

Д.-М.Я. Брускова

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ГАЛОГЕНІДНИХ ДИМЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ
ВОЛЬФРАМУ У РОЗПЛАВІ KCl-NaCl-K₃W₂Cl₉**

Університет «Україна», м. Київ

Методами циклічної вольтамперометрії, хронопотенціометрії та потенціостатичного електролізу вивчено механізм електровідновлення K₃W₂Cl₉ в еквімолярному розплаві KCl-NaCl. Відновлення здійснюється у дві стадії, ускладнені реакцією диспропорціонування W₂⁶⁺/W³⁺. Розраховано коефіцієнти дифузії, числа перенесення та кількість електронів, що беруть участь у різних стадіях процесу. Вивчено електроосадження вольфраму на неелектропровідні матеріали із хлоридних розплавів.

Електрохімічна поведінка галогенідних комплексів вольфраму вивчали в різних розплавах з використанням різноманітних методів електрохімічного аналізу [1–11]. У якості фонового електролізу автори, в основному, використовували евтектичну суміш LiCl-KCl [1,2,6,8,9,11], яка є не зовсім практичною через значну гігроскопічність. Відмінною рисою цих розплавів є присутність у них вольфраму у вигляді широкого асортименту частинок, починаючи від простих мономерних WCl₆, WF₆ до складних полімерних W₆Cl₁₂. На відміну від хрому й молібдену вольфрам не утворює мономерних тривалентних аніонів типу WCl₆³⁻ [6,8,11]. У цьому випадку утворюються димерні аніони W₂Cl₉³⁻, які містять W³⁺, що відображає тенденцію цього металу до утворення сполук зі зв'язком «метал-метал», як було відмічено при вивченні галогенідно-оксидних [12] і оксидних [13–15] розплавів.

Метою даної роботи був розвиток уявлень про електрохімічну поведінку галогенідних вольфрамових частинок у розплавах галогенідів лужних металів в еквімолярному розплаві KCl-NaCl і обґрунтування можливості його застосування для електроосадження вольфраму й синтезу сполук на його основі.

Методика експерименту

Еквімолярну суміш KCl-NaCl готували з попередньо просушених відповідних реактивів марки «о.с.ч.». Хлорид вольфраму K₃W₂Cl₉ синтезували за відомою методикою [16] відновленням шестивалентного вольфраму металевим свинцем у концентрованому розчині HCl і контролювали спектроскопічним методом [17]. Наважки K₃W₂Cl₉ додавали в розплав через спеціальний кварцовий завантажувальний пристрій,

що дозволяє підтримувати інертну атмосферу.

Механізм електровідновлення K₃W₂Cl₉ в еквімолярному розплаві KCl-NaCl вивчений методами циклічної вольтамперометрії, хронопотенціометрії й потенціостатичного електролізу. Методики експерименту описані раніше в роботі [18]. Експерименти виконували при температурі 973–1023 К в кварцовому реакторі та атмосфері очищеного й обезводненого аргону. У триелектродній комірці індикаторними електродами слугували платинові торцеві електроди, анодом і контейнером для розплаву – скловуглецеві тиглі. Електрод порівняння – KCl-NaCl – 5 мол.% AgCl/Ag.

Результати і їх обговорення

Вольтамперометричні дослідження. Розчинення наважок K₃W₂Cl₉ в еквімолярному розплаві KCl-NaCl.

Розчинення наважок K₃W₂Cl₉ в еквімолярному розплаві KCl-NaCl здійснювали протягом 20–35 хв. Для застиглого розплаву був характерний зеленуватий відтінок. На холодній частині реактора завжди відзначали наявність осадів чорного кольору, які свідчили про незначне випаровування вольфраомвмісних частинок. Тому електрохімічні виміри починали після повного розчинення наважок, не раніше, ніж через 45 хв із моменту їх додавання. Залишкові струми в еквімолярній суміші KCl-NaCl не перевищували 230 мА/см², тому IR-компенсації не здійснювали.

На вольт-амперограмі розплаву KCl-NaCl-K₃W₂Cl₉ спостерігали дві хвили відновлення. Перша з розтягнутим катодним піком при потенціалі –0,36 В відповідала необоротній стадії через відсутність анодного піка при зворотному

розгорненні. При подальшій катодній розгортці з'являвся другий катодний пік при потенціалі $-0,68$ В з відповідним анодним піком при потенціалі $-0,59$ В.

Через розтягнутий характер першого піка вплив швидкості розгорнення потенціалу на потенціал піка $E_{p(1)}^c$ важко було визначити. Потенціостатичний електроліз на платинових пластинках було проведено при $-0,33$ і $-0,65$ В відносно хлорсрібного електрода порівняння при температурі 973 К і концентрації $K_3W_2Cl_9$ у розплаві 10^{-6} моль/см³. Згідно з даними рентгенофазового аналізу, у першому випадку незчеплений чорний осад не містив металевого вольфраму, а в другому осаджувався металевий вольфрам.

Результати потенціостатичного електролізу при потенціалі $-0,33$ В показали, що першій стадії електровідновлення відповідає близько $2,9$ моль з на моль $K_3W_2Cl_9$. Сумарному процесу електровідновлення (потенціостатичний електроліз при потенціалі $-0,65$ В) відповідає близько $6,1$ моль з на моль $K_3W_2Cl_9$.

Після тривалого ведення електролізу застиглий розплав змінює своє забарвлення із зеленуватого на жовтогарячий, що відповідає протіканню реакції диспропорціонування, яка є характерною для молібденовмісних хлоридних розплавів [1,19,20].

Як впливає із залежностей вимірюваних параметрів від зміни швидкості розгорнення потенціалу (табл. 1) величина потенціалу катодного піка другої хвилі $E_{p(2)}^c$ практично не залежить від швидкості розгорнення (рис. 1) і концентрації $K_3W_2Cl_9$.

Величини катодних пікових струмів обох хвиль $i_{p(1)}^c$ і $i_{p(2)}^c$ лінійно зростають, виходячи з нульових значень (рис. 2). Значення $i_p/V^{1/2}$ за-

лишаються практично постійними зі збільшенням швидкості розгорнення (рис. 3). Ці результати однозначно вказують на те, що електродний процес контролюється дифузією.

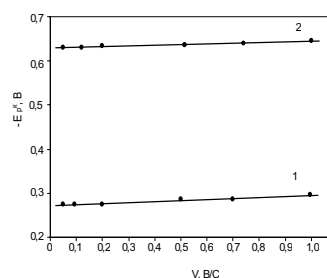


Рис. 1. Залежність потенціалів катодних піків в розплаві $KCl-NaCl - 5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ $K_3W_2Cl_9$ від швидкості поляризації для першої (1) і другої (2) хвиль електровідновлення

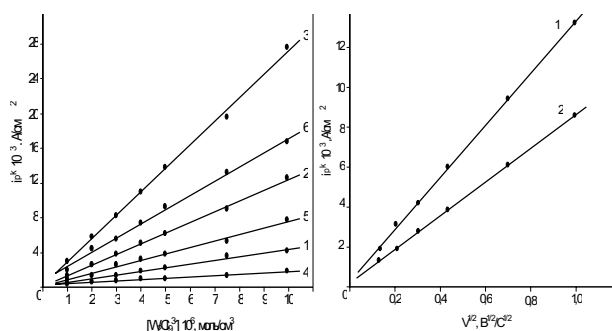


Рис. 2. Залежність величини катодних пікових струмів в розплаві $KCl-NaCl-K_3W_2Cl_9$ від концентрації $K_3W_2Cl_9$ (а) і в розплаві $KCl-NaCl - 5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ від швидкості поляризації (б): а) криві 1–3 – перші хвилі електровідновлення; криві 4–6 – другі; криві 1, 4 – швидкість поляризації $0,02$ В/с; криві 2, 5 – $0,2$ В/с; криві 3, 6 – $1,0$ В/с; б) крива 1 – перша хвиля електровідновлення,

Таблиця 1

Результати вольтамперометричного вивчення електровідновлення $K_3W_2Cl_9$ у розплаві $KCl-NaCl$ ($T - 973$ К, $[K_3W_2Cl_9] - 5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³)

V, В/с	$i_{p(1)}^c$, мА/см ²	$i_{p(1)}^c/V^{1/2}$	$i_{p(2)}^c$, мА/см ²	$i_{p(2)}^c/V^{1/2}$	$i_{p(2)}^a/i_{p(2)}^c$	$i_{p(2)}^a/i_{p(1)}^c$	$E_{p(1)}^c$, В	$E_{p(1)}^c - E_{p(2)(1)}^c$, мВ	V, В	$E_{p(2)}^c$, В	$E_{p(2)}^c - E_{p(2)(2)}^c$, мВ	$E_{p(2)}^a$, В	$E_{p(2)}^c - E_{p(2)}^a$, мВ	$E_{p(2)}^c - E_{p(1)}^c$, мВ
0,01	1,2	12,0	0,9	9,0	1,01	0,61	-0,25	53	0,01	-0,61	50	-0,59	103	355
0,02	1,9	13,5	1,2	8,6	1,02	0,63	-0,26	55	0,02	-0,62	56	-0,56	105	360
0,03	2,3	13,5	1,4	8,2	1,06	0,62	-0,26	56	0,03	-0,63	63	-0,54	121	360
0,04	2,7	13,5	1,6	8,0	1,08	0,60	-0,26	57	0,04	-0,63	68	-0,53	128	365
0,05	3,1	13,7	1,8	8,0	1,10	0,58	-0,27	57	0,05	-0,63	70	-0,52	130	360
0,07	3,6	13,8	2,1	8,1	1,18	0,60	-0,27	59	0,07	-0,64	77	-0,50	133	365
0,10	4,4	13,9	2,6	8,2	1,25	0,59	-0,28	60	0,10	-0,64	85	-0,49	155	360
0,13	4,8	13,3	2,9	8,1	1,29	0,58	-0,28	61	0,13	-0,63	92	-0,49	166	365
0,17	5,4	13,2	3,2	7,8	1,33	0,57	-0,28	63	0,17	-0,64	97	-0,48	177	360
0,20	6,2	13,9	3,5	7,8	1,35	0,56	-0,28	64	0,20	-0,64	100	-0,47	185	360
0,30	7,3	13,3	4,4	8,0	1,36	0,58	-0,29	64	0,30	-0,64	104	-0,47	193	350
0,40	8,7	13,8	5,3	8,4	1,38	0,61	-0,29	63	0,40	-0,63	111	-0,47	198	350
0,50	9,9	13,9	6,1	8,6	1,40	0,62	-0,29	62	0,50	-0,63	115	-0,46	200	340
0,75	11,6	13,3	7,4	8,5	1,43	0,62	-0,29	63	0,75	-0,64	124	-0,45	211	345
1,00	13,6	13,6	8,5	8,5	1,46	0,63	-0,29	64	1,00	-0,65	135	-0,44	215	360

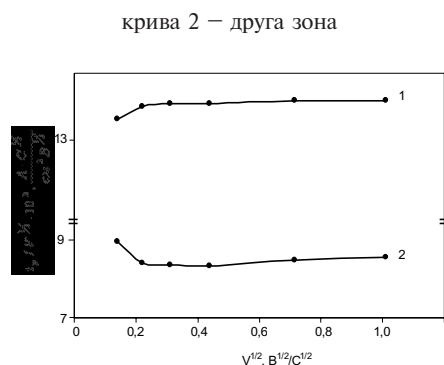


Рис. 3. Залежність величини $i_p/V^{1/2}$ від швидкості поляризації $V^{1/2}$ в розплаві $KCl-NaCl - 5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ $K_3W_2Cl_9$, для першої (1) і другої (2) хвиль електровідновлення

Величина різниці потенціалів катодного піка й півпіка першої хвилі становить 0,055–0,064 В ($\alpha_n=2,45-2,82$). У діапазоні (0,4–0,9) i_p логарифмічна залежність $E-\lg[(i_p^{c(1)}-i)/i]$ має лінійний характер з кутом нахилу 14,52 при температурі 973 К, що відповідає значенню $\alpha_n=2,80$. Ці результати підтверджують незворотний характер процесу електровідновлення. Величина різниці потенціалів катодного піка й півпіка другої хвилі $E_{p(2)}^c-E_{p/2(2)}^c$ зростає зі збільшенням швидкості розгорнення від 56 мВ при $V=20$ мВ/с до 135 мВ при $V=0,1$ В/с.

Відповідні значення потенціалів анодного піка $E_{p(2)}^a$ зміщаються в позитивну область зі збільшенням швидкості розгорнення на 60 мВ для десятикратного її збільшення.

Значення відношень величин струмів катодних піків другої і першої хвиль залишаються практично постійними й становлять 0,56–0,63 у досліджуваному діапазоні швидкостей розгортки (табл. 1).

Зі збільшенням температури розплаву до 1023 К вони трохи зменшуються до значень 0,51–0,59. Значення відношень величин струмів анодного й катодного піків для другої хвилі $i_{p(2)}^a/i_{p(2)}^c$ більше одиниці та зі збільшенням швидкості розгорнення потенціалу зростають в інтервалі 1,02–1,46.

Логарифмічна залежність $E-\lg[(i_{p(2)}^c-i)/i]$ у діапазоні (0,4–0,9) i_p також має лінійний характер з кутом нахилу 10,89 при температурі 973 К, що відповідає значенню $\alpha_n=2,10$.

Результати вольтамперометричних досліджень при зменшенні концентрації $K_3W_2Cl_9$ в інтервалі $10^{-6}-10^{-7}$ моль/см³ при швидкості розгорнення потенціалу 0,1 В/с показали, що значення $i_{p(2)}^c/i_{p(1)}^c$ зростає зі зменшенням концентрації. Причому це зростання стає більш помітним у більш розведених розплавах. Результати вольтамперометричних вимірів при збільшенні концентрації $K_3W_2Cl_9$ в інтервалі $10^{-6}-10^{-7}$ моль/см³ при швидкості розгорнення потенціалу 0,1 В/с показали, що значення $i_{p(2)}^c/i_{p(1)}^c$ зменшується зі

збільшенням концентрації. Причому це зменшення стає більш помітним для більш високих концентрацій. Ці факти, очевидно, відповідають положенню, при якому при низьких концентраціях $K_3W_2Cl_9$ друга стадія є визначальною, у той час як при високих концентраціях визначальною стає перша стадія.

Хронопотенціометричні дослідження

Хронопотенціометричні залежності одержували при щільності струму 2,5–35,0 мА/см². При низьких її значеннях (менш 7,5 мА/см²) спостерігали одну хвилю відновлення, при більш високих значеннях щільності струму чітко спостерігали й другу хвилю.

Рівняння Санда для першої стадії процесу має вигляд [21]:

$$i \cdot \tau^{0,5} = 0,5\pi^{0,5} \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{0,5} \cdot C, \tag{1}$$

де i – щільність струму; n – кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі; F – постійна Фарадея; A – постійна рівняння Санда; D – коефіцієнт дифузії; C – концентрація деполаризатора; τ – перехідний час.

З використанням експериментальних даних за рівнянням (1) було розраховано коефіцієнт дифузії іонів $W_2Cl_9^{3-} - (1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹ при температурі 973 К. Залежність $E-\tau$ для першої стадії процесу відповідає відношенню [21]:

$$E = \frac{2,3R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \log\left(\frac{n \cdot F \cdot C \cdot K}{i}\right) + \frac{2,3R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \log\left(\frac{\tau^{0,5} - t^{0,5}}{\tau^{0,5}}\right) \tag{2}$$

де R – універсальна газова постійна; α – коефіцієнт перенесення; K – умовна гетерогенна константа швидкості процесу відновлення при потенціалі, що дорівнює нулю щодо платинового електрода порівняння; τ – час із моменту початку поляризації електрода. При температурі 973 К значення, розраховані з кутових коефіцієнтів залежності $E-\log[(\tau^{1/2}-t^{1/2})/\tau^{1/2}]$, становлять 2,96–3,21. Ці величини збігаються зі значеннями, розрахованими з вольтамперометричних даних. При $t=0$ вираження (2) набуває вигляду:

$$E = \frac{2,3R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \log\left(\frac{n \cdot F \cdot C \cdot K}{i}\right). \tag{3}$$

Використовуючи рівняння (3), можна визначити значення константи швидкості $K=5,4 \cdot 10^{-5}$ см/с.

Як було показано в роботі [21] рівняння

Санда для другої стадії має вигляд:

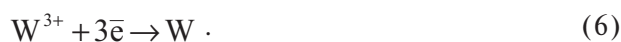
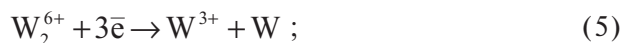
$$(\tau_1 + \tau_2)^{0.5} - \tau^{0.5} = \frac{\pi^{0.5} \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{0.5} \cdot C}{2i}, \quad (4)$$

де τ_1 і τ_2 – перехідний час першої й другої стадії електродного процесу відповідно.

Лінійна залежність $1/i$ відносно $[(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - \tau_1^{1/2}]$ для другої стадії підтверджує дифузійний контроль електродного процесу.

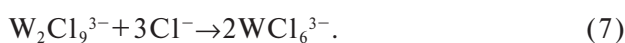
Результати вимірів також показали, що значення відношень $it^{0.5}$ в області концентрацій $K_3W_2Cl_9$ $5 \cdot 10^{-7} - 10^{-6}$ моль/см³ збільшується зі зростанням концентрації. Така поведінка перехідного часу відповідає описаній вище поведінці щільностей пікових струмів при вольт-амперометричному дослідженні.

Таким чином, результати дослідження електрохімічної поведінки $K_3W_2Cl_9$ у розплаві $KCl-NaCl$ при 973–1023 К, проведеного методами циклічної вольт-амперометрії й хронопотенціометрії, корелюють один з одним і дозволяють зробити висновок, що електровідновлення димерних комплексів вольфраму здійснюється у дві стадії:



Перша триелектронна стадія (5) становить необоротний дифузійно контрольований процес, друга (6) – відповідає квазіоборотному дифузійно контрольованому процесу. При низьких концентраціях $K_3W_2Cl_9$ визначальною є друга стадія, а при високих – перша стадія.

Експериментальні дані відображають уповільнену взаємодію іонів $W_2Cl_9^{3-}$ з аніонами Cl^- с утворенням мономерних іонів WCl_6^{3-} :



Тому відмінною рисою галогенідних вольфрамомісних розплавів є існування в них димерних аніонів, що відображає тенденцію цього металу до утворення координаційних сполук зі зв'язком «метал-метал». Можливість утворення сполук такого типу підтверджується вивченням поведінки вольфраму в розплавах хлоридів лужних металів методами спектроскопії комбінаційного розсіювання й електрохімічного аналізу [22].

Електроосадження вольфраму на неелектропровідні матеріали із хлоридних розплавів

При вивченні електрохімічної поведінки галогенідних димерних комплексів вольфраму в розплаві $KCl-NaCl-K_3W_2Cl_9$ було виявлено, що при електроосажденні вольфраму металеве по-

криття осаджується й на неелектропровідні конструкційні матеріали (кераміку та кварц). Особливо це явище ставало помітним при їх зіткненні з катодом. Покрыття характеризувалися значною нерівномірністю. Пояснення цього явища вимагає окремого вивчення переделектролізної підготовки поверхні кераміки й кварцу.

Експерименти здійснювали в герметичній кварцовій комірі. Електролітом слугував розплав $KCl-NaCl-K_3W_2Cl_9$. Досліджувані зразки являли собою пластинки із плавленого кварцу, оксиду цирконію (IV) і алунда Al_2O_3 площею 3–5 см² на вольфрамовому струмовідводі. У комірі підтримували атмосферу аргону.

При витримуванні зразків оксиду цирконію(IV) і алунду в розплаві без струму вони поступово покривалися металевим провідним шаром (табл. 2).

Таблиця 2
Поведінка неелектродних матеріалів у розплаві $KCl-NaCl - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ $K_3W_2Cl_9$

Матеріал	T, K	τ , хв	Характеристика поверхні
Оксид цирконію	1023	10	потемніння поверхні
	1023	30	електродний шар
	1023	60	фаза W
	973	10	потемніння поверхні
	973	90	потемніння поверхні
Алунд	1023	10	потемніння поверхні
	1023	30	потемніння поверхні
	1023	60	електродний шар
	973	90	фаза W
Кварц	1023	450	без змін

Шар характеризувався нерівномірністю, хоча на окремих ділянках його товщина становила до 5–10 мкм (рис. 4). Рентгеноструктурний аналіз показав наявність у шарі металевого вольфраму. На зразках кварцу металевої фази не виявлено змін. Зниження температури з 1023 нижче 973 К значно сповільнює утворення осаду.

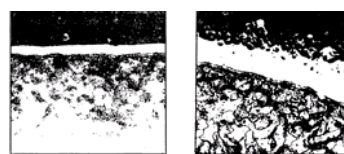
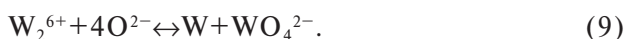
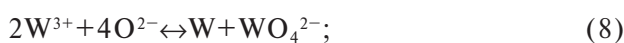


Рис. 4. Мікрофотографії шліфів поперечних зрізів зразків оксиду цирконію (r_{240}) при витримуванні їх в розплаві $KCl-NaCl - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ $K_3W_2Cl_9$ без струму ($\tau=60$ хв) (а) і з наступним накладанням електричного струму ($i_c=0,12$ А/см²; $\tau=90$ хв) (б)

Зразки, металізовані без струму, піддавали наступному електролізу при температурі 1023 К і катодній щільності струму 0,15–0,10 А/см². Причому останню розраховували на всю поверхню зразка з врахуванням вольфрамового стру-

мопідводу. При цьому осаджувалося вольфрамове покриття (рис. 4). Неметалізовані зразки, також як і кварцові, покривалися металевою плівкою лише в місці контакту з вольфрамовим струмомпідводом.

Аналіз експериментальних даних дозволяє припустити наступний механізм утворення первинного провідного шару. Як було показано нами, у розплавах $KCl-NaCl-K_3W_2Cl_2$ вольфрам перебуває переважно у вигляді іонів $W(III)$. В хлоридному розплаві вони перебувають у рівновазі з вольфрамом. З появою в хлоридному розплаві іонів кисню в результаті розчинення кисневмісної кераміки можливе протікання реакції диспропорціонування іонів $W(III)$ на метал і оксіаніони більш високої валентності:



СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Senderoff S., Mellors G.W.* Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals. V. Mechanism for the Deposition of Molybdenum from a Chloride Melt // *Electrochem. Soc.* – 1967. – Vol.114. – P.556-560.
2. *Inman D., White S.H.* Electrodeposition of refractory metals from molten salt electrolytes // *J. Appl. Electrochem.* – 1978. – Vol.8. – P.375-381.
3. *Барабошкин А.Н., Салтыкова Н.А., Семенов Б.Г.* Электроосаждение сплошных слоев молибден-вольфрамовых сплавов из хлоридного расплава / Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. – 1976. – Вып.23. – С.52-59.
4. *Салтыкова Н.А., Барабошкин А.Н., Семенов Б.Г.* О причинах нестабильности электроосаждения молибдена из фторидных расплавов // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. – 1976. – Вып.24. – С.32-36.
5. *Балихин В.С., Резниченко А.В.* Рафинирование вольфрама в хлоридно-фторидных расплавах / *Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия.* – М.: Наука, 1967. – С.166-175.
6. *White S.H., Twardoch U.M.* Electrodeposition of refractory VI A group metals from molten salts electrolytes // *J. Appl. Electrochem.* – 1987. – Vol.17. – P.225-233.
7. *Scheffler T.B., Hussey C.L.* Electrochemical Behavior of Tungsten – containing Chloride Complexes in Chloride Melts / *Inorg. Chem.* – 1984. – Vol.23. – P.1926-1932.
8. *Katagiri A., Suzuki M., Takehara Z.* Effect of Oxide Ion on the Electrodeposition of Tungsten in the chloride melts // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – Vol.138. – P.767-774.
9. *Design of Molten Salt Bath on the Basis of Acid_Base Cooperative Reaction Mechanism. Smooth Electrodeposition of Tungsten from Molten Salts / Hayashi H., Hayashi N. Katagiri A. et all. // Denki Kagaku.* – 1988. – Vol.56. – P.40-46.
10. *Zucherbrod D., Bairley R.A.* Influence of the Melt Structure on the Electrodeposition of Tungsten / *Proceedings of the IV International Symposium on Molten Salts, PV 84-2, Pennington, 1984.* – P.571-572.
11. *Sequeira C.A.C.* Electroanalytical Study of the Reduction of Chloride Complexes in Molten LiCl-KCl Eutectic // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – Vol.140. – P.2526-2531.
12. *Chemistry and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melts / V.V. Malyshev, A.I. Gab, N.N. Uskova, V.V. Soloviev // Molten Salts. Bulletin.* – 2004. – № 2. – P.1-10.
13. *Электрометаллургия вольфрама в ионных расплавах / В.В. Малышев, С.Ю. Сарычев, В.И. Шаповал, Х.Б. Кушхов // Изв. ВУЗов. Сер. Цветная металлургия.* – 2000. – № 4. – С.13-25.
14. *Малишев В.В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах. Монографія. – К.: Університет “Україна”, 2004. 326 с.
15. *Structure and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melts / V.V. Malyshev, A.I. Gab, N.N. Uskova, V.V. Soloviev // International Symposium of Ionic Liquids in Honour of Marcelle Gaune-Escard. Proceedings. Carry le Rouet, France, 2003.* – P.517-532.
16. *Saillant R., Hayden J.L., Wentworth A.D.* Tungsten-Containing Chloride Complexes Synthesis in Acidic Solutions // *Inorg. Chem.* – 1967. – Vol.6. – P.1497-1502.
17. *Lingane J.J., Small L.Y.* Electrolytic Synthesis of Tungsten-Containing Chloride Complexes // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1949. – Vol.71. – P.973-977.
18. *Шаповал В.И., Заруцкий И.В., Малышев В.В.* Механизм образования и разряда ЭХАЧ при электрохимическом синтезе диборида титана в хлоридно-фторидном расплаве // *Электрохимия.* – 1998. – Т.34. – № 10. – С.1107-1113.
19. *Electrochemical Study of Molybdenum Solutions at 500°C / J. Bouteillon, J.C. Gabriel, J.C. Poinet, J.M. Roman // Electrochem. Technology of Molten Salts Forum.* – 1993/94. – Vol.1-2. – P.147-154.
20. *Production of Refractory Metal Layers and Compounds from Fused Salts / J. Bouteillon, J.C. Cabriel, J.C. Poinet, J.M. Roman // Proceedings of IS on Molten Salts Chemistry and Technology.* – 1993. – Vol.93-9. – P.458-468.
21. *Berzins T., Delahay P.* The theory of stationary and nonstationary voltammetry // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1953. – Vol.75. – P.4205-4219.
22. *Carauntzob G., Hasiotis C., Kontoyannis C.* Raman-Spectroscopy Investigations of tungsten-containing chloride melts / *Electrochemical Society Proceedings. Ios Angeles. USA.* – 1996. – Vol.96-7. – P.530-531.

Надійшла до редакції 11.06.2013