трехвалентного As с транс - формой происходят существенные изменения спектральной картины в области 500 - 1000 см⁻¹.

1. Халитов Ф.Г., Кулагина Л.Г., Халитов К.Ф., Кокорев Г.И. Дипольные моменты и строение четырехчленных циклических соединений мышьяка. Научный журнал Куб ГАУ. 2012, №78 (04) С. 234-243. <http://ej.kubagro.ru/2012/04/pdf/19.pdf>.
2. Кокорев Г.И., Мусин Р.З., Бадрутдинов Ш.Х., Халитов Ф.Г. и др. Мышьякорганические соединения с As=N связью. XVII. Взаимодействие ариларсиндихлоридов с трет.-бутиламино// Журн. общей химии. - 1989. - Т.59. - Вып.7. - С.1551-1556.
3. Davidson G., Phillips S. The vibrational spectra of the diarylamido derivatives of phosphorus and arsenic// Spectrochim. Acta A. - 1979. - Vol.35. - №2. - P.141-146.
4. Sagan L.S., Zingaro R.A., Irgolic K.J. Alkoxy-, alkylthio-, and (organylseleno)dialkylarsines// J. Organometallic. Chem. - 1972. - V.39. - №2. - P.301-311.
5. Kober F. Transaminierungen und Dimethylaminodimet.// Z. Anorg. allg. Chem. - 1973. - Bd. 400. - S.285-293.
6. Kober F. Synthese und Eigenschaften von Bis(Dimethylarsino)-Aminen// Zeit. Anorg. allg. Chem. - 1973. - Bd.401. - S.243-254.
7. Чадаева Н.А., Халитов Ф.Г., Аввакумова Л.В. и др. Синтез и свойства некоторых диалкил(п- и о-бромфенил)- и (п- и о-нитрофенил)арсонитов// Журн. общей химии. - 1985. - Т.55. - Вып. 10. - С.2293-2297.
8. Халитов Ф.Г., Аввакумова Л.В., Чадаева Н.А. Дипольные моменты и конформации диалкиларсонитов// Журн. общей химии. - 1986. - Т.56. - Вып.9. - С.2061-2066.
9. Халитов Ф.Г., Аввакумова Л.В., Чадаева Н.А. и др. Об ориентации алкоксигрупп в некоторых соединениях трехвалентного мышьяка// Изв. АН СССР. - Сер.хим. - 1980. - №2. - С.299-304.

Жуковин С.В., Коваленко В.Л., Чернова О.В., Коток В.А.

Окислительно-восстановительный потенциал неодима

в эквимольном расплаве KCl-NaCl

*ФГБОУ ВО Вятский государственный университет
(Россия, Киров)*

doi:10.18411/lj-11-2018-169

idsp: ljjournal-11-2018-169

Аннотация

Одним из методов повышения жаропрочности, жаростойкости, коррозионной устойчивости и каталитической активности является получение диффузионных покрытий на основе редкоземельных металлов из расплавов ионных солей [1,2]. В качестве легирующих добавок используют неодим, но в литературе имеются данные о переменной валентности комплексных ионов в расплаве. Представление об относительной устойчивости валентных состояний можно получить с помощью окислительно-восстановительных потенциалов.

Ключевые слова: неодим, окислительно-восстановительный потенциал, расплав эквимоль KCl-NaCl

Для определения окислительно-восстановительного потенциала исходную соль трихлорида неодима электрохимически восстанавливали до дихлорида. Концентрацию дихлорида рассчитывали по количеству пропущенного электричества и аналитически. Расплав охлаждали в инертной атмосфере до комнатной температуры.

После опыта застывший расплав анализировался на содержание двух- и трехзарядных ионов неодима. Содержание трехвалентного неодима определяли прямым комплексонометрическим титрованием стандартным раствором трилона Б в присутствии индикатора (арсеназо 1), двухвалентного – по объему выделившегося водорода по реакции:

в кислом водном растворе, насыщенном водородом, в отсутствии кислорода.

В работе использовался разбавленный расплав (1,5 моль. %) то согласно [3] коэффициенты активности постоянны. Тогда можно использовать уравнение:

$$E = E^* + (RT/zF) \cdot \ln ([Nd^{3+}]/[Nd^{2+}])$$

Где E^* – условный стандартный потенциал (при равенстве концентраций Nd^{3+} и Nd^{2+}).

По наклону прямых в координатах $E - \ln([Nd^{3+}]/[Nd^{2+}])$ при восстановлении $NdCl_3$ определено количество электронов, которое составило $0,97 \pm 0,03$. Из этого следует, что электрохимическое восстановление протекает стадийно, и первая стадия: $NdCl_4^- + e \leftrightarrow NdCl_4^{2-}$. Зависимость условного окислительно-восстановительного потенциала от температуры приведена на рисунке 1.

Рис. 1. Зависимость E^* от температуры.

Полученная эмпирическая зависимость описывается уравнением:

$$E^* = -4,3 + 1,54 \cdot 10^{-3} T$$

Значения энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции:

Рассчитанные по уравнению $\Delta G^* = -zFE^*$ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Условные стандартные энергии Гиббса

T, К	1073	1098	1123	1148	1173
$-\Delta G^*$, кДж/моль	238	235	232	227	224

Обнаружено увеличение ΔG с повышением температуры.

Полученные значения энтальпии и энтропии составили: $\Delta H^* = -398$ кДж/моль, $\Delta S^* = -149$ Дж/моль·К. Зависимость условных констант равновесия от температуры приведена в таблице 2.

Таблица 2

Условные константы равновесия

T, К	1073	1098	1123	1148	1173
K^*	$3,36 \cdot 10^{11}$	$1,35 \cdot 10^{11}$	$4,99 \cdot 10^{10}$	$1,87 \cdot 10^{10}$	$7,94 \cdot 10^9$

Значения условных констант равновесия значительно больше единицы указывает на смещение равновесия в сторону образования $NdCl_3$.

1. Gupta C.K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths // International materials reviews. – 1992. – V. 37. – № 5. – P. 197 – 248.
2. Коган Б.И. Редкие металлы. – М.: Наука, 1979. – 356 с.
3. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. Наука, 1973. – 247 с.