

УДК 541.48-14:541.1:546.65

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРИДА ГОЛЬМИЯ В ЭКВИМОЛЬНОМ РАСПЛАВЕ NaCl–KCl

© 2019 г. О. В. Чернова^а*, С. В. Жуковин^а, Д. А. Кондратьев^а^аВятский государственный университет, Киров, Россия

*e-mail: olgavc_kirov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 30.11.2018 г.

Принята к публикации 17.12.2018 г.

Редкоземельные металлы и их сплавы находят применение в различных областях техники. Это обусловлено их уникальными физическими и химическими свойствами. Для получения покрытий с редкоземельными металлами, необходимы сведения о кинетике электродных процессов с их участием в солевых расплавленных средах. Эти вопросы для редкоземельных металлов недостаточно изучены. В данной работе определены кинетические параметры катодного восстановления ионов гольмия в эквимольном расплаве NaCl–KCl (коэффициенты переноса, гетерогенные константы скорости переноса заряда) методами хронопотенциометрии и хроновольтамперометрии в диапазоне температур 1073–1173 К и концентраций хлорида гольмия 1–10 мас. %. Определены зависимости кинетических параметров от температуры и концентрации хлорида редкоземельного металла. Предложен механизм восстановления комплексного иона в указанном расплаве: $\text{HoCl}_6^{3-} = \text{HoCl}_4^- + 2\text{Cl}^-$, $\text{HoCl}_4^- + e \rightarrow \text{HoCl}_4^{2-}$.

Ключевые слова: расплавы хлоридов, трихлорид гольмия, кинетические параметры, хронопотенциометрия, хроновольтамперометрия.

DOI: 10.1134/S0235010619050049

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к использованию редкоземельных металлов (РЗМ) в качестве легирующих добавок к другим металлам и сплавам обусловлен приданию последним уникальных свойств — жаростойкость, жаропрочность, коррозионная стойкость, каталитическая и сорбционная активность [1–4]. Все это относится и к сплавам на основе гольмия. Добавки гольмия к железу, алюминию позволяют получить материалы с особыми магнитными свойствами, которые используются в технике [5]. Удобным и перспективным способом получения перечисленных свойств металлических изделий является обработка поверхности их в расплавах солей с РЗМ. Процессы получения покрытий имеют электрохимическую природу, поэтому для управления этими процессами необходимо знать кинетику и механизм катодного восстановления ионов РЗМ.

Анализ литературных источников показал, что, несмотря на значительный интерес к электрохимическому поведению редкоземельных металлов в расплавленных хлоридах, нет единой точки зрения на механизм катодного восстановления. В работах [6, 7] высказано предположение, что редкоземельные металлы в ионных расплавах существуют в трехвалентном состоянии. В исследованиях [8, 9] показано устойчивое двухвалентное состояние РЗМ, доля двухвалентных ионов с увеличением температуры возрастает. Согласно [10, 11], редкоземельные элементы в хлоридных расплавах образуют комплексные группировки LnCl_6^{3-} и LnCl_4^{2-} . В литературных источниках недо-

статочной информации о кинетических параметрах катодного восстановления гольмия в эквимольном расплаве NaCl-KCl .

Учитывая перспективу использования сплавов на основе гольмия, необходимых современной технике, весьма важно всесторонне изучить процессы катодного восстановления ионов гольмия в расплавленных солевых электролитах. Цель данной работы состояла в исследовании процессов катодного восстановления ионов гольмия и получение количественных характеристик их разряда в эквимольном расплаве NaCl-KCl . Данные, полученные в работе, могут быть использованы для совершенствования технологии получения сплавов с РЗМ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент проводили с использованием рекомендаций, приведенных в работах [12, 13]. В работе использовали соли квалификации “х. ч.” Для получения эквимольной смеси NaCl-KCl предварительно высушенные хлориды калия и натрия смешивали в заданном соотношении и переплавляли в кварцевой ячейке. Затем продували осушенным хлороводородом в течение 2–3 ч. Хлорид гольмия очищали путем продувки парами тетрахлорида углерода по известной методике [14]. Для оценки остатков влаги в хлоридах гольмия использовали прибор Shimadzu DTG-60. Влагосодержание составляло около 0,4 мас. % от исходной массы при выдержке на воздухе до одной минуты.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Электровосстановление хлорида гольмия изучалось методами хронопотенциометрии (ХП) с диапазоном значений плотности тока $0,01\text{--}1,20\text{ А/см}^2$ и хроновольтамперометрии (ХВА) со скоростью развертки потенциала от 0,2 до 20 В/с [15]. ХП и ХВА зависимости получали с помощью потенциостата-гальваностата Р-150И. Эксперимент проводили в атмосфере очищенного аргона в температурном интервале 1073–1173 К и диапазоне концентраций хлорида гольмия 1–10 мас. %. Для исключения попадания влаги навеску хлорида гольмия взвешивали в закрытой пробирке. Хлорид гольмия вводили в расплав после заполнения аргоном и нагрева ячейки до температуры опыта. В трехэлектродной ячейке рабочим электродом служил молибден, вспомогательным и одновременно контейнером – стеклоуглеродный тигель. Измерения проводили относительно свинцового электрода сравнения, который состоял из молибденового токоподвода, погруженного в смесь состава Pb/NaCl-KCl (эквимоль) + 2,56 PbCl_2 мол. % [12]. Для исключения контакта кислородсодержащих соединений с расплавом, алундовый чехол свинцового электрода предварительно покрывали нитридом титана. Конструкционные материалы обрабатывали в расплаве эквимоль для удаления воздуха.

Собранную герметичную ячейку (рис. 1) из оптического кварца, в которой был закреплен тигель из стеклоуглерода (СУ-2000) помещали в печь СШОЛ с автоматическим регулированием температуры.

После опыта проводился химический анализ застывших солевых плавлен на содержание хлорида гольмия. Навеску отработанного расплава растворяли в дистиллированной воде, полученный раствор титровали комплексонометрическим методом с использованием индикатора арсеназо I. Разница между содержанием HoCl_3 перед опытом и в застывшем солевом плаве составляла не более 1%, что значительно меньше прочих погрешностей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кислородсодержащие примеси влияют на результаты эксперимента, поэтому предварительно снимались фоновые кривые. В эквимольном расплаве NaCl-KCl отсутствовали пики (ХВА) и площадки с переходным временем (ХП), что говорит об отсут-

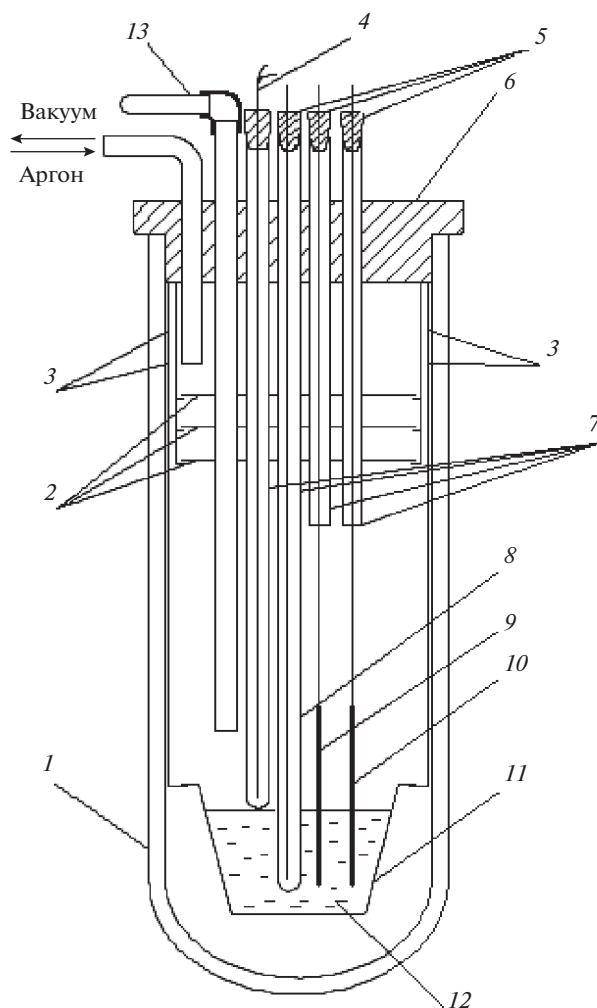


Рис. 1. Экспериментальная ячейка. 1 – пробирка из оптического кварца; 2 – экраны молибденовые; 3 – держатели молибденовые; 4 – термопара (хромель-алюмель); 5 – токоподводы молибденовые; 6 – пробка из вакуумной резины; 7 – кварцевые трубки; 8 – электрод сравнения; 9 – рабочий электрод; 10 – вспомогательный электрод; 11 – тигель; 12 – расплав; 13 – устройство для загрузки HoCl_3 .

ствии примесей в расплаве. При добавлении хлорида гольмия в эквимольный расплав на ХП кривой появляется площадка, а на ХВА – пик. Типичные ХП и ХВА кривые представлены на рис. 2.

Для определения кинетических параметров необходимо знать природу замедленной стадии, чтобы обоснованно подойти к выбору расчетных формул. Оценка обратимости проводилась по известным критериям [15].

В методе ХВА зависимость скорости развертки потенциала от тока пика – прямо пропорциональная, следовательно, процесс не является квазиобратимым. Критерием

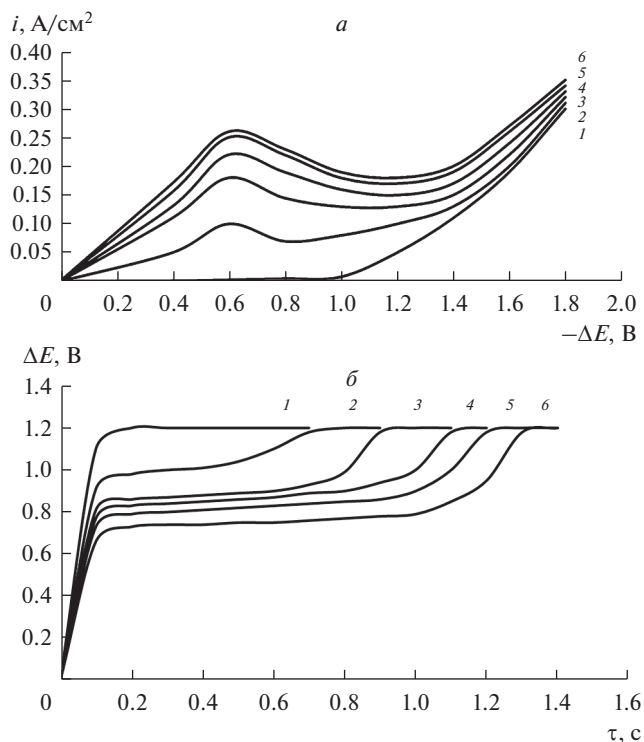


Рис. 2. Типичные хроновольтамперометрические (скорость развертки 1 В/с (1–3) и 5 В/с (4–6)) и хронопотенциометрические (плотность тока 1 A/cm^2) кривые. *a* – хроновольтамперометрические кривые: 1 – фоновая кривая расплава NaCl-KCl ; кривые расплава NaCl-KCl-HoCl_3 с различной концентрацией HoCl_3 : 2 – $C = 1$ мас. %, $T = 1073$ К; 3 – $C = 10$ мас. %, $T = 1173$ К; 4 – $C = 1$ мас. %, $T = 1073$ К; 5 – $C = 5$ мас. %, $T = 1123$ К; 6 – $C = 10$ мас. %, $T = 1173$ К; *б* – хронопотенциометрические кривые: 1 – фоновая кривая NaCl-KCl ; NaCl-KCl-HoCl_3 с концентрацией HoCl_3 (7 мас. %) с температурой: 2 – 1073; 3 – 1098; 4 – 1123; 5 – 1148; 6 – 1173 К.

обратимости является сравнение разности потенциала пика и полупика на ХВА-кривой с величиной, рассчитанной по уравнению (1) для обратимого процесса:

$$E_{p/2} - E_p = 2.20 \frac{RT}{zF}, \quad (1)$$

где E_p – потенциал пика, В; $E_{p/2}$ – потенциал полупика, В; z – число электронов; R – универсальная газовая постоянная; F – постоянная Фарадея.

В табл. 1 дано сравнение расчетных и экспериментальных величин $E_{p/2} - E_p$ при скорости развертки $v = 5$ В/с. Аналогичные значения получены для других условий эксперимента.

Значительное различие экспериментальных и расчетных значений позволяет утверждать о необратимости процесса. На необратимость процесса указывает разность катодного и анодного пиков в циклическом методе ХВА: $E_k - E_a = 0.263$ В при $C = 5$ мас. %, $T = 1123$ К. В ХП методе наблюдается нелинейная зависимость (рис. 3) в координатах

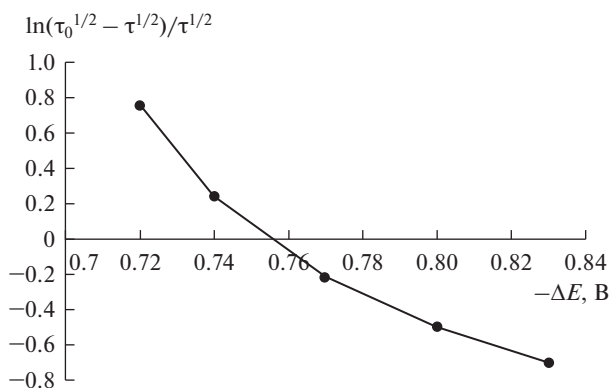


Рис. 3. Зависимость $\ln(\tau_0^{1/2} - \tau^{1/2})/\tau^{1/2}$ от ΔE , при $C = 3$ мас. %, $T = 1173$ К.

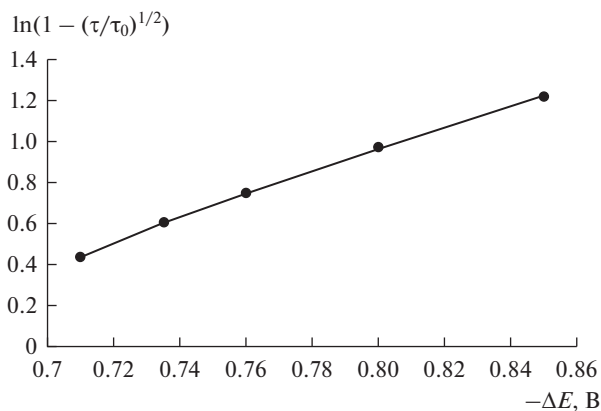


Рис. 4. Зависимость $\ln(1 - (\tau/\tau_0)^{1/2})$ от ΔE при $C = 3$ мас. %, $T = 1173$ К.

$\Delta E - \ln(\tau_0^{1/2} - \tau^{1/2})/\tau^{1/2}$, и линейная зависимость (рис. 4) в координатах $\Delta E - \ln(1 - (\tau/\tau_0)^{1/2})$ (τ_0 – переходное время, τ – текущее время), что также указывает на необратимость процесса.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения $E_{p/2} - E_p$, В

HoCl_6^{3-}	$C = 1$ мас. % $T = 1073$ К		$C = 5$ мас. % $T = 1123$ К		$C = 10$ мас. % $T = 1173$ К	
	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.
	0.20	0.46	0.21	0.46	0.22	0.47

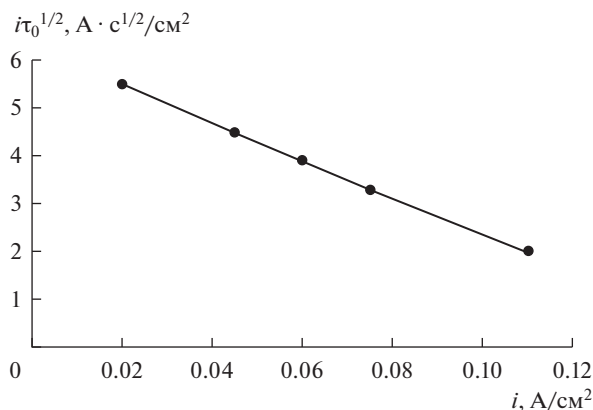


Рис. 5. Зависимость $i\tau_0^{1/2}$ от i при $C = 3$ мас. %, $T = 1123$ К.

По результатам ХП и ХВА измерений можно сделать вывод: процесс перезаряда ионов гольмия в эквимольном расплаве NaCl–KCl необратим во всем изученном диапазоне температур 1073–1173 К и концентраций хлорида гольмия 1–10 мас. %, скоростей развертки потенциала от 0.2 до 20 В/с (ХВА), плотностей тока 0.01–1.20 А/см² и переходного времени 0.01–1.5 с (ХП). Полученный вывод о необратимости перезаряда хлорида гольмия в хлоридном расплаве согласуется с работой [16].

Для хлорида неодима в ХП методе наблюдается уменьшение $i\tau_0^{1/2}$ с ростом плотности тока i (рис. 5), что в соответствии с работой [17] указывает на осложнение электродного процесса кинетическим током — предшествующей химической реакцией.

Так как РЗМ в хлоридных расплавах существуют преимущественно в виде комплексов, и кинетический ток, согласно [18], обычно связан с реакцией диссоциации комплексов, то предшествующей стадией электродного процесса, по нашему мнению, является процесс диссоциации комплексного иона HoCl_6^{3-} по уравнению (2):



С использованием расчетных значений коэффициентов диффузии работы [19] была определена константа скорости химической реакции по уравнению (3) для случая с предшествующей химической реакцией метода ХП.

$$i\tau_0^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} z F C D^{1/2}}{2} - \frac{\pi^{1/2} D^{1/2}}{2k} i, \quad (3)$$

где k — константа скорости химической реакции, D — коэффициент диффузии.

Значения константы скорости химической реакции в зависимости от концентрации и температуры представлены в табл. 2.

Поскольку значения $k \ll 1$, следует, что химическая реакция протекает медленно и это значительно осложняет процесс восстановления гольмия из хлоридного расплава.

Таблица 2

 Значения $k \cdot 10^3$

T, K	Концентрация HoCl ₃ , мас. %				
	1	3	5	7	10
1073	3.65	3.50	2.46	1.02	0.94
1098	3.71	3.72	2.53	1.12	1.02
1123	3.74	3.75	2.58	2.31	1.76
1148	3.92	3.82	2.84	2.34	1.95
1173	4.01	4.01	3.03	2.56	2.05

Таблица 3

 Значения αz

T, K	Концентрация HoCl ₃ , мас. %				
	1	3	5	7	10
1073	0.58	0.54	0.50	0.48	0.44
1098	0.63	0.60	0.56	0.54	0.49
1123	0.64	0.61	0.59	0.55	0.55
1148	0.65	0.62	0.59	0.58	0.57
1173	0.68	0.63	0.62	0.62	0.60

Значения αz и k_{fh}^0 (гетерогенная константа скорости переноса заряда) рассчитаны по уравнению (4) [14], представлены в табл. 3 и 4.

$$E_p = -1.14 \frac{RT}{\alpha z F} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{k_{fh}^0}{D^{1/2}} - \frac{RT}{2\alpha z F} \ln \alpha z V, \quad (4)$$

где α – коэффициент переноса.

Полученные значения $\alpha z < 1$, свидетельствуют, что электровосстановление HoCl₆ стадийно. Первой стадией является присоединение одного электрона по схеме: $\text{HoCl}_4^- + e \rightarrow \text{HoCl}_4^{2-}$. Одноэлектронный процесс восстановления РЗМ показан в работах [9, 12, 21]. В данной работе на ХП кривых обнаружена одна площадка с переходным временем, а на ХВА кривых – лишь один ток пика. Возможно, вторая стадия

Таблица 4

Значения $k_{fh}^0 \cdot 10^3$, см/с

T, К	Концентрация HoCl_3 , мас. %				
	1	3	5	7	10
1073	0.71	0.23	0.15	0.11	0.11
1098	0.79	0.24	0.17	0.13	0.12
1123	0.84	0.24	0.20	0.14	0.12
1148	0.87	0.27	0.23	0.19	0.13
1173	0.94	0.29	0.25	0.19	0.16

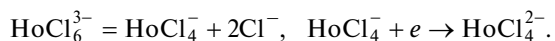
электровосстановления HoCl_4^{2-} до гольмия протекает совместно с выделением натрия и калия. Известно, что РЗМ в хлоридных расплавах существуют в виде комплексных группировок с координационными числами 6 и 4 [12], существование LnCl_6^{3-} и LnCl_4^{2-} подтверждено в исследованиях [20, 21]. На основании результатов, полученных в данной работе об осложнении процесса восстановления гольмия химической реакцией, предполагаем, что предшествующей реакцией является диссоциация HoCl_6^{3-} до HoCl_4^- .

Полученные экспериментальные значения по константам скорости химической и электрохимической реакции, коэффициентам переноса согласуются со значениями, приведенными в литературе [22–24] для расплавов солей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно литературным источникам и анализу ХП-кривых, процесс восстановления хлоридных комплексов может быть осложнен предшествующей химической реакцией — диссоциацией комплекса. Определены значения кинетических параметров перезарядки ионов гольмия из эквимольного расплава NaCl-KCl .

По результатам проведенных исследований электровосстановления трихлорида гольмия в эквимольном расплаве NaCl-KCl на молибденовом электроде в изученном интервале температур и концентраций описывается схемой:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К о р о в и н С. С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Кн. 2. М.: МИСИС, 1996.
2. П е т р о в И. М., Н а у м о в А. В. Современное состояние мирового рынка редкоземельных металлов и российские перспективы на этом рынке // Цветная металлургия. 2012. № 2. С. 61–71.
3. К у з н е ц о в С. А. Электрохимия редкоземельных, редких металлов в солевых расплавах и синтез новых соединений и материалов функционального назначения на их основе //

Тезисы докладов XIV Всероссийской конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Т. 1. Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 2007. С. 110.

4. А ж а ж а В. М., Борц Б. В., Ван ж а А. В., Ры б а л ь ч е н к о Н. Д., Ш е в я к о в а Э. П. Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2008. № 1. С. 195–201.

5. Н и к и н и н С. А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: МГУ, 1989.

6. Ку ш х о в Х. Б., Ч у к с и н С. И., Ж а н и к а е в а З. А. Электровосстановление ионов неодима и празеодима в эквимольном KCl–NaCl и эвтектическом KCl–NaCl–CsCl расплавах на вольфрамовом электроде // Расплавы. 2013. № 3. С. 87–96.

7. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Arocas P.D., Martinez A.M., Barrado E. Electro-chemical behavior of praseodymium(III) in molten chlorides // J. Electroanalytical Chemistry. 2005. 575. № 1. Р. 61–74.

8. Н о в о с е л о в а А. В., С м о л е н с к и й В. В. Электрохимические и термодинамические свойства лантанидов (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Радиохимия. 2013. 55. № 3. С. 193–204.

9. Uehara A., Fukasawa K., Nagai T., Fujii T., Yamana H. Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd(II) in molten chloride // J. of Nuclear Materials. 2011. 414. № 2. Р. 336–339.

10. С м и р н о в М. В., Ч е б о т и н В. Н. Активность ионов в расплавленных солях // Труды института электрохимии УФАН СССР. 1970. № 16. С. 3–16.

11. А с т а х о в а И. С., Г о р ю ш к и н В. Ф. Периодичность в изменении кристаллографических свойств дихлоридов лантаноидов // Журн. неорганической химии. 1992. 37. № 4. С. 707–714.

12. С м и р н о в М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.

13. П о л я к о в Е. Г., С т а н г р и т П. Т. Методические особенности электрохимического исследования галогенидных расплавов, содержащих редкие элементы // Расплавы. 1993. № 2. С. 17–27.

14. Р е в з и н Г. Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия // Методы получения химических реактивов и препаратов: сборник. М.: ИРЕА, 1967. № 16. С. 124–129.

15. Г а л о с З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.

16. Ш к о л ь н и к о в С. Н., Т о л ы п и н Е. С., З а т ь а к к и й Б. Э. Исследование механизма разряда ионов лантана и иттрия на твердом катоде в расплавленных хлоридах // Прикладная химия. 1982. № 2. С. 319–322.

17. З а х а р о в М. С., Б а к а н о в В. И., П н е в В. В. Хронопотенциометрия. М.: Мир, 1978.

18. В о л к о в С. В., Г р и ш е н к о В. Ф., Д е л и м а р с к и й Ю. К. Координационная химия солевых расплавов. Киев: Наукова думка, 1977.

19. Х р а н и л о в Ю. П., С а м о д е л к и н а О. В., Ж у к о в и н С. В. Определение коэффициентов диффузии на основе редкоземельных металлов в эквимольном расплаве NaCl–KCl хроновольтамперометрическим и хронопотенциометрическим методами. Деп. в ВИНТИ № 475–В2004. 24.03.04. 52 с.

20. Б а я н о в А. П., В н у ч к о в а Л. А., С е р е б р е н н и к о в В. В. Состояние NdCl_3 в равновесии с металлом в эквимольной смеси хлоридов калия и лития // Известия вузов. Цветная металлургия. 1972. № 4. С. 77–84.

21. Б а я н о в А. П., В н у ч к о в а Л. А., Д е г т ь а р ь В. А., С е р е б р е н н и к о в В. В. Взаимодействие металлического празеодима с его трихлоридом в расплаве эквимольной смеси хлоридов калия и лития // Известия вузов. Цветная металлургия. 1972. № 3. С. 115–119.

22. Д е л и м а р с к и й Ю. К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978.

23. Д е л и м а р с к и й Ю. К. Химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1980.

24. Б а р а б о ш к и н А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.

Electroreduction of Holmium Chloride in the Equimolar NaCl–KCl Melt

O. V. Chernova¹, S. V. Zhykovin¹, D. A. Kondratyev¹

¹*Vyatka State University, Kirov, Russia*

Rare-earth metals and their alloys are used in various fields of technology. This is due to their many unique physical and chemical properties. To obtain coatings with rare-earth metals, information is needed on the kinetics of electrode processes with their participation in molten salt media. These problems for rare-earth metals have not been sufficiently studied. In this work we have determined the kinetic parameters (transport coefficients, heterogeneous constants of the charge transfer rate) of cathode reduction of holmium ion in the equimolar NaCl–KCl melt by chronopotentiometry and chronovoltamperometry in temperature range of 1073–1173 and containing 1–10 mas % HoCl₃. The dependences of the kinetic parameters on temperature and the rare-earth metal chloride concentration are presented. A mechanism is proposed for the reduction of the complex in the equimolar NaCl–KCl melt: $\text{HoCl}_6^{3-} = \text{HoCl}_4^- + 2\text{Cl}^-$, $\text{HoCl}_4^- + e \rightarrow \text{HoCl}_4^{2-}$.

Keywords: chlorides of rare-earth metals, holmium trichloride, kinetic parameters, chronopotentiometry and chronovoltamperometry

REFERENCES

1. Korovin S.S. Redkie i rasseyannye elementy. Khimiya i tekhnologiya. Kn. 2 [Rare and trace elements. Chemistry and technology. Vol. 2]. Moscow. MISIS Publ., 1996. (in Russian).
2. Petrov I.M., Naumov A.V. Sovremennoe sostoyanie Mirovogo rinka redkozemel'nykh metallov I Rosiiskie perspektivi na etom rynke [Current state of the World market of rare-earth metals and Russian prospects on this market] // Tsvetnaya metallurgiya. 2012. № 2. P. 61–71. (in Russian).
3. Kuznetsov S.A. Elektrokimiya redkozemel'nykh, redkikh metallov v solevykh rasplavakh i sintez novykh soedinenii i materialov funktsional'nogo naznacheniya na ih osnove [Electrochemistry of rare-earth and rare metals in molten salts and synthesis of new species and materials on their basis for functional use] // XIV Conf. on Physical Chemistry and Electrochemistry of Ion Melts and Solid Electrolytes, Yekaterinburg, IHTe UBO RAS. 2007. P. 110 (in Russian).
4. Azhazha V.M., Borts B.V., Vanzha A.V., Rybal'chenko N.D., Shevyakova E.P. [Possibility of the use of rare-earth elements for development of structural materials for nuclear industry of Ukraine] // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. 2008. № 1. P. 195–201. (in Russian).
5. Nikinin S.A. [Magnetic properties of rare earth metals and their alloys]. Moscow. MGU, 1989. (in Russian).
6. Kushkhov Kh.B., Chuksin S.I., Zhanikaeva Z.A. [Electroreduction of neodymium and praseodymium ions in equimolar KCl–NaCl and eutectic KCl–NaCl–CsCl melt on the tungsten electrode] // Rasplavy. 2013. № 3. P. 87–96. (in Russian).
7. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Arocas P.D., Martinez A.M., Barrado E. Electrochemical behavior of praseodymium(III) in molten chlorides // J. of Electroanalytical Chemistry. 2005. **575**. № 1. P. 61–74.
8. Novoselova A.V., Smolenskii V.V. [Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts] // Radiochemistry. 2013. **55**. № 3. P. 243–256. (in Russian).
9. Uehara A., Fukasawa K., Nagai T., Fujii T., Yamana H. Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd (II) in molten chloride // J. of Nuclear Materials. 2011. **414**. № 2. P. 336–339.
10. Smirnov M.V., Chebotin V.N. [Ion activity in molten salts] // Trudy instituta elektrokhemii UFAN SSSR. 1970. № 16. P. 3–16. (in Russian).
11. Astakhova I.S., Goryushkin V.F. [Periodicity in change of crystallographic properties of lanthanide bichlorides] // Zh. neorganicheskoy khimii. 1992. **37**. № 4. P. 707–714. (in Russian).
12. Smirnov M.V. Elektroodnye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrolytic potential in molten chlorides]. Moscow. Nauka Publ., 1973.
13. Polyakov E.G., Stangrit P.T. [Methodical specifics of electrochemical research on halogenide melts with rare elements] // Rasplavy. 1993. № 2. P. 17–27. (in Russian).

14. Revzin G.E. [Anhydrous chlorides of rare-earth elements and scandium] // Methods for the production of chemical reagents and preparations: a collection. M.: IREA. 1967. **16**. P. 124–129. (in Russian).
15. Galyus Z. Teoreticheskie osnovy elektrokhimicheskogo analiza [Theoretical fundamentals of electrochemical analysis]. Moscow, Mir Publ., 1974. (in Russian).
16. Shkolnikov S.N., Tolypin E.S., Zatyatsky B.E. Study of the mechanism of discharge of lanthanum and yttrium ions on a solid cathode in molten chlorides] // Prikladnaya khimiya. 1982. № 2. P. 319–322. (in Russian).
17. Zakharov M.S., Bakanov V.I., Pnev V.V. Khronopotentsiometriya [Chronopotentiometry]. Moscow, Mir Publ., 1978. (in Russian).
18. Volkov S.V., Grishchenko V.F., Delimarskiy Yu.K. Koordinatsionnaya khimiya solevykh rasplavov [Coordination chemistry of molten salts]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1977. (in Russian).
19. Khranilov Yu.P., Samodelkina O.V., Zhukovin S.V. [Evaluation of diffusion coefficient based on rare-earth metals in equimolar melt of NaCl–KCl using chronovoltammetric and chronopotentiometric methods] // Dep. v VINITI. 2004. № 475-V2004. 52 p. (in Russian).
20. Bayanov A.P., Vnuchkova L.A., Serebrennikov V.V. [NdCl₃ equilibrium state with metal in equimolar blender of potassium and lithium chlorides] // Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya. 1972. № 4. P. 77–84. (in Russian).
21. Bayanov A.P., Vnuchkova L.A., Degtyar' V.A., Serebrennikov V.V. [Interaction of metal praseodymium with its trichloride in melted equimolar blender of potassium and lithium chlorides] // Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya. 1972. № 3. P. 115–119. (in Russian).
22. Delimarskiy Yu.K. Elektrokhiimiya ionnykh rasplavov [Electrochemistry of ion melts]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978. (in Russian).
23. Delimarskiy Yu.K. Khimiya ionnykh rasplavov [Chemistry of ion melts]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1980. (in Russian).
24. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz ras from molten salts]. Moscow, Nauka Publ., 1976. (in Russian).