
УДК 54.544.6.018

СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ХРОМА И БОРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БОРИДОВ ХРОМА В ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2020 г. Х. Б. Кушхов^а, М. Адамокова^а, О. Б. Ашинова^{а, *}, Р. Х. Карацуква^а

^аФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик, Россия

*e-mail: oksanaashinova@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2019 г.

После доработки 20.05.2019 г.

Принята к публикации 02.06.2019 г.

Методом циклической вольтамперометрии изучен процесс электровосстановления кислородсодержащих ионов хрома CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и их совместное электровосстановление с фторборат-ионом BF_4^- в эквимольном расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$ при температуре 1073 К. Показано, что электровосстановление CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ происходит в две стадии с образованием на первой стадии оксида хрома Cr_2O_3 . На второй стадии также осаждается Cr_2O_3 в случае электровосстановления CrO_4^{2-} и смеси Cr_2O_3 и металлического хрома в случае электровосстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Установлено, что фторборат-ион на фоне эквимольного расплава $\text{KCl}-\text{NaCl}$ может взаимодействовать с ионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с образованием оксифторидных комплексов хрома $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$ и бора BOF_2^- , BOF . Совместным электровосстановлением оксифторидных комплексов хрома и бора показана возможность осуществление электрохимического синтеза фаз боридов хрома в галогенидно-оксидном расплаве.

Ключевые слова: вольтамперометрия, галогенидно-оксидные расплавы, электровосстановление, хромат- и бихромат-ионы, оксид-фторидные комплексы хрома и бора, электрохимический синтез, бориды хрома

DOI: 10.31857/S0235010619060094

ВВЕДЕНИЕ

Соединения металлов с бором — бориды представляют важный и обширный класс неорганических соединений, отличающиеся тугоплавкостью, высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, а также металлоподобностью, выражающейся в их высоких электро- и теплопроводности, магнитных свойствах, в специфической электронной структуре [1, 2].

В частности, бориды хрома, благодаря своим свойствам твердости и износостойкости, жаропрочности и химической инертности, достаточно востребованы в современной технике для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок твердых сплавов [3–6].

Из справочных данных [1] следует, что хром образует с бором ряд соединений — бориды состава Cr_3B_4 , CrB , Cr_5B_3 , Cr_2B , CrB_4 .

Основными методами получения боридов хрома является прямой синтез из элементов в виде спрессованных таблеток в диапазоне температур 1150–1350°C в атмосфере водорода или аргона [7] магниоборотермический метод. Чистота боридов хрома при этом не выше 97%.

Впервые возможность получения боридов хрома электролизом ионных расплавов показана в работах [8, 10]. Бориды хрома получены последовательным изменением содержания оксида Cr_2O_3 в расплаве, состоящем из CaV_4O_7 , V_2O_5 , CaF_2 . Позднее в работе [11] упоминается получение боридов хрома состава Cr_xB_y электролизом расплава $\text{KCl-KF-Cr}_2\text{O}_3-\text{KBF}_4$ при температурах 1023–1073 К и напряжении на ванне 5.0–6.013 В. Электрохимический синтез боридов хрома осуществляли в хлоридно-криолитном расплаве $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6$, содержащим хромат натрия и оксид бора [12]. В зависимости от состава и параметров электролиза на катоде осаждались индивидуальные фазы Cr_2B , CrB , CrV_4 так и их смеси в различном соотношении. Оптимизацию процесса синтеза авторы [12] сводили к определению режимов получения однофазного тетраборида хрома CrV_4 . Возможность получения боридов тугоплавких металлов, в том числе боридов хрома, электролизом расплавов показана также в работе [13].

Необходимо отметить, что бориды хрома полученные в работе [11], были в значительной степени загрязнены бором, карбидом бора, графитом.

Недостатком работ [9–12], по нашему мнению, является неудачный выбор электролита, т.к. вследствие обменных реакций в расплаве происходит его постепенное переобразование в вязкий тугоплавкий расплав с прогрессивно замедляющейся диффузией ионов хрома и бора. Кроме того, эти электролиты плохо растворимы в воде и получение чистого целевого продукта боридов хрома весьма проблематична.

Цель настоящей работы – исследование возможности совместного электровосстановления ионов бора и хрома и реализация процесса электрохимического синтеза боридов хрома.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Совместное электровосстановление ионов хрома и бора изучали на фоне эквимольной смеси хлоридов калия и натрия. В качестве источника хрома использовали хромат- и бихромат калия. Источником ионов бора использовали фторборат калия. Используемые в качестве фонового электролита хлориды калия и натрия марки о. с. ч. сушили в вакуумном шкафу при температуре 200°C в течение 5 ч. Затем переплавляли в платиновом тигле. Хромат, бихромат калия, фторборат калия марки х. ч. сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 200°C в течение 5 ч. Все реактивы хранили в сухом перчаточном боксе марки LabStar.

Для создания рабочей температуры 823–1023 К применяли печь сопротивления шахтного типа, нагревательным элементом, в которой являлись силитовые стержни. Автоматическое регулирование температуры осуществлялось с помощью электронного терморегулятора ОВЕН-ТРМ-1, используя хромель-алюмелевую термопару. Использование различных термоизоляционных материалов в изготовлении печи позволило достичь точность поддержания температуры $\pm 1^\circ\text{C}$.

Вольтамперные измерения и электролиз проводили в кварцевой герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного и осушенного аргона (рис. 1).

В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоглерода марки СУ-2000, он же являлся вспомогательным электродом. В качестве индикаторного электрода использовали платиновую проволоку $d = 0.5\text{--}1.0$ мм, глубина погружения 1.0–1.5 см. в качестве электрода сравнения применяли платиновую пластинку или проволоку $d = 0.5$ мм закрученную в спираль для увеличения площади поверхности электрода. Для получения вольтамперных зависимостей использовали электрохими-

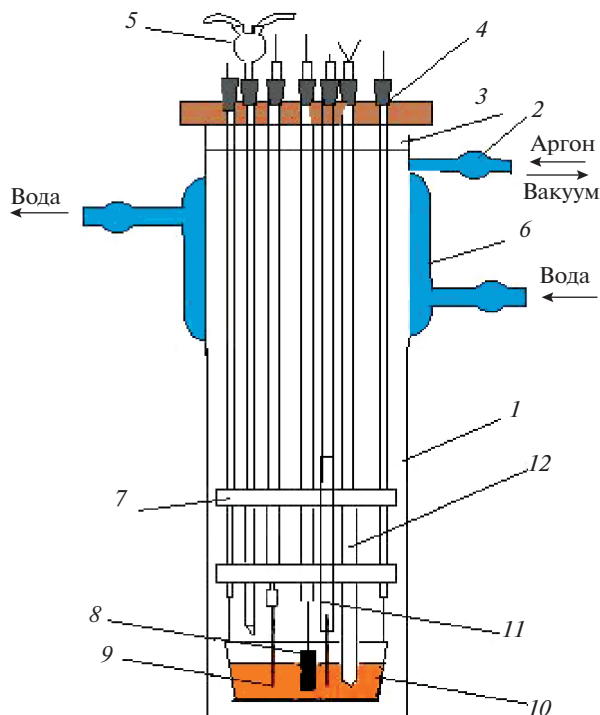


Рис. 1. Схема высокотемпературной кварцевой электрохимической ячейки: 1 – кварцевый стакан; 2 – штуцер для вакуумирования ячейки; 3 – фторопластовая втулка; 4 – пробки из вакуумной резины; 5 – загрузочное устройство; 6 – рубашка охлаждения; 7 – серпентиновые шайбы; 8 – электрод сравнения; 9 – рабочий электрод; 10 – токоподводы к аноду; 11 – накопительный вольфрамовый катод; 12 – термопара.

ческий комплекс Autolab Nova 2013 согласованного с компьютерной системой управления. В качестве источника питания для электролиза применялся источник тока БП-5А.

Для определения фазового, химического, гранулометрического состава катодных осадков использовались рентгенофазовый анализ на дифрактометре D2 Phaser, рентгенофлуоресцентный спектрометр Спектроскан МАКС GV, лазерный анализатор размера частиц Fritsch Analysette-22 NanoTec plus.

Электроосаждение борида хрома проводили в потенцио- и гальваностатическом режиме. После окончания электролиза катодный осадок отмывали в кипящей дистиллированной воде, центрифугировали, высушивали и взвешивали порошок борид хрома.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Исследование электровосстановления хромат и бихромат-ионов в эквимольном расплаве KCl–NaCl

Вольтамперные зависимости электровосстановления хромат-иона CrO_4^{2-} на платиновом электроде в эквимольном расплаве KCl–NaCl относительно квазиобратимого платино-кислородного электрода сравнения представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, при добавлении в расплав хлоридов натрия и калия, хромата калия концентрацией порядка $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ и более, на циклических вольтам-

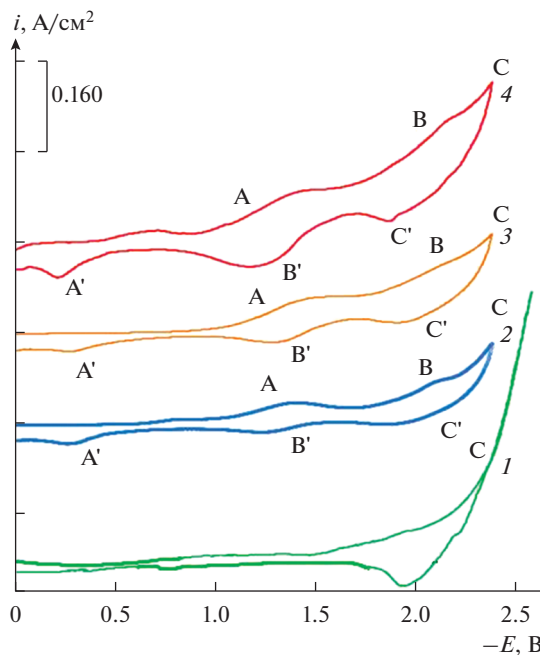


Рис. 2. Вольтамперные зависимости расплава $\text{KCl-NaCl (1 : 1)-K}_2\text{CrO}_4$, полученные при последовательном добавлении хромата калия $\text{C}_{\text{K}_2\text{CrO}_4} \cdot 10^4$ моль/см³: 1 – фоновый электролит KCl-NaCl ; 2 – 1.0; 3 – 2.0; 4 – 3.0; $T = 1023$ К, $V = 0.1$ В/с. Электрод сравнения – платино-кислородный.

перных зависимостях до волны восстановления катионов фонового электролита (волна С) появляются две волны восстановления ионов хрома при потенциалах: $-(1.4-1.45)$ В (волна А) и $-(2.1-2.35)$ В (волна В). На анодной ветви также наблюдается три волны электроокисления продуктов катодного цикла: волна С' (электроокисление щелочных металлов), волны А' и В' (электроокисления продуктов катодного цикла). Как видно из рисунка, потенциалы катодных волн (А и В) и анодных (А' и В') сильно различаются по потенциалам. Высоты волн, как первой (волна А) так и второй (волна В), линейно возрастают с увеличением концентрации хромата калия в расплаве (рис. 3).

Аналогично, нами изучено электровосстановления бихромат-иона в эквимольном расплаве KCl-NaCl при 1023 К. При добавлении бихромат-иона в эквимольный расплав KCl-NaCl происходит появление в катодном цикле циклической вольтамперограммы также трех хорошо воспроизводимых волн: первая (волна А) при потенциалах: $-(1.4-1.5)$ В, $-(1.9-2.1)$ В – вторая (волна В) и $-(2.3-2.4)$ В – третья (волна С) (рис. 4).

Отличительная особенность анодного цикла циклической вольтамперограммы (кривая 2) состоит в том, что в областях потенциалов катодных волн на анодном цикле не наблюдаются волны анодного растворения продуктов катодного цикла. Волны анодного растворения наблюдаются в значительно более положительной области потенциалов, положительнее -0.5 В (волны А' и В'). Как видно из рис. 4, при возрастании концентрации бихромат-ионов в расплаве происходит рост первой и второй катодных волн восстановления бихромат-ионов. Можно также заметить, что имеет место небольшое смещение волны в область положительных потенциалов. Причиной может служить изменение потенциала электрода сравнения при повышении концентрации бихромат-ионов, приводящие к изменению концентрации ионов кислорода в

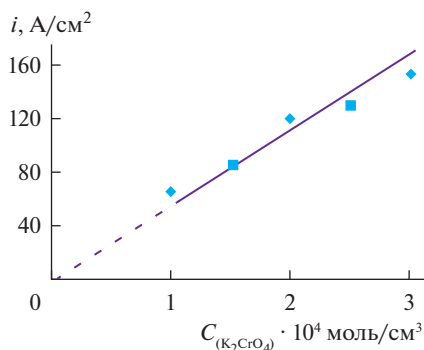


Рис. 3. Зависимость плотности тока первого катодного пика электровосстановления хромат иона от концентрации в расплаве KCl–NaCl (1 : 1)–K₂CrO₄ на платиновом катоде. $V = 0.1$ В/с, $T = 1023$ К.

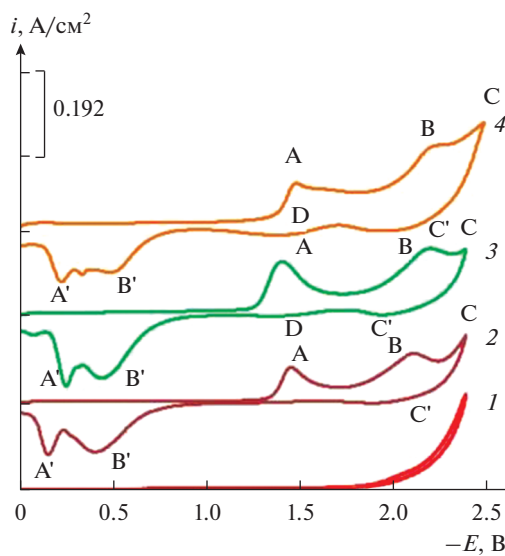


Рис. 4. Вольтамперные зависимости расплава KCl–NaCl (1 : 1)–K₂Cr₂O₇ полученные при последовательном добавлении бихромата калия $C_{K_2Cr_2O_7} \cdot 10^4$ моль/см³): 1 – фоновый электролит KCl–NaCl (1 : 1); 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.5. Электрод сравнения – платино-кислородный.

расплаве. При концентрациях бихромат ионов больше $1 \cdot 10^4$ моль/см³ на анодной ветви при потенциалах $-(1.5-1.6)$ В появляется небольшая волна D. По-видимому, появление этой волны связано с растворением металлического хрома, содержащегося в небольшом количестве в катодном осадке выделяющийся на второй волне В.

На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы при разных скоростях поляризации от 0.1 до 1.0 В/с для первой волны А восстановления бихромат-ионов. С увеличением скорости поляризации происходит рост высоты волны восстановления и ее смещение в относительную область потенциалов. Из рис. 5 также видно су-

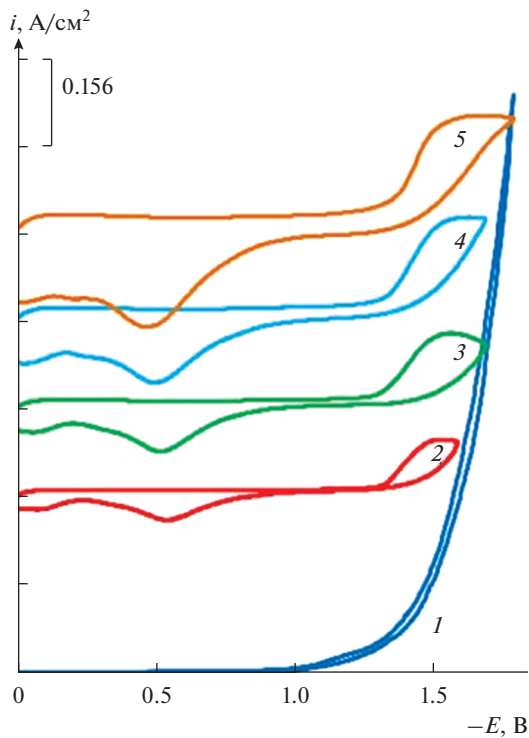


Рис. 5. Вольтамперные зависимости расплава $\text{KCl-NaCl (1 : 1)-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, полученные при последовательном увеличении скорости развертки потенциала: 1 – фоновая кривая KCl-NaCl (1 : 1) , скорость поляризации: 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.5; 5 – 1.5 В/с; $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1 \cdot 10^4$ моль/см³, $T = 1023$ К. Электрод сравнения – платино-кислородный.

щественное (~ 1.0 В) различие в потенциалах пиков катодной волны восстановления и волны окисления продукта катодного цикла. Столь большое различие в потенциалах волн на циклической вольтамперной зависимости может свидетельствовать о необратимости электродного процесса протекающего на первой волне электровосстановления бихромат-ионов.

Объяснение природы электродных реакций, протекающих при электровосстановлении хромат- и бихромат-ионов и установлении форм электрохимически активных частиц, участвующих в этих процессах, возможно на основе кислотно-основных равновесий, имеющих место в эквимольном расплаве, содержащем хромат и бихромат-ионы. Как было установлено Ю.К. Делемарским, В.И. Шаповалом, О.Г. Циклаури [14, 15] в хлоридном расплаве KCl-NaCl , содержащем хромат-ион имеет место кислотно-основное равновесие



Поэтому в эквимольном расплаве $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{CrO}_4$ будут содержаться ионы CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, равновесные концентрации этих ионов будут определяться константой устойчивости CrO_4^{2-} по реакции (1). Потенциостатический электролиз расплава

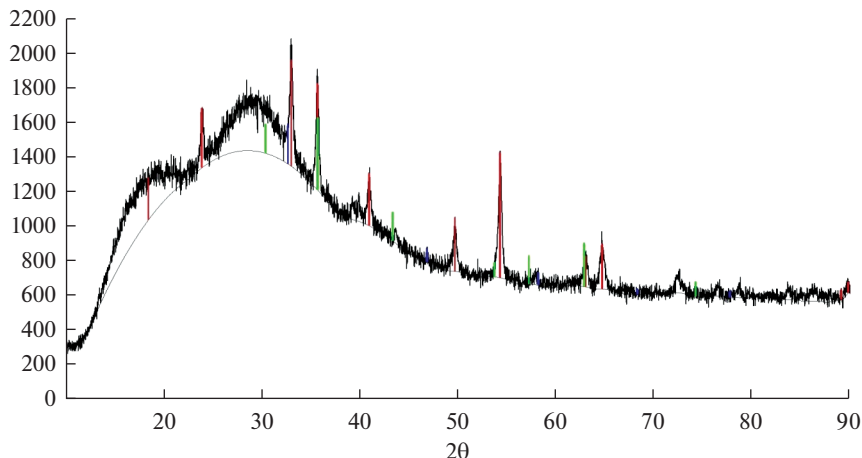
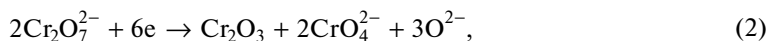


Рис. 6. Результаты РФА катодного осадка, полученного электролизом расплава $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{CrO}_4$ при потенциале -1.40 В относительно платино-кислородного электрода сравнения. $C_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $T = 1023$ К.

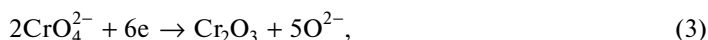
$\text{KCl-NaCl (1 : 1)-K}_2\text{CrO}_4$ ($2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) при потенциалах первой и второй волн при температуре 1023 К дает один продукт Cr_2O_3 (рис. 6). Потенциостатический электролиз расплава $\text{KCl-NaCl (1 : 1)-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) при потенциалах первой волны восстановления дает продукт, также состоящий из оксида хрома, а при потенциалах второй волны восстановления дает продукт состоящий из смеси оксидов хрома и металлического хрома (рис. 7).

На основании результатов анализа циклических вольтамперных зависимостей расплавов $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{CrO}_4$ и $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и кислотно-основных равновесий, реализуемых в этих расплавленных системах можно предположить следующие механизмы электровосстановления хромат и бихромат-ионов.

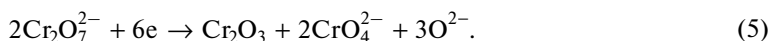
На первой волне в расплаве $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{CrO}_4$:



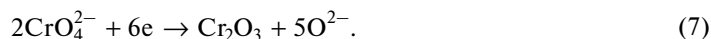
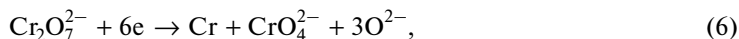
на второй волне в расплаве $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{CrO}_4$:



На первой волне в расплаве $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



На второй волне в расплаве $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



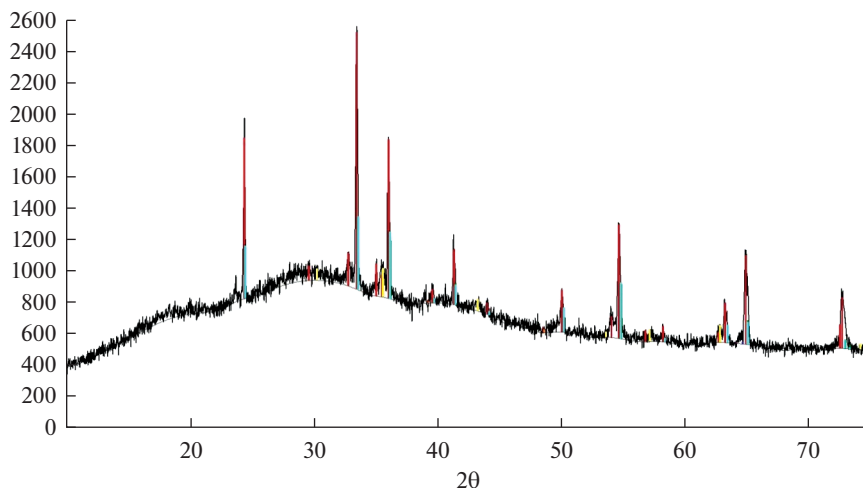


Рис. 7. Результаты рентгенофазового анализа катодного осадка, полученного электролизом расплава $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при потенциале -2.10 В относительно платино-кислородного электрода сравнения. $C_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $T = 1023$ К.

*Совместное электровосстановления ионов хрома и бора
в эквимольном расплаве KCl-NaCl*

Выше приведенные экспериментальные данные по электровосстановлению кислородсодержащих ионов хрома (CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) свидетельствует о том, что процесс электровосстановления ионов хрома осуществляется в две стадии. На второй стадии электровосстановления бихромат-иона протекающая при потенциалах близких к потенциалам разложения эквимольной расплавленной смеси хлоридов щелочных металлов возможно выделение металлического хрома. Для электрохимического получения боридов хрома необходимо иметь представление о механизме совместного электровыделения этих элементов из эквимольного расплава KCl-NaCl . В связи с этим, нами были проведены исследования по изучению процесса совместного электровосстановления ионов хрома с фтор-борат-ионами на платиновом электроде в хлоридном расплаве. Эксперименты по изучению процесса совместного электровосстановления бихромат-ионов и тетраборат-ионов проводили следующим образом. В начале в фоновый электролит KCl-NaCl (1 : 1) добавляли дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ получили вольтамперные зависимости электровосстановления ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Затем в расплав $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ добавляли KBF_4 и получали вольтамперные в зависимости от совместного электровосстановления ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и BF_4^- . Результаты вольтамперометрических измерений совместного электровосстановления ионов бора и дихромат-ионов на платиновом электроде в эквимольном расплаве KCl-NaCl представлены на рис. 8. Как видно, из рисунка (кривая 2) при добавлении KBF_4 происходит возрастание и смещение первой (волна А) и второй (волна В) волны электровосстановления бихромат-ионов в область более отрицательных потенциалов. По-видимому, смещение потенциалов в отрицательную область связано с изменением потенциала электрода сравнения при введении в расплав фторбората калия. Волны восстановления бихромат-ионов становятся более выраженными, на них появляются диффузионные пики.

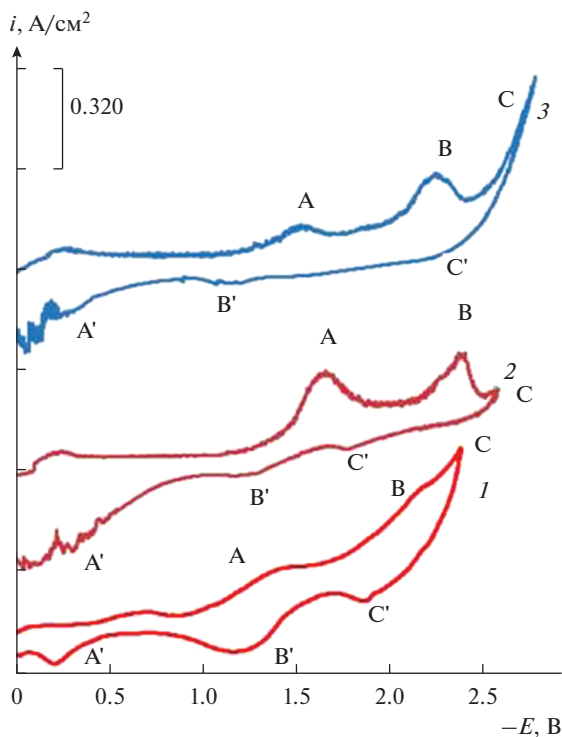


Рис. 8. Вольтамперные зависимости расплава $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-KBF}_4$ полученные на платиновом электроде относительно квазиобратимого платино-кислородного электрода сравнения при последовательном добавлении бихромата калия 1 – $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/ cm^3 ; 2 – $C_{\text{KBF}_4} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/ cm^3 ; 3 – $C_{\text{KBF}_4} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/ cm^3 ; $T = 1023$ К, $V = 0.1$ В/с.

При увеличении концентрации фторбората калия высота первой волны А уменьшается, а вторая волна В растет. В анодном цикле циклической вольтамперограммы с добавлением KBF_4 высоты волн А и В анодного растворения уменьшаются (кривая 2), а при увеличении концентрации KBF_4 волна В вообще исчезает (кривая 3). Растворение продукта катодного цикла происходит при потенциалах положительнее -0.5 В, хотя при потенциалах -1.1 – -1.0 В имеется очень слабо выраженная волна В'.

Изменение вольтамперных зависимостей электровосстановления бихромат-ионов при введении фторборат ионов можно объяснить на основе кислотно-основных взаимодействий в расплаве $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-KBF}_4$. Бихромат-ион может взаимодействовать с ионом KBF_4^- по следующей реакции



Фторборат-ион играет роль не только источника бора, но и является акцептором ионов O^{2-} для образования оксифторидных комплексов хрома $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$ и бора VOF_2^- , VOF .

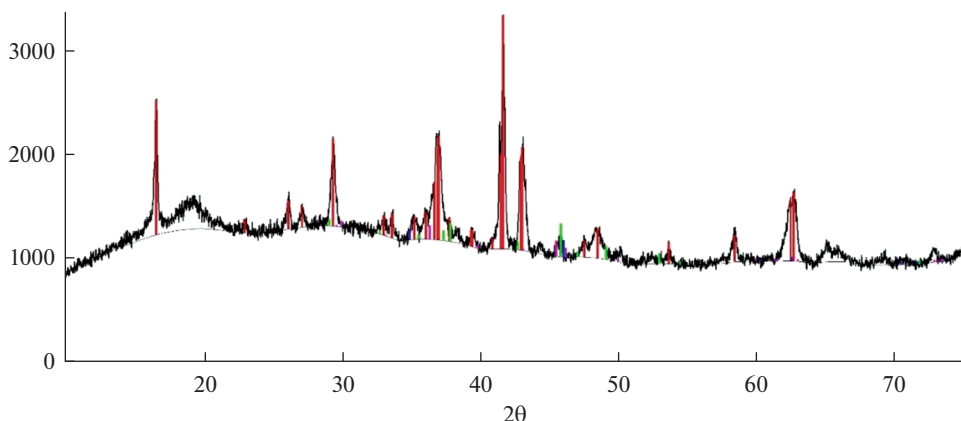
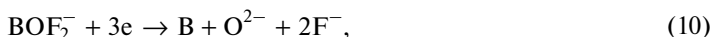
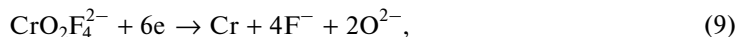


Рис. 9. Рентгенограмма катодного продукта, полученного при совместном электрохимическом восстановлении ионов хрома и бора из электролита $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-KBF}_4$, при $T = 1073 \text{ K}$, $E = -2.7 \text{ В}$, $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 3.0 \text{ мол. \%}$, $C_{\text{KBF}_4} = 3.0 \text{ мол. \%}$.

Электрохимические реакции, которые протекают на катоде, можно записать следующим образом



на аноде:



Поскольку потенциалы восстановления оксифторидных комплексов хрома и бора существенно различаются (более 0.7 В), следовательно, синтез боридов хрома возможен в кинетическом режиме. Для подтверждения возможности получения боридов хрома в галогенидно-оксидном расплаве $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-KBF}_4$ нами проведен потенциостатический электролиз при потенциалах завершения второй волны восстановления. Концентрация бихромата калия и фторбората калия в расплаве изменялись в интервале 1.0–5.0 мол. %. Потенциал электролиза составлял 2.5–2.7 В относительно платино-кислородного электрода. Для накопительного электролиза в качестве катода применяли вольфрамовую проволоку диаметром 3.0 мм. Как показали проведенные электролизы материал катода платина или вольфрам не влияет на состав катодного продукта. Анодным и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. Температура электролиза 1023 К. Потенциостатический электролиз продолжительностью 1.0 ч приводит к образованию на катоде металло-солевого осадка в виде “груши”. По окончании электролиза катодный осадок отмывали от электролитов в кипящей дистиллированной воде, фильтровали, высушивали при температуре 150°C.

Полученные порошки катодных осадков подвергнуты рентгенофазовому анализу на порошком дифрактометре D2 PHASER. Результаты анализа представлены на рис. 9.

Результаты РФА подтверждают, что катодный осадок состоит из смеси фаз боридов хрома CrB_2 , Cr_5B_3 , Cr_2B_3 .

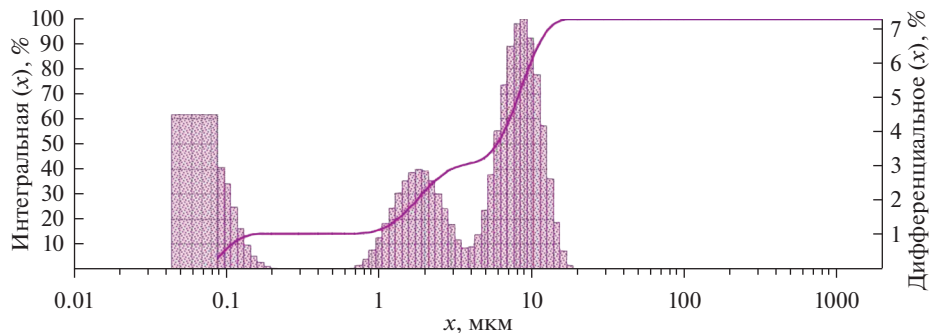


Рис. 10. Гранулометрический анализ катодного продукта, полученного при электрохимическом восстановлении ионов хрома и бора из электролита $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-KBF}_4$, при $T = 1073 \text{ K}$, $E = -2.7 \text{ В}$, $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 3.0 \text{ мол. \%}$, $C_{\text{KBF}_4} = 3.0 \text{ мол. \%}$. Катод – вольфрамовая проволока, анод – графитовый тигель.

Исследование гранулометрического состава катодных осадков на лазерном анализаторе размера частиц показал, что синтезированные порошки боридных фаз хрома состоят из трех фракций: первая – 35–200 нм; вторая – 0.7–4.0 мкм; третья – 4.0–20 мкм (рис. 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что электровосстановление ионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в эквимольном расплаве NaCl-KCl происходит в две стадии с образованием на первой стадии Cr_2O_3 . На второй стадии также осаждается Cr_2O_3 в случае электровосстановления CrO_4^{2-} и смеси Cr_2O_3 и металлического хрома в случае электровосстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

2. Установлено, что фторборат-ион на фоне эквимольного расплава NaCl-KCl может взаимодействовать с ионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с образованием оксифторидных комплексов хрома $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$ и бора BOF_2^- , BOF . Показано, что совместным электровосстановлением оксифторидных комплексов хрома и бора возможно осуществление электрохимического синтеза в кинетическом режиме фаз боридов хрома.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М. Атомиздат, 1975.
2. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев, изд. АН УССР, 1960.
3. Kiessling R. The binary system chromium-boron. I phase analysis and structure of the zeta-andtheta-phases // Acta Chem Scand. 1949. 3. P. 595–602
4. Серебрякова Т.И., Неров В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М. Металлургия, 1991.
5. Серебрякова Т.И., Самсонов Г.В. Исследование условий получения боридов хрома // Журнал прикладной химии. 1967. 60. № 1. С. 3–8.
6. Серебрякова Т.И., Конвенская Б.А. Физические свойства боридных фаз хрома // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. 2. № 12. С. 2134–2138.
7. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я. Химия боридов // Успехи химии. 1956. 25. № 2. С. 190–241.
8. Эпельбаум В.А., Севастьянов Н.Г., Гуревич М.А., Ормонт Б.Ф., Жданов Г.С. О фазах, образующихся в системе Cr-B // ЖНХ. 1958. 3. № 11. С. 254–255.

9. Andrieux M.L. Su la preparation et les propriety des borides de columbium // Comptes rendus Acad. Sci.Paris. 1927. **184**. P. 91–92.
10. Andrieux L., Marion S. Preparation des borides de chrome par electrolysis ingle // Comptes rendus Acad. Sci.Paris. 1953. **236**. P. 805–809.
11. Miller G. Electrolytic Production of Boron // J. Electrochem. Soc. 1959. **106**. № 9. P. 815–818.
12. Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И. Электролитические порошки силицидов и боридов хрома // Порошковая металлургия. 1994. № 1. С. 11–15.
13. Kaptay G., Kuznetsov S.A. High-temperature electrochemical syntheses of borides from ionic melts // Plasmas and Ions. 1999. № 2. P. 45–56.
14. Шаповал В.И., Делимарский Ю.К., Циклаури О.Г. Изучение кинетики электровосстановления хроматов в расплаве NaCl–KCl // Укр. хим. журн. 1974. **40**. № 9. С. 941–945.
15. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Циклаури О.Г., Василенко В.А. Потенциометрическое изучение кислотно-основных реакций по Люксу в расплавленной эвтектике хлоридов калия и натрия // Укр. хим. журн. 1974. **40**. № 1. С. 8–13.

JOINT ELECTRO-RECOVERY OF CHROME AND BORON IONS AND ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CHROMIUM BORIDES IN HALOGENIDE OXIDE MELTS

Kh. B. Kushkhov¹, M. N. Adamokova¹, O. B. Ashinova¹, R. Kh. Karatsukova¹

¹*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekova”, Nalchik, Russia*

By the method of a cyclic voltammetry the process of electroreduction of oxygen-containing ions of chrome CrO_4^{2-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and processes of their joint electroreduction with fluorborat-ion BF_4^- in equimolar KCl–NaCl melt at temperature 1073 K were studied. It is shown that the electroreduction of CrO_4^{2-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions occurs in two stages with formation of chrome oxide Cr_2O_3 at the first stage. At the second stage in a case of electroreduction of CrO_4^{2-} ions Cr_2O_3 forms and a mix Cr_2O_3 and metal chrome forms in a case of electroreduction of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions. It is established that the fluorborat-ion in the equimolar KCl–NaCl background melt can interact with chrome ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ with formation of oxyfluoride chrome complexes, and boron complexes $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$, BOF_2^- , BOF. The possibility of electrochemical synthesis of chrome boride phases in halide-oxide melts by the method of joint electroreduction of oxyfluoride complexes of chrome and boron complexes is showed.

Keywords: voltammetry, halide-oxide melts, electrodeposition, chromate – and dichromate ions, oxide-fluoride complexes of chrome and boron, electrochemical synthesis, borides of chrome

REFERENCES

1. Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A. Boridy [Borida] M., Atomizdat, 1975. (in Russian).
2. Samsonov G.B., Markovskiy L.YA., Zhigach A.F., Valyashko M.G. Bor, yego soyedineniya i splavy [Boron, its compounds and alloys]. Kiyev, izd. AN USSR, 1960. (in Russian).
3. Kiessling R. The binary system chromium-boron. I phase analysis and structure of the zeta-andtheta-phases // Acta Chem Scand. 1949. **3**. P. 595–602.
4. Serebryakova T.I., Nerov V.A., Peshev P.D. Vysokotemperaturnyye boridy [High-temperature borides]. M. Metallurgiya, 1991. (in Russian).
5. Serebryakova T.I., Samsonov G.V. Issledovaniye usloviy polucheniya boridov khroma [Study of the conditions for producing chromium borides] // Zhurnal prikladnoy khimii. 1967. **60**. № 1. P. 3–8. (in Russian).

6. Serebryakova T.I., Konvenskaya B.A. Fizicheskiye svoystva boridnykh faz khroma [Physical advances of chromium boride phases] // Izv. AN SSSR. Neorganicheskiye materialy. 1966. **2**. № 12. P. 2134–2138. (in Russian).
7. Samsonov G.V., Markovskiy L.Ya. Khimiya boridov [Chemistry of borides] // Uspekhi khimii. 1956. **25**. № 2. P. 190–241. (in Russian).
8. Epel'baum V.A., Sevast'yanov N.G., Gurevich M.A., Ormont B.F., Zhdanov G.S. O fazakh, obrazuyushchikhsya v sisteme Cr–B [About phases formed in the Cr–B system] // ZHMKH. 1958. **3**. № 11. P. 254–255. (in Russian).
9. Andrieux M.L. Su la preparation et les propriety des borides de columbium // Comptes rendus Acad. Sci. Paris. 1927. **184**. P. 91–92.
10. Andrieux L., Marion S. Preparation des borides de chrome par electrolysis ingle // Comptes rendus Acad. Sci. Paris. 1953. **236**. P. 805–809.
11. Miller G. Electrolytic Production of Boron // J. Electrochem. Soc. 1959. **106**. № 9. P. 815–818.
12. Malyshev V.V., Kushkhov KH.B., Shapoval V.I. Elektroliticheskiye poroshki silitsidov i boridov khroma [Electrolytic powders of silicides and chromium borides] // Poroshkovaya metallurgiya. 1994. № 1. P. 11–15. (in Russian).
13. Kaptay G., Kuznetsov S.A. High-temperature electrochemical syntheses of borides from ionic melts // Plasmas and Ions. 1999. № 2. P. 45–56.
14. Shapoval V.I., Delimarskiy Yu.K., Tsiklauri O.G. Izucheniye kinetiki elektrovosstanovleniya khromatov v rasplave NaCl–KCl [Study of the kinetics of the electroreduction of chromates in NaCl–KCl melt] // Ukr. khim. zhurnal. 1974. **40**. № 9. P. 941–945. (in Russian).
15. Delimarskiy Yu.K., Shapoval V.I., Tsiklauri O.G., Vasilenko V.A. Potentsiometricheskoye izucheniye kislotno-osnovnykh reaktsiy po Lyuksu v rasplavlennoy evtectike khloridov kaliya i natriya [Potentiometric study of acid-base reactions according to Lux in the molten eutectic of potassium and sodium chlorides] // Ukr. khim. zhurnal. 1974. **40**. № 1. P. 8–13. (in Russian).