

Известно,^{189–192} что поливольфраматные и полимолибдатные расплавы Na₂ЭO₄–ЭO₃ (Э = Mo, W) можно рассматривать как расплавы эвтектической смеси Na₂ЭO₄–Na₂Э₂O₇, в которых находятся ионы Na⁺, ЭO₄²⁻, Э₂O₇²⁻. Соотношение между концентрациями ионов ЭO₄²⁻ и Э₂O₇²⁻ определяется равновесием



Авторы допускали, что введение в расплав вольфрамата натрия Li₂WO₄ или ZnWO₄, так же как и WO₃, приводит к

усложнению строения вольфрам-кислородных группировок, например вследствие реакции



Однако если применять эту концепцию к расплавленным смесям M^IЭO₄–M^{II}ЭO₄ (M^I = Li, Na, K; M^{II} = Ca, Zn, Ba, Sr, Mg, Al), то возникают некоторые противоречия. Во-первых, если бы при введении в расплав вольфрамата натрия вольфраматов сильнополяризующих катионов, например CaWO₄, имело место равновесие (28), то оно протекало бы в расплавах с избытком катиона Ca²⁺ с образованием димерной формы вольфрамат-иона. Однако исследования электрохимического поведения системы CaCl₂–CaWO₄–CaO при высоких температурах¹⁵² и ИК-спектры расплава KCl–NaCl–Na₂WO₄–CaCl₂ (при [Ca²⁺] > [WO₄²⁻])¹⁴ свидетельствуют о сохранении тетраэдрической структуры вольфрамат-иона. Во-вторых, растворимость вольфраматов (молибдатов) сильнополяризующих катионов в вольфрамате (молибдате) натрия или калия с увеличением удельного заряда катиона уменьшается.¹⁹³ Этот факт может свидетельствовать об увеличении прочности взаимодействия M⁺–ЭO₄²⁻ с повышением удельного заряда, а в расплавленных смесях — об уменьшении концентрации ионов кислорода.

Мы считаем, что катионный состав вольфраматных и молибдатных смесей, как и оксохлоридных расплавов, должен существенно влиять на состав ЭАЧ и параметры электродного процесса. В работах^{194, 195} исследованы расплавы смесей Na₂WO₄–MЭO₄ (M = Li, Ca, Zn, Ba, Sr, Mg, Al; Э = Mo, W). Добавки вольфраматов и молибдатов сильнополяризующих катионов сдвигают потенциал кислородного электрода в область более положительных значений, т.е. уменьшают активность ионов O²⁻. С увеличением удельного заряда катиона в ряду Ba²⁺, Sr²⁺, Li⁺, Mg²⁺, Al³⁺ наблюдается более значительное смещение. В случае добавления вольфрамата (молибдата) алюминия и триоксида вольфрама (молибдена) концентрационные зависимости потенциала кислородного электрода практически совпадают. На этом основании можно предположить, что при содержании в расплаве сильнополяризующего катиона возможна кислотно-основная реакция молибдат(вольфрамат)-иона с катионом Al³⁺



В соответствии с реакциями (28) и (29) в расплавах одинаковой кислотности независимо от катионного состава параметры (потенциал, скорость) процессов электровыделения вольфрама и молибдена должны быть практически одинаковыми. Однако при увеличении удельного заряда катиона волны электровосстановления смещаются в положительную область потенциала. Так, при переходе от катиона Na⁺ к Al³⁺ смещения составляют ~1.0 В.

Этот факт нельзя объяснить, придерживаясь той точки зрения, что в расплаве вольфрамата натрия, содержащем молибдаты и вольфраматы сильнополяризующих катионов, ЭАЧ образуются по реакции (28). В расплавах одинаковой кислотности удельный заряд катионов оказывает существенное влияние на потенциал электровосстановления. Так, потенциалы электровосстановления вольфрамат-иона в присутствии катионов бария, магния, алюминия находятся в интервалах 1.8–1.9, 1.5–1.7, 1.0–1.2 В соответственно. Аналогичная ситуация наблюдается и для молибдат-иона.

О кислотно-основных (катион-анионных) взаимодействиях, протекающих в расплаве вольфрамата натрия при добавлении карбонат-иона, судят по изменениям ЭДС цепи с кислородными электродами.¹³⁵ При добавлении карбонатов потенциал кислородного электрода сдвигается в сторону отрицательных значений, что свидетельствует об увеличении активности ионов кислорода в расплаве. При добавлении карбоната лития потенциал кислородного электрода сме-

щается значительно сильнее, чем при добавлении карбоната натрия. Это обусловлено тем, что константа устойчивости карбоната натрия больше константы устойчивости карбоната лития.¹⁹⁶ На этом же основании расплав вольфрамата натрия, содержащий карбонат лития, имеет меньшее значение pCO_2 .

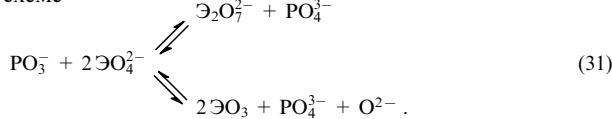
Электровосстановление карбонат-иона на фоне вольфрамата натрия удается выявить только при добавлении карбоната лития. Отсутствие прямой пропорциональной зависимости тока волны восстановления от концентрации карбоната лития, уменьшение диагностического критерия $j_p/V^{1/2}$ (j_p — плотность пикового тока, V — скорость развертки потенциала) с увеличением скорости поляризации указывает на кинетическую природу волн электровосстановления карбонат-иона. Электрохимически активная частица CO_2 образуется в результате катион-анионного взаимодействия сильно поляризующего катиона Li^+ с карбонат-ионом. Образование CO_2 можно описать приведенной выше схемой (см. уравнение (5)). При добавлении карбоната натрия значение pCO_2 значительно повышается, поэтому волна восстановления CO_2 на вольтамперных зависимостях не наблюдается.

4. Влияние анионов PO_3^{3-} на образование электрохимически активных частиц в присутствии анионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-}

При введении PO_3^{3-} в расплавы $KCl-NaCl-Na_2WO_4$ (Na_2MoO_4) на вольтамперограммах появляются две волны,^{197, 198} причем увеличение концентрации PO_3^{3-} в пределах $0.01 < [PO_3^{3-}]/[EO_3^{2-}] < 0.2$ приводит к росту тока второй волны, потенциалы и токи первой волны при этом не меняются. Зависимость роста тока второй волны от концентрации PO_3^{3-} прямопропорциональная. При потенциостатическом электролизе молибдат(вольфрамат)содержащих расплавов в указанных соотношениях концентраций молибдат(вольфрамат) и метафосфат-анионов на катоде выделяется тугоплавкий металл.

Наше предположение об участии димерных ионных форм молибдена и вольфрама в рассматриваемых электродных процессах основывается на следующих данных. В работе¹⁹⁹ показано, что введение метафосфата натрия в чисто вольфраматный расплав приводит к смещению потенциала вольфрамового электрода от -1.8 к -1.0 В. Именно при потенциале -1.0 В происходит разряд ионов $W_2O_7^{2-}$, существование которых доказано как электрохимическим,²⁰⁰ так и высокотемпературным рентгенографическим методами.²⁰¹

На основании результатов вольтамперных измерений^{197, 198} влияние PO_3^{3-} на процесс электровосстановления MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} можно интерпретировать следующим образом. Действие PO_3^{3-} сводится к образованию двух форм ЭАЧ по схеме



Образование дивольфрамат-ионов в расплаве вольфрамата натрия в присутствии анионов PO_3^{3-} отмечается также в работе²⁰².

5. Влияние нейтральных молекул MoO_3 , WO_3 и B_2O_3 на образование электрохимически активных частиц в присутствии анионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-}

Влияние триоксида вольфрама на электродные процессы в вольфраматных расплавах подробно изучено группой исследователей под руководством академика А.Н.Барабошкина.^{189, 191, 200} В настоящее время об ионном составе вольфраматных расплавов существуют противоречивые мнения.

Выше отмечалось, что расплавы системы $Na_2WO_4-WO_3$ можно рассматривать как расплавы эвтектической смеси $Na_2WO_4-Na_2W_2O_7$ и что они представляют собой в основном смесь ионов Na^+ , WO_4^{2-} , $W_2O_7^{2-}$.

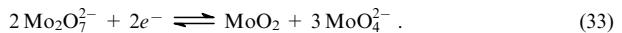
Разряд $W_2O_7^{2-}$ осуществляется легче, чем разряд вольфрамат-иона. Об этом свидетельствуют термодинамический расчет напряжений разложения соответствующих соединений^{203, 204} и экспериментальные данные.^{190, 191} Введение небольших количеств WO_3 приводит к резкому скачку потенциала выделения вольфрама и уменьшению напряжения разложения поливольфраматных расплавов.

Для выяснения влияния MoO_3 на электродные процессы в расплаве вольфрамата натрия и механизма образования ЭАЧ проведены потенциометрические и вольтамперометрические измерения (использовали ячейку с кислородными электродами).^{205, 206} Результаты измерений равновесных потенциалов кислородного электрода показали, что при добавлении в расплав вольфрамата натрия до 2–3 мол.% MoO_3 предлогарифмический коэффициент зависимости потенциала кислородного электрода от концентрации MoO_3 составляет 0.120 В. Значит, в данной области концентраций молибден присутствует преимущественно в виде ионов MoO_4^{2-} . Предлогарифмический коэффициент зависимости в области концентраций триоксида молибдена 7–20 мол.% составляет 0.112 В. Следовательно, в данной области концентраций молибден присутствует преимущественно в виде димолибдат-ионов $Mo_2O_7^{2-}$. Совпадение экспериментальных зависимостей с расчетными подтверждает правильность выбранной модели ионного состава расплава.

Измерение потенциала молибденового электрода в зависимости от концентрации MoO_3 показало существование двух равновесий.^{206, 207} В области концентраций MoO_3 до 4–5 мол.% металлический молибден находится в равновесии с расплавом, содержащим ионы $Mo_2O_7^{2-}$. Концентрационная зависимость равновесного потенциала хорошо описывается уравнением Нернста. Число электронов, приходящихся на одну электроактивную частицу, вычисленное по тангенсу угла наклона зависимости потенциала молибденового электрода от концентрации MoO_3 ($dE/dlg[MoO_3]$) равно 1.5. Этому значению отвечает равновесие



При больших концентрациях MoO_3 (> 5 мол.%) увеличивается активность $Mo_2O_7^{2-}$, и вольфраматно-молибдатный расплав находится в равновесии не с металлическим молибденом, а с диоксидом MoO_2



Число электронов, приходящееся на одну электроактивную частицу и также вычисленное по тангенсу угла наклона зависимости $dE/dlg[MoO_3]$, равно 1. Данному значению и соответствует равновесие (33).

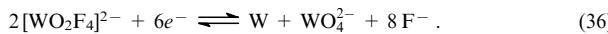
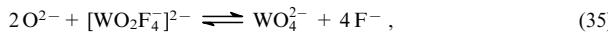
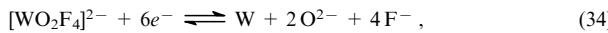
Образование димолибдат- и дивольфрамат-ионов в вольфраматно-молибдатных расплавах в присутствии B_2O_3 отмечено в работах^{208, 209}.

6. Влияние фторид- и фторалюминат-ионов на образование электрохимически активных частиц в присутствии CrO_3 , MoO_3 , WO_3 , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} в хлоридно-фторидных расплавах

Триоксиды вольфрама и молибдена можно стабилизировать в хлоридных расплавах, связывая их в более устойчивые оксофторидные комплексы. Такие комплексы описаны в литературе, их получают действием плавиковой кислоты на вольфраматы и молибдаты. Данные о существовании этих соединений в расплавленных средах нами найдены лишь в одной работе²¹⁰.

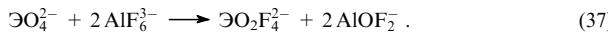
Для определения области составов оксогалогенидных расплавов, где вольфрам и молибден существуют в виде

устойчивых оксофторидных комплексов, исследованы расплавы $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{NaF}-\text{ЭO}_3$ ($\text{Э} = \text{Mo, W}$) с различными соотношениями концентраций $[\text{NaF}]/[\text{ЭO}_3]$.^{211, 212} По результатам этих исследований суммарный электродный процесс электровосстановления оксофторвольфраматного комплекса можно представить следующим образом:



Выше отмечалось, что MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} на фоне расплавов хлоридов слабополяризующих катионов Na^+ , K^+ не проявляют электрохимической активности до потенциалов разложения фонового электролита. Добавление фторидиона в расплав хлорида натрия, содержащего молибдат- и вольфрамат-ионы, не меняет форм вольтамперных зависимостей. Молибдат- и вольфрамат-ионы устойчивы в расплаве $\text{NaCl}-\text{NaF}$, замены O^{2-} на F^- с образованием оксофторидных комплексов не происходит, и они не проявляют электрохимической активности до потенциала разложения фона.^{213, 214}

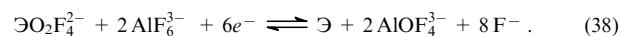
Известно, что фторидные комплексы алюминия проявляют акцепторные свойства по отношению к ионам O^{2-} , следовательно, могут быть использованы для изменения кислотно-основных свойств. При введении AlF_6^{3-} в расплав хлорида натрия, содержащего анионы MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , на вольтамперных зависимостях при потенциалах 0.7–1.0 В появляются волны.^{163, 164} При кислотно-основном взаимодействии ЭO_4^{2-} и AlF_6^{3-} происходит обмен F^- на O^{2-} в окружении алюминия и образуются комплексы AlOF_x^{1-x} ($x = 2-5$), а ЭO_4^{2-} переходит во оксофторидные комплексы. Например, при $x = 2$



Подтверждением того, что в системе $\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Na}_2\text{ЭO}_4$ вольфрам и молибден выделяются из оксофторидного комплекса служит следующее. Во-первых, значения потенциалов выделения вольфрама и молибдена из этих систем хорошо коррелируют со значениями потенциалов выделения этих элементов из WO_2F_2 , MoO_2F_2 относительно кислородного электрода, рассчитанными с использованием термодинамических данных.^{203, 204} Во-вторых, потенциал выделения вольфрама (молибдена) из исследуемой системы совпадает со значением потенциала выделения вольфрама (молибдена) из системы $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{NaF}-\text{ЭO}_3$, в которой тугоплавкий металл существует в виде $\text{ЭO}_2\text{F}_4^{2-}$ (см.^{215, 216}). Образование $\text{ЭO}_2\text{F}_4^{2-}$ и его последующее электрохимическое восстановление до металла в расплаве $\text{KF}-\text{MoO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ предположено японскими исследователями в работе²¹³. Волны электровосстановления, полученные для расплава $\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$, содержащего ЭO_3 и $\text{Na}_2\text{ЭO}_4$ как по отдельности, так и совместно, практически идентичны. Следовательно, реакция между вольфрамат(молибдат)- и фторалюминат-ионами сводится к образованию $\text{ЭO}_2\text{F}_4^{2-}$ и AlOF_x^{1-x} .

С учетом прямопропорциональной зависимости пикового тока волны восстановления от концентрации ЭO_3 (ЭO_4^{2-}) и скорости поляризации, а также значения константы массопереноса $(5-6) \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ авторами работы²¹⁴ сделан вывод о диффузионной природе предельного тока. Зависимость потенциала молибденового или вольфрамового электрода в расплаве $\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ от концентрации ЭO_3 или ЭO_4^{2-} относительно полезлемента $\text{Pt}, \text{O}_2/\text{NaCl}-0.05 \text{ Na}_2\text{MO}_4$ хорошо описывается уравнением Нернста. Количество электронов, приходящееся на одну электроактивную частицу, вычисленное по тангенсу угла наклона зависимости потенциала металлического электрода от концентрации ЭO_3 (или ЭO_4^{2-}), равно 5.8 ± 0.2 . Для этих же расплавов поляризационные кривые молибденового и вольфрамового элект-

рода характеризуются низким перенапряжением; наблюдается также симметричность катодно-анодных участков поляризационных кривых до перенапряжений 0.35 В. По наклону поляризационных кривых в координатах текущий ток – перенапряжение найдено значение числа электронов, участвующих в электродном процессе, равное 5.5–6.1. Эти данные свидетельствуют об обратимости стадии переноса заряда. Суммарную электрохимическую реакцию можно записать следующим образом:



Исследования^{214, 217, 218} посвящены изучению влияния фторидных комплексов AlF_6^{3-} и SiF_6^{2-} , проявляющих кислотные свойства по отношению к ионам O^{2-} , на процесс электровосстановления CrO_4^{2-} на фоне расплавов $\text{K}, \text{Na}/\text{Cl}, \text{F}$. Хромат-ион на фоне галогенидных расплавов слабополяризующих катионов Na^+ , K^+ не проявляет электрохимической активности до потенциалов разложения фонового электролита. Образование ЭАЧ можно представить уравнением, аналогичным уравнению (38). Потенциал образования Cr_2O_3 совпадает с потенциалом его выделения из $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$ относительно кислородного электрода, который рассчитан по термодинамическим данным.^{203, 204} Зависимость потенциала хромового электрода в расплаве $\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ (50 : 50 мас.%) при 1173 К от концентрации CrO_4^{2-} хорошо описывается уравнением Нернста с числом электронов, приходящимся на одну ЭАЧ, равным 3.0 ± 0.1 . Электровыделение Cr_2O_3 происходит без заметного перенапряжения, и анализ поляризационных кривых дает значение числа электронов, равное 5.7–6.1. Эти данные свидетельствуют об обратимости стадии переноса заряда. Суммарное электрохимическое равновесие можно записать следующим образом:



По результатам исследований электровосстановления оксоанионов тугоплавких металлов на фоне хлоридных, хлоридно-фторидных, оксидных расплавов с различными кислотно-основными свойствами были выявлены три механизма образования ЭАЧ:^{3, 4} катионизация аниона с образованием частиц $\{\text{M}^{z+}[\text{ЭO}_{n/2+1}]^{2-}\}^{xz-2}$, разрушение оксоаниона с образованием оксогалогенидных комплексов $\{\text{ЭO}_{[(n+2(1-x))/2]}\text{Hal}_{2(x-1)+y}^{z-}\}^{y-}$, образование димерных комплексов $[\text{Э}(1+x)\text{O}_{(n+1+x)/2+1}]^{2-}$, где $\text{Э} = \text{Cr, Mo, W, C; M} = \text{Li}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}$.

Направление процесса образования ЭАЧ определяется кислотной силой и концентрацией M^{z+} , ЭO_n , PO_3^- , F^- , а также прочностью аниона ЭO_n^{2-} .

Конструируя электрохимически активные частицы различного строения и состава (регулируя катион-анионные взаимодействия), можно создать условия протекания различных многоэлектронных электрохимических процессов, т.е. способствовать реализации того или иного механизма восстановления в ионных расплавах.

Литература

1. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **68**, 99 (1999)
2. Ю.К.Делимарский, Л.П.Барчук. *Прикладная химия ионных расплавов*. Наукова думка, Киев, 1988
3. В.И.Шаповал, В.В.Малышев, И.А.Новоселова, Х.Б.Кушев, В.В.Соловьев. *Успехи химии*, **64**, 133 (1995)
4. В.И.Шаповал, В.В.Малышев, И.А.Новоселова, Х.Б.Кушев, В.В.Соловьев. *Укр. хим. журн.*, **60**, 483 (1994)
5. Р.Дж.Пирсон. *Успехи химии*, **40**, 1259 (1971)
6. К.Б.Яцимирский. *Теор. и эксперим. химия*, **6**, 462 (1970)
7. G.Kloptman. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 225 (1968)
8. V.V.Malyshhev, I.A.Novoselova, V.I.Shapoval. *Molt. Salts Bull. Sels Fond.*, **63**, 2 (1997)
9. V.L.Cherginets, E.G.Khai洛va, O.V.Demirskaya. *Electrochim. Acta*, **41**, 463 (1996)
10. R.E.Hester, K.Krishnan. *J. Chem. Phys.*, **47**, 1747 (1967)

11. R.E.Hester, K.Krishnan. *J. Chem. Phys.*, **46**, 3405 (1967)
12. J.P.Devlin, P.C.Li, G.Pollard. *J. Chem. Phys.*, **52**, 2267 (1970)
13. G.H.Wegdam, R.Bonn, I.Vander Elsken. *Chem. Phys. Lett.*, **2**, 182 (1968)
14. А.А.Фармаковская, И.А.Бровкина, М.В.Смирнов, В.А.Хохлов. В кн. *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов*. Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1973. С. 30
15. С.В.Волков, В.Ф.Грищенко, Ю.К.Делимарский. *Координационная химия солевых расплавов*. Наукова думка, Київ, 1977
16. A.S.Kucharski, S.N.Flangas. *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1170 (1972)
17. Т.Ферланд. В кн. *Строение расплавленных солей*. Мир, Москва, 1998. С. 183
18. R.R.Dogonadze, A.M.Kuznetsov, M.A.Vorontzsev. *Phys. Status Soc.*, **54**, 125 (1972)
19. С.В.Волков, К.Б.Яцимирский. *Спектроскопия расплавленных солей*. Наукова думка, Київ, 1977
20. Ir.W.C.Child, G.M.Begun, D.H.Smith. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **77**, 2237 (1978)
21. Ю.В.Юринов. Афтореф. дис. канд. хим. наук. Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1973
22. Ю.К.Делимарский, А.В.Городыский, В.Ф.Грищенко. *Докл. АН СССР*, **156**, 650 (1964)
23. Ю.К.Делимарский, В.И.Шаповал, В.Ф.Грищенко. *Докл. АН СССР*, **183**, 1332 (1968)
24. В.А.Олейникова, М.В.Смирнов, Л.А.Циовкина. *Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР*, **15**, 135 (1970)
25. М.В.Смирнов, И.Я.Любимцева, Л.А.Циовкина. *Электрохимия*, **7**, 566 (1971)
26. M.D.Ingram, B.Baron, G.I.Janz. *Electrochim. Acta*, **11**, 1629 (1966)
27. H.E.Bartlett, K.E.Johnson. *Can. J. Chem.*, **44**, 2119 (1966)
28. Ю.К.Делимарский, В.И.Шаповал, В.А.Василенко. *Электрохимия*, **7**, 1301 (1971)
29. А.С. 361675 СССР; *Бюл. изобрет.*, (35), 176 (1975)
30. Ю.С.Ляликов, В.И.Кармазин. *Завод. лаб.*, **14**, 144 (1948)
31. R.N.Rust, F.R.Duke. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3338 (1963)
32. Ю.К.Делимарский, Н.Х.Туманова, В.Л.Кисленко. *Электрохимия*, **9**, 584 (1973)
33. L.E.Topol, R.A.Osteryoung, J.H.Christie. *J. Phys. Chem.*, **70**, 2857 (1966)
34. М.И.Усанович. *Журн. общ. химии*, **9**, 180 (1939)
35. Ю.К.Делимарский, Д.А.Ткаленко, Н.А.Чмиленко. *Электрохимия*, **17**, 155 (1981)
36. Д.А.Ткаленко, С.А.Кудря, Л.И.Антропов. *Электрохимия*, **11**, 1432 (1975)
37. Д.А.Ткаленко, С.А.Кудря. *Укр. хим. журн.*, **43**, 1256 (1977)
38. M.G.Susteric, W.E.Triaca, A.I.Arvia. *Electrochim. Acta*, **19**, 1 (1974)
39. Р.К.Кварацхелия. Дис. д-ра хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1977
40. Д.А.Ткаленко, Н.А.Чмиленко, Ю.К.Делимарский. *Электрохимия*, **15**, 1740 (1979)
41. Д.А.Ткаленко, Н.А.Чмиленко. *Электрохимия*, **16**, 880 (1980)
42. Н.А.Чмиленко, Д.А.Ткаленко. *Электрохимия*, **16**, 1368 (1980)
43. Д.А.Ткаленко. *Электрохимия нитратных расплавов*. Наукова думка, Київ, 1983
44. В.И.Шаповал, Ю.К.Делимарский, В.Ф.Грищенко. В кн. *Ионные расплавы. Вып. 1*. Наукова думка, Київ, 1974. С. 222
45. В.И.Шаповал. Дис. д-ра хим. наук. ИОНХ АН УССР. Київ, 1975
46. С.В.Волков, Н.П.Евтушенко, К.Б.Яцимирский. *Докл. АН СССР*, **207**, 348 (1972)
47. С.И.Чернухин, С.А.Кириллов, В.Д.Присяжный. В кн. *VI Всесоюз. конф. по электрохимии. (Тез. докл.)*. Москва, 1982. С. 286
48. С.И.Чернухин, С.А.Кириллов, В.Д.Присяжный, И.М.Сафонов. *Электрохимия*, **18**, 916 (1982)
49. Ю.К.Делимарский, С.А.Кириллов, В.Д.Присяжный. В кн. *Ионные расплавы. Вып. 1*. Наукова думка, Київ, 1974. С. 117
50. Е.Н.Беленькая, С.А.Кириллов, А.И.Агулянский. *Теорет. и эксперим. химия*, **13**, 512 (1977)
51. В.В.Малышев. *Расплавы*, (2), 42 (1999)
52. В.В.Соловьев, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **61**, 100 (1995)
53. В.В.Соловьев, В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, А.Г.Короткий. *Укр. хим. журн.*, **57**, 572 (1991)
54. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев. *Укр. хим. журн.*, **54**, 1155 (1988)
55. В.И.Шаповал, В.В.Соловьев, Е.Д.Лавриненко-Омечинская, Х.Б.Кушхов. *Укр. хим. журн.*, **51**, 951 (1985)
56. В.В.Соловьев, Л.П.Давиденко, В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, А.Е.Ковалев. *Укр. хим. журн.*, **56**, 466 (1990)
57. В.В.Соловьев, О.В.Кузьмич, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **62**, (4), 94 (1996)
58. В.В.Соловьев, Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **59**, 903 (1993)
59. В.В.Соловьев, Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **59**, 828 (1993)
60. В.В.Соловьев, Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **55**, 37 (1989)
61. В.В.Соловьев, Н.Ф.Коваленко, Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал. *Теорет. и эксперим. химия*, **27**, 120 (1991)
62. В.И.Шаповал, В.В.Соловьев, Н.Ф.Коваленко, Х.Б.Кушхов. *Теорет. и эксперим. химия*, **25**, 230 (1989)
63. С.В.Волков, В.И.Шаповал, Н.И.Буряк, В.Г.Луценко. *Журн. неорган. химии*, **25**, 2993 (1980)
64. В.И.Шаповал, В.Ф.Грищенко, Л.И.Зарубицкая, В.В.Нерубашенко. *Укр. хим. журн.*, **46**, 800 (1980)
65. В.И.Шаповал, И.В.Заруцкий, В.В.Малышев, Н.Н.Ускова. *Успехи химии*, **68**, 1015 (1999)
66. И.В.Заруцкий, В.В.Малышев. *Журн. прикл. химии*, **70**, 1475 (1997)
67. G.J.Janz, C.T.Brown, H.J.Gardner, C.Solomons. *J. Phys. Chem.*, **62**, 1479 (1958)
68. M.Rolin. *J. Four Electr. Ind. Electrochim.*, **62**, 83 (1953)
69. Н.А.Логинов, М.Б.Смирнов. *Укр. хим. журн.*, **49**, 501 (1983)
70. М.В.Смирнов, Л.А.Циовкина, Н.А.Логинов. *Докл. АН СССР*, **136**, 1388 (1961)
71. R.Vitlaci, A.Nechel. *Metallurgia*, **34**, 538 (1980)
72. В.И.Тараненко, В.И.Шаповал, В.В.Нерубашенко. *Укр. хим. журн.*, **51**, 1041 (1985)
73. D.Juman, S.H.White. *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 375 (1978)
74. О.Г.Циклаури, В.И.Шаповал, А.Ш.Авалиани, Н.В.Двали. *Сообщ. АН ГССР*, **97**, 109 (1980)
75. О.Г.Циклаури, В.И.Шаповал, Н.Г.Двали. *Электрохимия*, **22**, 1426 (1986)
76. В.И.Шаповал, И.В.Заруцкий, В.В.Малышев. *Электрохимия*, **34**, 1107 (1998)
77. В.В.Соловьев, О.Г.Циклаури, В.И.Шаповал, Л.П.Давиденко. *Укр. хим. журн.*, **58**, 7 (1992)
78. В.В.Соловьев, О.Г.Циклаури, В.И.Шаповал, Л.П.Давиденко. *Укр. хим. журн.*, **58**, 131 (1992)
79. В.В.Соловьев, В.И.Шаповал, О.В.Кузьмич. *Укр. хим. журн.*, **62**, (6), 106 (1996)
80. С.В.Волков. В кн. *Ионные расплавы. Вып. 2*. Наукова думка, Київ, 1974. С. 109
81. В.В.Соловьев, Л.П.Давиденко, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **61** (11), 30 (1995)
82. В.В.Соловьев, О.Г.Циклаури, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **58**, 199 (1992)
83. V.V.Malyshev. *Chem. Pap.*, **52**, 96 (1998)
84. A.S.Quest, J.B.Bates, G.E.Boyd. *J. Chem. Phys.*, **54**, 4896 (1971)
85. М.Е.Простаков, А.И.Круглов, В.И.Пиріна. В кн. *III Уральск. конф. по высокотемпературной физической химии и электрохимии. (Тез. докл.)*. Свердловск, 1981. С. 77
86. В.К.Пиріна, М.Е.Простаков. *Журн. физ. химии*, **50**, 2671 (1976)
87. M.D.Keller. *J. Electrochim. Soc.*, **120**, 3288 (1973)
88. О.В.Чемезов, Л.Е.Івановский, В.Н.Батуухтин. В кн. *III Уральск. конф. по высокотемпературной физической химии и электрохимии. (Тез. докл.)*. Свердловск, 1981. С. 143
89. Л.Е.Івановский, О.В.Чемезов, В.П.Батуухтин. В кн. *III Международный симпозиум по бору, боридам, карбидам и родственным соединениям. (Тез. докл.)*. Тбілісі, 1984. С. 6
90. R.De Witt, J.Witteberg, S.Cantor. *Phys. Chem. Liq.*, **2**, 113 (1974)
91. M.Makuta, K.Matiasovsky, P.Ellner. *Electrochim. Acta*, **29**, 1653 (1984)
92. М.В.Мышалов. В кн. *VII Всесоюз. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. (Тез. докл.)*. Свердловск, 1976. С. 17
93. А.И.Васильєва, В.С.Тиунов, А.Г.Морачевский. В кн. *IV Уральск. конф. по высокотемпературной физической химии и электрохимии. (Тез. докл.)*. Пермь, 1985. С. 178

94. Л.Р.Безарашвили, Н.И.Буряк, С.В.Волков, О.Г.Циклаури. *Укр. хим. журн.*, **54**, 769 (1988)
95. О.Г.Циклаури, И.А.Байрамишвили, М.Н.Кобалова, В.Д.Джапаридзе. *Сообщ. АН ГССР*, **134**, 133 (1989)
96. О.Г.Циклаури, Г.А.Геловани. *Расплавы*, (5), 35 (1989)
97. И.В.Заруцкий, В.В.Малышев, В.И.Шаповал. *Расплавы*, (4), 83 (1999)
98. Э.Д.Герман, А.В.Городынский, В.Г.Двали, Р.Р.Догонадзе. *Электрохимия*, **11**, 321 (1975)
99. О.Г.Циклаури, В.В.Соловьев, В.И.Шаповал, А.Ю.Абрамов. *Укр. хим. журн.*, **56**, 1123 (1990)
100. В.В.Соловьев. *Укр. хим. журн.*, **63** (4), 123 (1997)
101. В.В.Соловьев, О.В.Кузьмич, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **62** (5), 11 (1996)
102. В.В.Соловьев, О.Г.Циклаури, В.И.Шаповал, А.Ю.Абрамов. *Укр. хим. журн.*, **62** (9), 21 (1996)
103. В.В.Соловьев. *Укр. хим. журн.*, **63** (5), 39 (1997)
104. В.В.Соловьев. *Укр. хим. журн.*, **63** (6), 110 (1997)
105. Б.А.Лопатин. *Теоретические основы электрохимических методов анализа*. Высшая школа, Москва, 1975
106. *Методы исследования быстрых реакций*. (Под ред. Г.Хеммиса). Мир, Москва, 1977
107. A.N.Fletcher, M.N.Miles, M.L.Chan. *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1496 (1979)
108. F.Lantelme, M.Chemla. *Electrochim. Acta*, **10**, 663 (1965)
109. A.M.Shams El Din, A.A.Hosary. *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 551, (1968)
110. A.M.Shams El Din, H.D.Taki El Din, A.A. El Hosary. *Electrochim. Acta*, **13**, 407 (1968)
111. А.В.Городынский, В.Г.Двали, Р.Р.Догонадзе, Т.А.Марсагишили. *Укр. хим. журн.*, **45**, 691 (1979)
112. Р.Р.Догонадзе, Т.А.Марсагишили, Г.М.Чонишвили. В кн. *Материалы Фрумкинских чтений*. Мецниереба, Тбилиси, 1980. С. 16
113. В.М.Берников, Р.Р.Догонадзе. *Теорет. и эксперим. химия*, **17**, 742 (1981)
114. S.V.Devyatkin, V.V.Malyshev. In *Proceedings of the International Symposium on Molten Salts. Vol. 11*. Dresden, 1998. P. 666
115. В.И.Шаповал, Е.Д.Лавриненко-Омединская, В.В.Соловьев, Х.Б.Кушхов. В кн. *Доклады международной школы по физике ионной сольватации*. ИТФ АН УССР, Киев, 1983. С. 69
116. В.И.Шаповал, Е.Д.Лавриненко-Омединская, В.В.Соловьев, Х.Б.Кушхов. В кн. *VIII Всесоюз. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов*. (Тез. докл.). Т. 1. Наука, Ленинград, 1983. С. 136
117. А.Т.Пиличенко, В.А.Заец, Л.И.Савранский. *Докл. АН СССР*, **270**, 915 (1983)
118. В.Н.Коломиец, В.В.Соловьев. *Программа для полуэмпирических расчетов молекул с открытой оболочкой*; деп. в ВИНИТИ № 2929-8 (Москва, 1980)
119. И.Б.Берсукер. *Строение и свойства координационных соединений*. Химия, Ленинград, 1971
120. И.Б.Берсукер. *Журн. неорган. химии*, **9**, 36 (1964)
121. С.В.Волков. *Журн. неорган. химии*, **21**, 1676 (1976)
122. K.Fukui, T.Jonesawa, H.Shingu. *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952)
123. В.И.Шаповал, В.В.Соловьев, Х.Б.Кушхов, Е.Д.Лавриненко-Омединская. В кн. *XV Всесоюз. совещ. по химии комплексных соединений*. (Тез. докл.). Ч. 1. Киев, 1985. С. 276
124. В.В.Соловьев, Е.Д.Лавриненко-Омединская. *Полуэмпирический расчет ион-молекулярных взаимодействий во внешнем электрическом поле*; деп. в Укр. НИИ НТИ № 1586 (Киев, 1986)
125. В.И.Шаповал, В.В.Соловьев, Е.Д.Лавриненко-Омединская, Х.Б.Кушхов. В кн. *Украинская республиканская конф. по электрохимии*. (Тез. докл.). Наукова думка, Киев, 1984. С. 158
126. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, В.В.Соловьев. В кн. *VIII Всесоюз. совещ. по полярографии*. (Тез. докл.). Днепропетровск, 1984. С. 99
127. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, В.В.Соловьев. *Укр. хим. журн.*, **50**, 1066 (1984)
128. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, В.В.Соловьев, В.Г.Шевчук. *Укр. хим. журн.*, **50**, 1184 (1984)
129. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, В.В.Соловьев. В кн. *V конф. соц. стран по химии расплавленных солей*. (Тез. докл.). Наукова думка, Киев, 1984. С. 48
130. А.Я.Гохштейн, Я.П.Гохштейн. *Докл. АН СССР*, **131**, 601 (1960)
131. V.I.Shapoval, K.B.Kushkhov, V.V.Soloviov. In *The 37th Meeting of the International Electrochemical Society. (Abstracts of Reports)*. Vol. 3. Vilnius, 1986. P. 53
132. Ю.К.Делимарский, В.И.Шаповал, В.А.Василенко. *Укр. хим. журн.*, **39**, 617 (1973)
133. В.И.Шаповал, Ю.К.Делимарский. *Теорет. и эксперим. химия*, **9**, 748 (1973)
134. В.И.Шаповал, В.В.Соловьев, Х.Б.Кушхов, Е.Д.Лавриненко-Омединская. *Укр. хим. журн.*, **51**, 493 (1985)
135. В.В.Малышев, И.А.Новоселова, Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал. *Журн. неорг. химии*, **42**, 540 (1997)
136. В.В.Соловьев. Дис. канд. хим. наук. ИОНХ АН УССР, Киев, 1985
137. А.Л.Ротинян, К.И.Тихонов, И.А.Шотина. *Теоретическая электрохимия*. Химия, Ленинград, 1981
138. А.Н.Фрумкин. *Избранные труды. Электродные процессы*. Наука, Москва, 1987
139. Б.Н.Кабанов. *Электрохимия металлов и адсорбция*. Наука, Москва, 1966
140. А.В.Городынский. *Совершенствование вольтамперных измерений*. Знание, Киев, 1980
141. А.Т.Васько, С.К.Ковач. *Электрохимия тугоплавких металлов*. Техника, Киев, 1983
142. В.И.Спицын, Т.И.Дробашева, Л.П.Козанский. В кн. *Химия соединений Mo(VI) и W(VI)*. Наука, Новосибирск, 1979. С. 3
143. Л.Ф.Козин. В кн. *Теоретические основы электрохимической кинетики*. Наукова думка, Киев, 1984. С. 3
144. Л.Ф.Козин. *Электроосаждение и растворение многовалентных металлов*. Наукова думка, Киев, 1989
145. Е.Г.Поляков. *Журн. прикл. химии*, **71**, 181 (1998)
146. Л.П.Полякова, З.А.Конопанова, В.Г.Кременецкий, Е.Г.Поляков. *Электрохимия*, **33**, 1088 (1997)
147. F.Lantelme, J.Barner, G.Picard. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4097 (1995)
148. M.Chemla, V.Grinevitch. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **3**, 853 (1973)
149. С.А.Кузнецов, А.Л.Глаголевская, В.В.Гриневич, П.Т.Стангри. *Электрохимия*, **28**, 1344 (1992)
150. С.А.Кузнецов, А.Л.Глаголевская, В.В.Гриневич, С.В.Кузнецова. *Электрохимия*, **33**, 259 (1997)
151. С.А.Кузнецов, С.В.Кузнецова, С.В.Девяткин, Д.Каптаи. *Журн. прикл. химии*, **71**, 74 (1998)
152. С.А.Кузнецов, Л.П.Полякова, Е.Г.Поляков, П.Т.Стангри. В кн. *Ионные расплавы и твердые электролиты. Вып. 2*. Наукова думка, Киев, 1987 С. 71
153. С.А.Кузнецов, С.В.Девяткин, А.Л.Глаголевская. *Расплавы*, (2), 67 (1992)
154. Л.С.Коробейников, С.В.Кузнецова, С.А.Кузнецов. *Высокочистые вещества*, **4**, 93 (1992)
155. В.В.Малышев, А.Н.Романенко, Н.Н.Ускова, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **61** (12), 115 (1995)
156. Н.Н.Ускова, С.Ю.Сарычев, В.В.Малышев, В.И.Шаповал. *Журн. прикл. химии*, **73**, 1456 (2000)
157. A.I.Karasevsky, R.E.Kris, E.V.Panov, A.V.Gorodyski. *J. Electroanal. Chem.*, **325**, 45 (1992)
158. A.I.Karasevsky, I.N.Karnaukhov. *J. Electroanal. Chem.*, **348**, 49 (1993)
159. В.И.Шаповал, В.В.Малышев, И.А.Новоселова, Х.Б.Кушхов. *Журн. прикл. химии*, **67**, 928 (1994)
160. А.Ф.Шунайлов, А.Н.Барабошкин, В.А.Мартынов. *Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР*, **13**, 40 (1969)
161. А.Н.Барабошкин, А.Ф.Шунайлов, В.А.Мартынов. *Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР*, **15**, 44 (1970)
162. П.В.Смирнов. Дис. канд. техн. наук. Ин-т стали и сплавов, Москва, 1982
163. Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев, В.И.Шаповал, С.Г.Гасвиани. *Укр. хим. журн.*, **57**, 375 (1991)
164. Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал, А.А.Тищенко, С.Г.Гасвиани. *Электрохимия*, **28**, 152 (1992)
165. Ю.К.Делимарский, В.И.Шаповал, Н.Н.Овсянникова. *Укр. хим. журн.*, **43**, 115 (1977)
166. Н.Н.Овсянникова, Ю.Ф.Рыбкин. *Укр. хим. журн.*, **42**, 151 (1976)
167. В.И.Шаповал, Ю.К.Делимарский, Х.Б.Кушхов. *Электрохимия*, **14**, 1141 (1978)

168. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов. *Укр. хим. журн.*, **45**, 392 (1979)
169. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов. *Укр. хим. журн.*, **45**, 698 (1979)
170. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, В.А.Василенко. *Укр. хим. журн.*, **45**, 509 (1979)
171. Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал, И.А.Новоселова. *Электрохимия*, **24**, 1496 (1988)
172. В.И.Шаповал, С.В.Волков, Х.Б.Кушхов, П.А.Романык. *Укр. хим. журн.*, **47**, 344 (1981)
173. F.Haber, S.Toolloczko. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **41**, 412 (1904)
174. Ю.К.Делимарский, В.Ф.Грищенко, А.В.Городынский. *Укр. хим. журн.*, **31**, 32 (1965)
175. Ю.К.Делимарский, В.Ф.Грищенко, В.А.Василенко. *Журн. прикл. химии*, **42**, 224 (1969)
176. В.И.Шаповал, Ю.К.Делимарский, Г.В.Резник. В кн. *Ионные расплавы. Вып. 2*. Наукова думка, Киев, 1974. С. 212
177. Ю.К.Делимарский, В.И.Шаповал, В.А.Василенко. *Журн. прикл. химии*, **43**, 2634 (1970)
178. А.М.Трунов, Г.К.Степанов. *Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР*, **2**, 102 (1961)
179. А.М.Трунов, Г.К.Степанов. *Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР*, **3**, 69 (1962)
180. М.В.Смирнов, Л.А.Циковкина, В.А.Олейникова. *Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР*, **6**, 69 (1965)
181. N.M.Barbin, V.N.Neckarov, O.I.Terentiev, A.P.Pekar. *Refr. Met. Molt. Salts (NATO ASI Ser. 3)*, **53**, 173 (1998)
182. H.E.Bartlett, K.E.Jonson. *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 457 (1967)
183. D.Moyaux, D.Peeters, P.Claes. In *Proceedings of the International Symposium on Molten Salts. Vol. 5–6*. Dresden, 1998. Р. 131
184. G.B.Dunks, D.Stelman. *Inorg. Chem.*, **22**, 2168 (1983)
185. D.Moyaux, J.Gilbert, P.Claes. *J. Electroanal. Chem.*, **349**, 415 (1993)
186. W.M.Vogel, L.J.Bregoli, S.W.Smith. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 833 (1980)
187. A.Borucka. *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 972 (1977)
188. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, В.В.Соловьев. *Укр. хим. журн.*, **51**, 1263 (1985)
189. А.Н.Барабошкин. *Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей*. Наука, Москва, 1976
190. С.М.Захарьяш. Автореф. дис. канд. хим. наук. Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1982
191. А.Н.Барабошкин, В.П.Быгин. *Электрохимия*, **20**, 579 (1984)
192. В.К.Перевозкин, А.Н.Барабошкин. *Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР*, **27**, 35 (1988)
193. М.В.Мохосеев, Ф.П.Алексеев, В.И.Луцый. *Диаграммы состояния молибденовых и вольфрамовых систем*. Наука, Новосибирск, 1978
194. Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев, В.И.Шаповал. *Электрохимия*, **26**, 1115 (1990)
195. Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **58**, 400 (1992)
196. B.Andersen. *Thermodynamic Properties of Molten Alkali Carbonates*. The Technical University of Denmark, Lyngby, 1985
197. И.А.Новоселова, В.В.Малышев, А.Е.Финадорин, В.И.Шаповал. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1438 (1995)
198. В.В.Малышев, И.А.Новоселова, А.Е.Финадорин, В.И.Шаповал. *Электрохимия*, **32**, 754 (1996)
199. В.И.Ракша. Автореф. дис. канд. хим. наук. Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1982
200. А.Ю.Хватов, А.Н.Барабошкин, К.П.Тарасова. *Электрохимия*, **21**, 1657 (1985)
201. H.Miyake, K.Okada, Sh.Twai. *J.Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 1141 (1988)
202. В.В.Малышев, *Укр. хим. журн.*, **63** (6), 115 (1997)
203. Х.Б.Кушхов, И.А.Новоселова, В.И.Шаповал. *Термодинамическое обоснование высокотемпературного электрохимического синтеза металлоподобных тугоплавких соединений*; деп. в ВИНИТИ № 147–В (Москва, 1986)
204. И.А.Новоселова, В.В.Малышев, В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, С.В.Девяткин. *Теор. основы хим. технологии*, **31**, 286 (1997)
205. В.И.Шаповал, А.Н.Барабошкин, Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев. *Электрохимия*, **23**, 942 (1987)
206. В.В.Малышев, И.А.Новоселова, В.И.Шаповал. *Журн. прикл. химии*, **69**, 1233 (1996)
207. В.В.Малышев, Х.Б.Кушхов. *Электрохимическое поведение платино-кислородного и молибденового электродов в вольфраматно-молибдатных расплавах*; деп в ВИНИТИ № 2319–В (Москва, 1988)
208. В.В.Малышев, Н.Н.Ускова. С.Ю.Сарычев, В.И.Шаповал. *Защита металлов*, **32**, 653 (1996)
209. В.В.Малышев, Н.Н.Ускова, С.Ю.Сарычев, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **62** (8), 112 (1996)
210. В.А.Павловский, В.А.Резниченко. В кн. *Физико-химические свойства расплавленных и твердых электролитов*. Наукова думка, Киев, 1979. С. 83
211. Х.Б.Кушхов, И.А.Новоселова, Д.Г.Супаташвили, В.И.Шаповал. *Электрохимия*, **26**, 48 (1990)
212. Х.Б.Кушхов, Д.Г.Супаташвили, И.А.Новоселова, В.И.Шаповал. *Электрохимия*, **26**, 720 (1990)
213. H.Koichiro, O.Jasuhiko, O.Shinichiro, T.Kazuo. *Denki Kagaku*, **52**, 368 (1984)
214. В.В.Малышев, Х.Б.Кушхов, С.Г.Гасвиани, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **59**, 739 (1993)
215. W.H.Kruesi, D.J.Fray. *Trans. Met. Soc.*, **24**, 605 (1993)
216. F.Lantelme. *J. Electroanal. Chem.*, **196**, 227 (1985)
217. В.В.Малышев, Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал. *Порошковая металлургия*, (1), 34 (1994)
218. G.R.Stafford, B.Grushko, R.D.Mc Michel. *J. Alloys Compd.*, **200**, 107 (1993)

ELECTROCHEMICALLY ACTIVE SPECIES AND MULTIELECTRON PROCESSES IN IONIC MELTS

V.I.Shapoval, V.V.Solov'ev, V.V.Malyshev

*V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
32/34, Prosp. Palladina, 252680 Kiev, Ukraine, Fax +38(044)444–3070*

*Yu.Kondratyuk Poltava State Technical University
24, Pervomaiskii Prospekt, 36601 Poltava, Ukraine, Fax +38(053)256–1896*

A complex of theoretical researches including the detail quantum chemical modeling of forming EAP and multielectron processes of reduction in ionic melts has been fulfilled. The mechanism of forming EAP in melts containing nitrate, carbonate and in fluoride melts containing boron and titanium has been theoretically established. The determining influence of acid-base properties of melt on mechanism of forming EAP, confirmed by the results of electrochemical measurements for melts containing nitrate and carbonate and theoretically by calculated quantities of force constants of oxyanions has been proved. There has been established the optimum form of EAP, the reduction ability of which depends on adsorption properties of electrode surface and electric field.

Bibliography — 218 references.

Received 15th August 2000