

ВЗАЄМОДІЯ ВОЛЬФРАМ (VI) ОКСИДУ ТА КАЛЬЦІЙ ВОЛЬФРАМАТУ В ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗПЛАВІ $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$

О. В. Медвежинська^{1*}, А. О. Омельчук^{1*}, І. А. Швайка², І. Д. Швайка², Л. І. Проскурка²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;

²Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка НАН України, просп. Академіка Палладіна, 34, Київ 03142, Україна
e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua*, olya_bosenko@ukr.net*

Методами ізотермічного насичення, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP–MS) та рентгенофазового аналізу досліджено взаємодію WO_3 та CaWO_4 з розплавленою евтектичною сумішшю $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ у температурному інтервалі 600–800 °С. Виявлено, що рівноважний вміст вольфраму у сольовій фазі, як за контакту з WO_3 , так і за контакту з CaWO_4 , є однаковим і закономірно зростає зі збільшенням температури за однаковим законом. Взаємодія триоксиду вольфраму з розплавом протікає через стадію утворення кальцій вольфрамату. Отримані результати дають підстави вважати, що при взаємодії зазначених оксигеновмісних сполук вольфраму утворюються гомогенні сольові фази потрійної системи $\text{CaCl}_2\text{--NaCl--CaWO}_4$, вміст у яких вольфрамату кальцію в температурному інтервалі 700÷800 °С задовільно описано залежністю $\ln S = 8,331 - 14057/T$.

Ключові слова: оксигеновмісні сполуки вольфраму, хлориди натрію, кальцію, розплавлена суміш, взаємодія.

ВСТУП. За оцінками фахівців [1], обсяг продажів вольфраму на світовому ринку у 2022 році склав \$ 5 090 000 000 і має тенденцію до зростання. Очікується, що у 2031 році цей показник сягатиме \$ 10 070 000 000, а це свідчить про значний економічний потенціал ринку споживання вольфраму та необхідність не лише вдосконалення технологічних процесів його виробництва, а й створення нових. Тож дослідження в цьому

напрямку мають не тільки наукове, а й прикладне значення.

В основу сучасного комерційного виробництва вольфраму покладено відновлення WO_3 воднем за 850 °С [2]. Відоме науково-технічне рішення характеризується великими питомими енерговитратами, потребує спеціального технологічного обладнання та дотримання техніки безпеки для роботи з воднем за високих температур [3].

Виконані останнім часом дослідження показали, що суттєвого прогресу у вирішенні проблеми вдосконалення вольфрамового виробництва можна досягнути, використовуючи можливості електрохімічного відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в розплавлених електролітах, зокрема методом (FFC Cambridge process) [4]. Суть зазначеного процесу полягає в тому, що оксигеновмісні сполуки тугоплавких металів (переважно оксиди) відновлюють у розплавленій суміші на основі хлоридів кальцію та натрію за рахунок електричного струму. При цьому метал виділяється на катоді, а зв'язані з ним аніони кисню розряджаються на аноді. Компоненти розпавленої електролітної суміші практично не беруть участі у відновленні. Оскільки у природних покладах вольфрам знаходиться у вигляді складнооксидних сполук, які утворюють його основні мінерали: вольфраміт $(\text{Fe/Mn})\text{WO}_4$ та шееліт (CaWO_4) , причому останнього значно більше, ніж вольфраміту [5], то доцільно дослідити придатність FFC-процесу для відновлення не лише WO_3 , а й CaWO_4 . Для реалізації електрохімічного відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в таких електролітних сумішах є необхідною інформація про їхню розчинність. Вважають, що взаємодія WO_3 з хлоридом кальцію (компонентом розпавленої суміші) може стати на заваді успішному електрохімічному відновленню оксигеновмісних сполук вольфраму зазначеним методом [6], оскільки WO_3 взаємодіє з хлоридом кальцію, утворюючи леткий оксохлорид вольфраму (WO_2Cl_2) , а це спричиняє його великі незворотні втрати та невисокий ступінь вилучення з вихідного продукту. Водночас відомо [7,

8], що електрохімічним відновленням WO_3 у розплавлених хлоридних сумішах можна отримувати не лише вольфрам, а й високоякісні вольфрамові покриття із дзеркальним блиском [9, 10]. Жодних застережень відносно впливу взаємодії триоксиду вольфраму з компонентами розпавленої електролітної суміші на результати електрохімічного відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в цих повідомленнях не наведено. У зв'язку з можливістю практичного використання зазначеного методу для отримання вольфраму з різних за складом оксигеновмісних сполук, дослідження їхньої взаємодії з рекомендованими розплавами має не лише науковий, а й практичний інтерес.

У цьому повідомленні представлено результати досліджень взаємодії WO_3 та CaWO_4 , які можна використати як вихідну сировину для отримання вольфраму з розпавленою сумішшю хлоридів натрію та кальцію евтектичного складу, рекомендованою для використання в ролі реакційного середовища у FFC-процесі [6, 7].

Метою виконаних досліджень було визначити розчинність WO_3 та CaWO_4 в евтектичному розпаві хлоридів натрію та кальцію та її залежність від температури.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використовували реактиви: WO_3 кваліфікації (ос. ч.), CaWO_4 (ч.), CaCl_2 (ч. д. а.) та NaCl (х. ч.). Розчинність оксигеновмісних сполук вольфраму досліджували в попередньо переплавленій та ретельно зневодненій евтектичній суміші складу, мол. %: $\text{CaCl}_2(52,0)$ – $\text{NaCl}(48,0)$ із температурою плавлення 507°C [11].

Розчинність досліджували методом ізотермічного насичення в діапазоні температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ на повітрі. Вміст вольфраму

в розплаві визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP–MS) [12]. Платиновий тигель, що містив 50,0 г вихідної суміші $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$, поміщали в електричну піч шахтного типу. До завантаженої маси розплаву додавали 5,0 г WO_3 або CaWO_4 у вигляді порошку з розміром часток не більшим за 30 мкм. Суміш солей з наважкою досліджуваної оксигеновмісної сполуки вольфраму плавили, доводили до заданої вихідної температури (600 °C) і ретельно перемішували платиновою ложечкою, після чого термостатували впродовж кількох годин із метою розділення рідкої та твердої фаз. Після термостатування з верхнього шару розплаву відбирали пробу на аналіз. Потім температуру досліджуваної суміші піднімали, знову ретельно перемішували та термостатували не менше години. Підвищення температури здійснювали з кроком в 50 °C до досягнення заданого кінцевого значення (800 °C). Температуру печі вимірювали Pt–PtRh-термопарою, температурний режим задавали терморегулятором ТРП 08-тп.

Відібрані за кожної температури проби сольового розплаву готували до аналізу методом кислотного розкладання з використанням мікрохвильової печі ETNOS фірми MILISTONE (Італія) на основі стандартних аналітичних процедур [13].

Вміст вольфраму в пробах визначали за допомогою мас-спектрометра високої роздільної здатності з індукційно-зв'язаною плазмою HR ICP-MS Thermo Element 2 [13] в лабораторії ІГМР імені М. П. Семененка НАН України. Для зовнішнього градування використовували мультиелементний стандартний розчин Inorganic Ventures IV-ICPMS-71B. У ролі внутрішнього

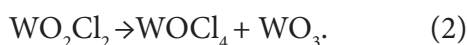
стандарту використовували індій (^{115}In) (10 ppb). Достовірність аналізів контролювали шляхом вимірювання стандарту Inorganic Ventures MSW–10PPM–125ML.

Фазовий склад залишку твердої фази за кожної температури визначали рентгенофазовим аналізом на дифрактометрі «ДРОН-3М» із CuK_α -випромінюванням методом порошку та з комп'ютерною реєстрацією рентгенограм. Отримані дифрактограми розшифровували за допомогою програми Match! із використанням бази даних COD [14, 15].

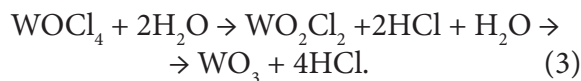
Раніше було показано [16, 6], що триоксид вольфраму реагує з хлоридом кальцію. Результатом цієї взаємодії є вольфрамат кальцію та діоксидхлорид вольфраму:



який має температуру плавлення 265 °C [17] та розкладається при нагріванні: [16]



Оксотетрахлорид вольфраму має температуру плавлення 211 °C, кипить близько 230 °C та розкладається [18]. За наявності слідів вологи в атмосфері повітря [16], як WOCl_4 , так і WO_2Cl_2 , розкладаються з утворенням триоксиду вольфраму та HCl :



Оскільки досліди виконували в атмосфері повітря, а в ньому завжди є певна кількість вологи, утворені при взаємодіях (1) та (2) оксохлориди вольфраму за її присутності розкладалися згідно (3) до триоксиду вольфраму, який внаслідок великої питомої маси (7,16 г/см³) практично не сублімувався з розплаву.

Відомо також [19, 20], що вольфрамат кальцію утворює з хлоридом кальцію гомогенні розчини у розплавленому стані з евтектичною точкою, що відповідає складу, мол.%: CaCl_2 (95,0) – CaWO_4 (5,0) і має температуру плавлення 735 °С. Інформація про можливу взаємодію:



та діаграми стану систем: $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-NaCl}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-CaCl}_2$, $\text{CaWO}_4\text{-NaCl-CaCl}_2$, на жаль, відсутня.

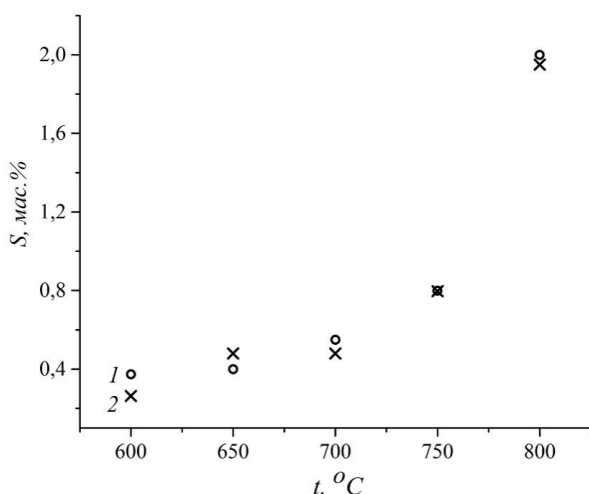


Рис.1. Рівноважний вміст вольфраму у розплавленій евтектичній суміші хлоридів натрію та кальцію за різних температур при контакті з триоксидом вольфраму (1) та з вольфраматом кальцію (2)

Fig. 1. The equilibrium content of tungsten in the molten eutectic mixture of sodium and calcium chlorides at different temperatures incontact with tungsten trioxide (1) and with calcium tungstate (2).

Аналіз результатів, отриманих методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, показав, що рівноважний вміст вольфраму (у перерахунку на чистий метал) у розплавленій евтектичній суміші

хлоридів натрію та кальцію як за контакту з триоксидом вольфраму, так і за контакту з вольфраматом кальцію, за різних температур у межах похибки визначення має приблизно однакові значення (рис.1).

За результатами рентгенофазового аналізу вольфрам у рівноважній сольовій фазі в обох випадках ідентифікують у вигляді вольфрамату кальцію (рис. 2).

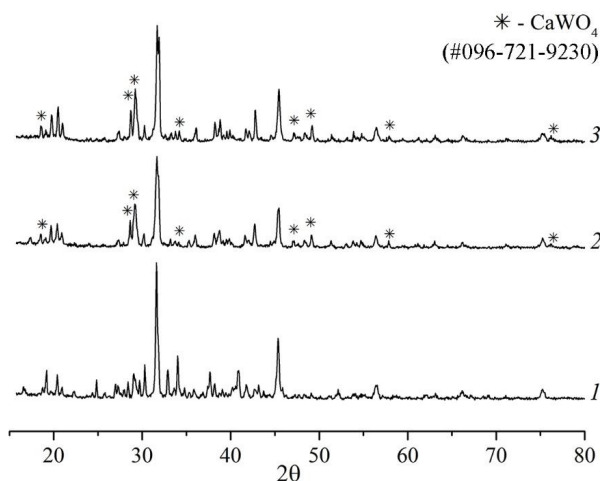


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків вихідної суміші $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ (1) та після контакту з WO_3 (2) і CaWO_4 (3) за 800 °С протягом 1 год.

Fig. 2. X-ray diffractograms of samples of the original $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ mixture (1) and after contact with WO_3 (2) and CaWO_4 (3) at 800 °C for 1 h.

Інших фаз, в яких міг би він знаходитися у розплаві, не виявлено. Це дає підстави вважати, що взаємодія між триоксидом вольфраму та евтектичним розплавом хлоридів натрію і кальцію протікає через стадію хімічної взаємодії (1), а вольфрамат кальцію, що утворився, розчиняється за фізичним механізмом, утворюючи гомогенні однофазні розчини потрібної системи $\text{CaWO}_4\text{-CaCl}_2\text{-NaCl}$, інформація про

фазові рівноваги якої (в тому числі про координати її евтектики), на жаль, відсутня. Оксохлориди вольфраму не реєструють у досліджених зразках сольових фаз тому, що вони термічно нестійкі і за температур експерименту, які значно перевищують їхню температуру плавлення, розкладаються, наприклад, за схемою (3). Відмічено, що розчинність як триоксиду вольфраму, так і вольфрамату кальцію значною мірою залежить від температури. Так, наприклад, якщо в інтервалі температур від 600 до 700 °С рівноважна концентрація вольфраму в середньому зростає в 1,7 разів, то в інтервалі 700÷800 °С – у 3,9 разів. Аналогічний характер має залежність розчинності вольфрамату кальцію в евтектичному розплаві хлоридів натрію та кальцію від температури, яку наведено у роботі [7]. Така температурна залежність розчинності може

бути зумовлена різною варіантністю фазових рівноваг багатокомпонентної системи $\text{WO}_3(\text{CaWO}_4)\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ в областях, суміжних з ізотермічною площиною, дотичною до точки евтектичних перетворень бінарної системи $\text{CaWO}_4\text{--CaCl}_2$ (735 °С [20]). Розчинність вольфрамату кальцію, визначена методом ізотермічного насичення і наведена в цьому повідомленні, є значно вищою, ніж результати, отримані у роботі [7] (табл.). Це може бути зумовлено тим, що останні отримано ваговим методом за втратою маси таблетованого зразка CaWO_4 , який контактував із розплавом через порувату нікелеву плівку. У наших дослідях дрібнодисперсні зразки оксигеновмісних сполук вольфраму безпосередньо контактували з розплавом, а його вміст у сольовій фазі визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP–MS).

Таблиця – Розчинність вольфрамату кальцію в евтектичній суміші $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ за різних температур

Table – Solubility of calcium tungstate in the eutectic mixture $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ at different temperatures.

Температура, °С	Розчинність CaWO_4 , мас. %	
	визначена методом ізотермічного насичення за результатами мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP–MS)	визначена ваговим методом за втратою маси вихідного таблетованого зразка [7]
600	0,41	0,02
650	0,75	0,04
700	0,75	0,10
750	1,25	0,20
800	3,05	0,80

Розчинність вольфрамату кальцію (x , мол. част.) в інтервалі температур $700\div 800^\circ\text{C}$ задовільно апроксимується рівнянням $\ln x = a - b/T$ [21] (рис. 3). Методом най-

менших квадратів було визначено коефіцієнти цього рівняння, які мають наступні значення:

$$\ln S = 8,331 - 14057/T.$$

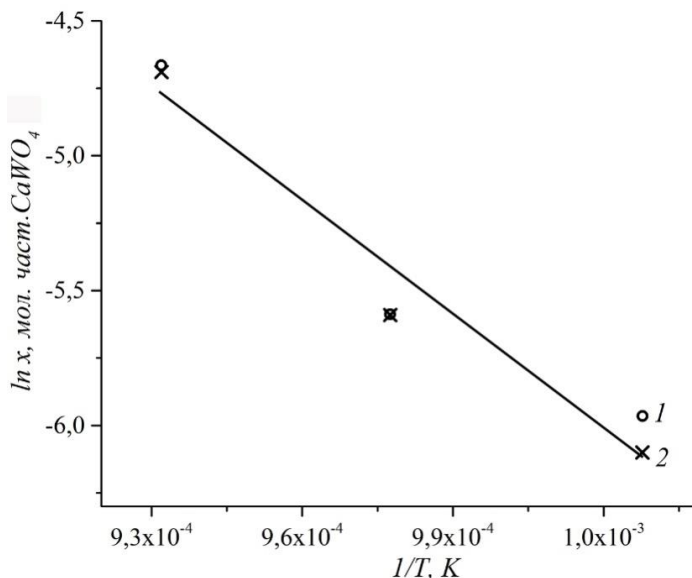


Рис. 3. Рівноважний вміст вольфрамату кальцію у розплавленій евтектичній суміші хлоридів натрію та кальцію за різних температур при контакті з триоксидом вольфраму (1) та з вольфраматом кальцію (2)

Fig. 3. The equilibrium content of calcium tungstate in the molten eutectic mixture of sodium and calcium chlorides at different temperatures in contact with tungsten trioxide (1) and with calcium tungstate (2).

В окремих дослідях визначали фазовий склад твердого залишку вихідного триоксиду вольфраму, який залишався після ізо-термічної витримки розплаву $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ з WO_3 . Для цього розплав після термостатування за заданої температури швидко виймали з печі і охолоджували за кімнатної температури. Після охолодження сольову фазу відмивали дистильованою водою, а твердий залишок сушили до постійної маси та аналізували методом рентгенофазового аналізу (рис. 4).

Відмиті та висушені зразки осади, отримані за температур $550\text{--}700^\circ\text{C}$, мають блідо-жовте забарвлення, яке переходить у біле у

зразках, отриманих за температур, вищих за 750°C . За результатами рентгенофазового аналізу у складі твердого залишку після контакту з розплавом фіксуємо, головним чином, дві фази: кальцій вольфрамат та вольфрам (VI) оксид, вміст яких залежить від температури ізо-термічної витримки. За температур, вищих за 750°C , на дифрактограмах реєструються виключно рефлексії, які належать фазі CaWO_4 (рис. 4). Оцінку вмісту фаз в осадах, отриманих після відмивання сумішей, які термостатували, проводили за допомогою методу Рітвельда та програмного забезпечення Match на основі результатів РФА (рис. 5).

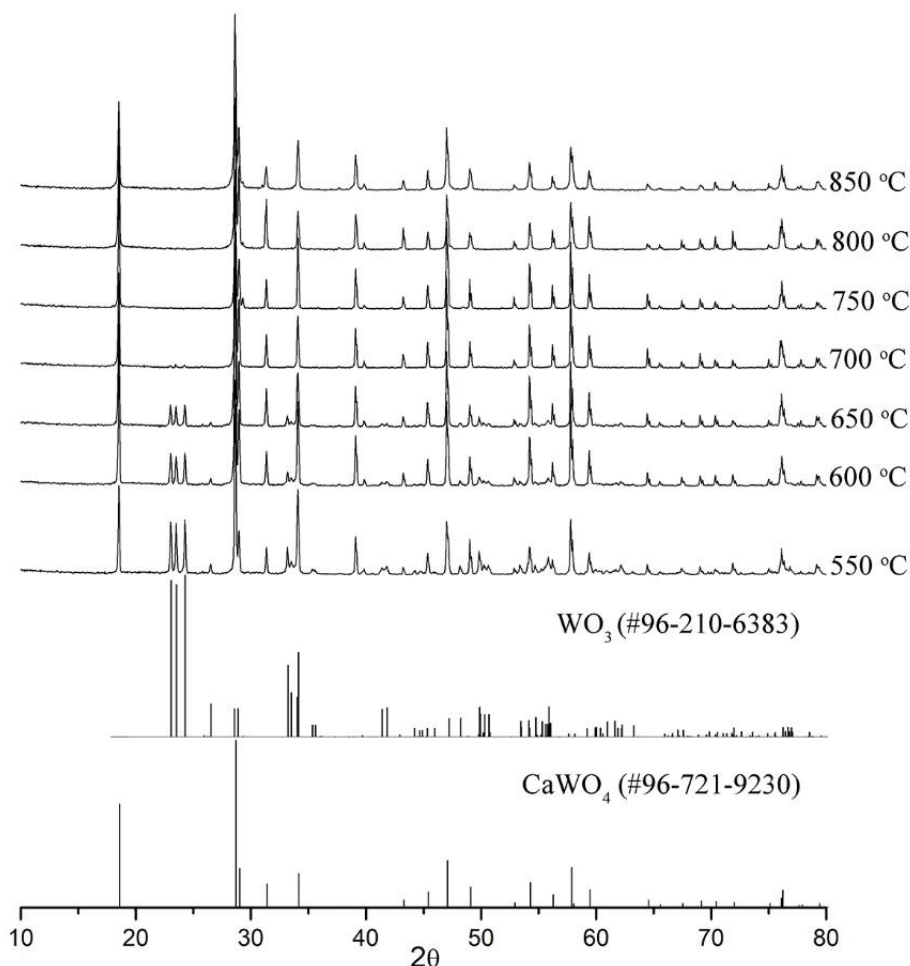


Рис. 4. Дифрактограми твердого залишку при насиченні WO_3 розплаву CaCl_2 - NaCl за різних температур

Fig. 4. Diffractograms of the solid residue upon WO_3 saturation of the CaCl_2 - NaCl melt at different temperatures.

Отримані результати свідчать на користь того, що розчинення триоксиду вольфраму у розплавленій суміші хлоридів натрію та кальцію протікає через стадію утворення кальцій вольфрамату (1). Не виключено, що при цьому може утворюватися вольфрамат натрію, однак прямих

доказів цьому не виявлено. За температур, вищих за 750 °C, практично весь завантажений триоксид вольфраму перетворюється на вольфрамат кальцію. Це дає підстави стверджувати, що у розплавленій сольовій фазі вольфрам знаходиться переважно у вигляді вольфрамату кальцію.

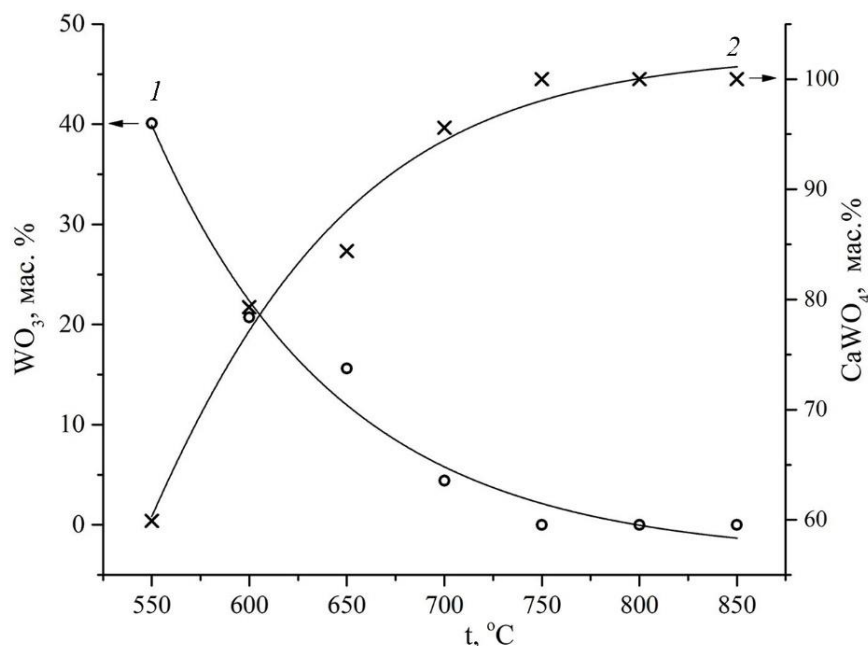


Рис. 5. Вміст вольфрам (VI) оксиду (1) та кальцій вольфрамату (2) в твердому залишку в інтервалі температур 550÷850 °C

Fig. 5. The content of tungsten (VI) oxide (1) and calcium tungstate (2) in the solid residue in the temperature range of 550÷850 °C.

ВИСНОВКИ. При взаємодії як триоксиду вольфраму, так і вольфрамату кальцію рівноважний вміст вольфраму у розплавленій евтектичній суміші хлоридів натрію та кальцію в температурному інтервалі 600÷800 °C є приблизно однаковим і зростає зі збільшенням температури за однаковим законом. Це дає підстави вважати, що у розплавленій сольовій фазі вольфрам знаходиться переважно у вигляді вольфрамату кальцію, а взаємодія триоксиду вольфраму з розплавом протікає через стадію утворення вольфрамату кальцію. На користь цього свідчать результати аналізу залишку, утвореного після взаємодії WO_3 з розплавленою сумішшю $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$. Що вищою є температура, то інтенсивніше про-

тікає взаємодія між триоксидом вольфраму та хлоридом кальцію. За температур, вищих за 750 °C, практично весь завантажений триоксид вольфраму перетворюється на вольфрамат кальцію. У температурному інтервалі 700÷800 °C розчинність вольфрамату кальцію в евтектичному розплаві $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ задовільно описано залежністю $\ln S = 8,331 - 14057/T$.



Роботу виконано в межах теми відомчого замовлення 326Е «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторидних батарей, паливних комірок та генераторів водню», державний реєстраційний номер: 0123U100606.

THE INTERACTION OF TUNGSTEN (VI) OXIDE AND CALCIUM TUNGSTATE IN THE CaCl_2 -NaCl EUTECTIC MELT

**O.V. Medvezhynska^{1*}, A.O. Omelchuk^{1*},
I.A. Shvayka², I.D. Shvayka², L.I. Proskurka²**

¹*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Acad. Palladina Ave., 03142 Kyiv, Ukraine
and*

²*M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine,
34 Acad. Palladina Ave., 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua^{*},
olya_bosenko@ukr.net^{*}*

The interaction of tungsten (VI) oxide and calcium tungstate with a molten eutectic mixture of calcium-sodium chlorides in the temperature range from 600 to 800 °C was investigated by the methods of isothermal saturation, mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) and X-ray phase analysis. It was noted that the solubility of both tungsten trioxide and calcium tungstate depends to a large extent on temperature. Thus, in the temperature range from 600 to 700 °C, the equilibrium concentration of tungsten increases by an average of 1.7 times, and in the range from 700 to 800 °C, its values increase by 3.9 times.

Based on the results obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry, it was found that the equilibrium content of tungsten (in the calculation of pure metal) in the molten eutectic mixture of sodium and calcium chlo-

rides both in contact with tungsten trioxide and in contact with calcium tungstate at different temperatures within the error of definition has approximately the same values. The obtained results indicate in favor of the fact that the dissolution of tungsten trioxide in the molten mixture of sodium and calcium chlorides proceeds through the stage of formation of calcium tungstate. It is possible that sodium tungstate may be formed in this case, but no direct evidence of this has been found. At temperatures higher than 750 °C, almost all of the loaded tungsten trioxide turns into calcium tungstate. This gives grounds for asserting that in the molten salt phase tungsten is mainly in the form of calcium tungstate.

The obtained results give reason to consider that the interaction of the mentioned oxygen-containing compounds of tungsten produces homogeneous salt phases of the ternary system CaCl_2 -NaCl- CaWO_4 , the content of which calcium tungstate in the temperature range of 700÷800 °C is satisfactorily described by the dependence $\ln S = 8.331 - 14057/T$.

Key words: oxygen-containing compounds of tungsten, chlorides of sodium, calcium, molten mixture, interaction.

ЛІТЕРАТУРА

1. Tungsten market: Information by Application (Metal Alloys, Tungsten Carbide, and Mill Products), End-Use (Automotive Parts, Aerospace Components), and Regions-Forecast Till 2031.
URL: <https://straitsresearch.com/report/tungsten-market> (дата звернення: 05.05.2023).
2. Lassner E., Schubert W. D. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element,

- alloys, and chemical compounds. Boston, MA: Springer, 1999. 422 p.
(<http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9>)
3. Wu Y., Lv Z., Sun H., J. Dang. Production of different morphologies and size of metallic W particles through hydrogen reduction. *J. Mater. Res. Technol.* 2019. **8** (5). P. 4687–4698. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.014>
 4. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts: Patent WO1999064638A1 UK Cambridge University, PCT/GB 99/01781 / Fray D.J., Farthing T.W., Chen Z., опубл. 1999.
 5. Yih S. W. H., Wang C. T. Tungsten : sources, metallurgy, properties and applications. New York: Plenum Press, 1979. 500 p.
 6. Erdoğan M., Karakaya I. Electrochemical reduction of tungsten compounds to produce tungsten powder. *Metall. Mater. Trans. B.* 2010. **41**. P. 798–804. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9374-4>
 7. Tang D., Xiao W., Yin H., Tian L., Wang D. Production of fine tungsten powder by electrolytic reduction of solid CaWO_4 in molten salt. *J. Electrochem. Soc.* 2012. **159** (6). P. E139–E143. <https://doi.org/10.1149/2.113206jes>
 8. Abdulaziz R., Brown L. D., Inman D., Simons S., Shearing P. R., Brett D. J. L. Novel fluidized cathode approach for the electrochemical reduction of tungsten oxide in molten LiCl-KCl eutectic. *Electrochem. Commun.* 2014. **41**. P. 44–46. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.01.022>
 9. Nohira T., Ide T., Meng X., Norikawa Y., Yasuda K. Electrodeposition of tungsten from molten KF-KCl-WO_3 and CsF-CsCl-WO_3 . *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168** (4). P. 046505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf266>
 10. Meng X., Norikawa Y., Nohira T. Electrodeposition of mirror surface β -W films in molten CsF-CsCl-WO_3 . *Electrochem. Commun.* 2021. **132**. P. 107139. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107139>
 11. The Fact™ and FactSage™ databases. URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PD.htm (дата звернення: 06.05.2023).
 12. Moens L., Jakubowski N. Double-Focusing Mass Spectrometers in ICPMS. *Analytical Chemistry News & Features: Report*, April 1, 1998. P. 251A–256A.
 13. Самчук А. І., Пономаренко О. М., Антоненко О. Г. Аналітичні схеми мікрохвильового розкладу гірських порід і мінералів та визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою. *Український хімічний журнал*. 2010. Т. 76, № 10. С. 115–121.
 14. Putz H., Match! Phase Analysis using powder diffraction, Crystal impact, Bonn, Germany. 2020. p. 151. URL: <http://www.crystal-impact.com/download/match3/Manual.pdf>
 15. Crystallography Open Database. URL: <http://www.crystallography.net> (дата звернення: 08.05.2023).
 16. Kim J. W., Lee D. N. Electrowinning of Tungsten From Fused Bath Composed of Calcium Chloride, Calcium Oxide and Tungstic Oxide *Daehan Hwahak Hoe Jee*, 1966. **10** (1). P. 32–42.
 17. Tungsten dichloride dioxide. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_dichloride_dioxide. (дата звернення: 07.05.2023).
 18. Tungsten (VI) oxytetrachloride. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten\(VI\)_oxytetrachloride](https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten(VI)_oxytetrachloride). (дата звернення: 07.05.2023).
 19. Kislyakov I.P., Smirnova I.N., Buynov B.I., Khomutova T.V., Tokunov O.I. Synthesis and solubility of barium, calcium and manganese tungstates in melts of some salts. *Physical chemistry of molten salts: Tr. 2 end*

All-Union. Meeting in physical chemistry of molten salts. October 15–20, 1963. pp. 116–120 [in Russian].

20. Blechschmidt U., Möbius R. Untersuchungen in den Systemen $\text{MCl}_2\text{--MWO}_4$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Band.* 1969. **368**. P. 181–186 [in German].
21. Daněš V. Physico-chemical Analysis of Molten Electrolytes: monograph / Elsevier. Bratislava, Slovak Republic, 2006. P. 112.

REFERENCES

1. Tungsten market: Information by Application (Metal Alloys, Tungsten Carbide, and Mill Products), End-Use (Automotive Parts, Aerospace Components), and Regions-Forecast Till 2031.
URL: <https://straitsresearch.com/report/tungsten-market> (accessed 05.05.2023).
2. Lassner E., Schubert W. D. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. Boston, MA: Springer. 1999. 422.
(<http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9>)
3. Wu Y., Lv Z., Sun H., J. Dang Production of different morphologies and size of metallic W particle sthrough hydrogen reduction. *J. Mater. Res. Technol.* 2019. **8** (5): 4687–4698.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.014>
4. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts: Patent WO1999064638A1 UK Cambridge University, PCT/GB 99/01781 / Fray D.J., Farthing T.W., Chen Z. 1999.
5. Yih S. W. H., Wang C. T. Tungsten : sources, metallurgy, properties and applications, *New York: Plenum Press.* 1979. 500.
6. Erdoğan M., Karakaya I. Electrochemical reduction of tungsten compounds to produce tungsten powder. *Metall. Mater. Trans. B.* 2010. **41**:798–804.
<https://doi.org/10.1007/s11663-010-9374-4>
7. Tang D., Xiao W., Yin H., Tian L., Wang D. Production of fine tungsten powder by electrolytic reduction of solid CaWO_4 in molten salt. *J. Electrochem. Soc.* 2012. **159** (6): E139–E143. <https://doi.org/10.1149/2.113206jes>
8. Abdulaziz R., Brown L. D., Inman D., Simons S., Shearing P. R., Brett D. J. L. Novel fluidized cathode approach for the electrochemical reduction of tungsten oxide in molten LiCl--KCl eutectic. *Electrochem. Commun.* 2014. **41**: 44–46.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.01.022>.
9. Nohira T., Ide T., Meng X., Norikawa Y., Yasuda K. Electrode position of tungsten from molten KF--KCl--WO_3 and CsF--CsCl--WO_3 . *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**(4): 046505.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf266>
10. Meng X., Norikawa Y., Nohira T. Electrode position of mirror surface $\beta\text{-W}$ films in molten CsF--CsCl--WO_3 . *Electrochem. Commun.* 2021. **132**: 107139.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107139>
11. The Fact™ and Fact Sage™ data bases.
URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PD.htm (accessed 06.05.2023).
12. Moens L., Jakubowski N. Double-Focusing Mass Spectrometers in ICPMS. *Analytical Chemistry News & Features: Report*, April 1, 1998. 251A–256A.
13. Samchuk A.I., Ponomarenko A.N., Antonenko O.H. Analytical schemes for the microwave decomposition of rocks and minerals and determination of microelements in them by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Ukrainian Chemical Journal.* 2010. **76** (10): 115–121 [in Ukrainian].
14. Putz H., Match! Phase Analysis using powder diffraction, Crystal impact, Bonn, Germany. 2020. p. 151 URL: <http://www.crystal-impact.com/download/match3/Manual.pdf>

15. Crystallography Open Database. URL: <http://www.crystallography.net> (дата звернення: 08.05.2023)
16. Kim J. W., Lee D. N. Electrowinning of Tungsten From Fused Bath Composed of Calcium Chloride, Calcium Oxide and Tungstic Oxide *Daehan Hwahak Hoe Jee*. 1966. **10** (1): 32–42.
17. Tungsten dichloride dioxide. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_dichloride_dioxide. (accessed 07.05.2023).
18. Tungsten (VI) oxytetrachloride. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten\(-VI\)_oxytetrachloride](https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten(-VI)_oxytetrachloride). (accessed 07.05.2023).
19. Kislyakov I.P., Smirnova I.N., Buynov B.I., Khomutova T.V., Tokunov O.I. Synthesis and solubility of barium, calcium and manganese tungstates in melts of some salts. Physical chemistry of molten salts: Tr. 2nd All-Union. Meeting in physical chemistry of molten salts. October 15–20. 1963. 116–120 [*in Russian*].
20. Blechschmidt U., Möbius R. Untersuchungen in Systemen $\text{MCl}_2\text{-MWO}_4$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Band*. 1969. **368**:181–186. [*in German*].
21. Daněš V. Physico-chemical Analysis of Molten Electrolytes: monograph / Elsevier. Bratislava, Slovak Republic, 2006. 112.

Стаття надійшла 12.04.2023.