

**КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДА ПРАЗЕОДИМА  
В ЭКВИМОЛЬНОМ РАСПЛАВЕ NaCl–KCl****О.В. Чернова**  
**С.В. Жуковин**

olgavc\_kirov@mail.ru

**Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация****Аннотация**

Интерес к расплавленным солевым системам с редкоземельными металлами обусловлен их применением во многих отраслях промышленности. Это объясняется способностью при введении даже небольших количеств редкоземельных металлов в другие металлы придавать последним уникальные свойства. Один из перспективных и удобных способов — поверхностная обработка металлов. Процесс формирования покрытий носит электрохимический характер, поэтому для эффективного управления процессами важно знание кинетики и механизма их протекания. Эти вопросы для редкоземельных металлов в высокотемпературных условиях изучены недостаточно. Определены кинетические параметры катодного восстановления ионов празеодима в эквимольном расплаве NaCl–KCl (коэффициенты переноса, гетерогенные константы скорости переноса заряда) методами хронопотенциометрии и хроновольтамперометрии. Определена зависимость кинетических параметров от температуры и концентрации хлорида редкоземельного металла. Предложен механизм восстановления комплексного иона в указанном расплаве

**Ключевые слова**

*Трихлорид празеодима, расплавы хлоридов, кинетические параметры, хронопотенциометрия, хроновольтамперометрия*

Поступила в редакцию 15.06.2017  
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018

**Введение.** Соединения и сплавы редкоземельных металлов (РЗМ), в частности празеодима, обладают комплексом физико-химических свойств, которые делают их весьма перспективными для использования в машиностроении, металлургии, атомной промышленности, радиоэлектронике, химической и стекольной промышленности, а также в медицине. Покрытия с использованием РЗМ обладают высокоэффективными каталитическими, сорбционными свойствами, высокой жаростойкостью, жаропрочностью и коррозионной стойкостью [1–4].

Перспективный метод получения таких покрытий — диффузионное насыщение в расплавах солей РЗМ. Бестоковые диффузионные покрытия получают без применения электрического тока, однако процесс образования покрытий носит электрохимический характер, поскольку включает в себя стадию восстановления ионов РЗМ [5]:  $\text{La}^{z+} + z\bar{e} + x\text{Me} = \text{LaMe}_x$ , (Me — Ni, Co, Fe, Ag), не исключено, что процесс получения диффузионного покрытия происходит с участием ионов РЗМ низшей степени окисления [5, 6]:  $3\text{La}^{2+} + x\text{Me} = \text{LaMe}_x + 2\text{La}^{3+}$ .

Имеющаяся информация о механизме катодного восстановления РЗМ из расплавленных хлоридов носит противоречивый характер. В работах [7, 8] предположено, что РЗМ в ионных расплавах существуют в трехвалентном состоянии. Устойчивое двухвалентное состояние хлоридов РЗМ рассмотрено в работах [9, 10], в работе [10] показано, что с увеличением температуры доля двухвалентных ионов возрастает. Известно [11, 12], что редкоземельные элементы в расплавленных галогенидах щелочных металлов образуют комплексные анионы  $\text{LnCl}_6^{3-}$  и  $\text{LnCl}_4^{2-}$ . Однако в литературных источниках недостаточно информации о кинетических параметрах электровосстановления празеодима в эквимольном расплаве NaCl–KCl.

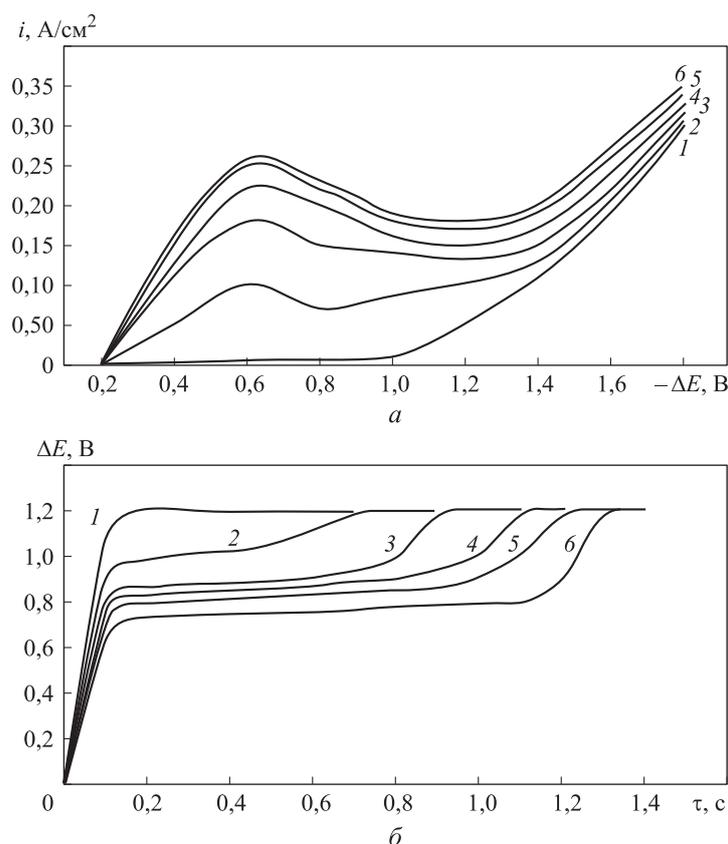
В настоящей работе исследованы процессы катодного восстановления празеодима и получения количественных параметров разряда ионов празеодима в эквимольном расплаве NaCl–KCl.

**Экспериментальная часть.** Выбор материалов ячейки (электроды, токоподводы, тигли) и очистки аргона осуществляли с помощью рекомендаций, приведенных в работах [13, 14]. В работе использованы хлориды калия и натрия марки «х.ч.». Предварительно их длительное время сушили при медленном нагреве в вакууме в течение 2...3 ч, затем переплавляли, используя продувку очищенным хлороводородом. Для получения эквимольного расплава NaCl–KCl исходные компоненты сплавляли в заданном соотношении. Безводный хлорид празеодима изготавливали из кристаллогидрата с применением продувки газообразным тетрахлоридом углерода. Учитывая, что чистые хлориды РЗМ при повышенной температуре взаимодействуют с влагой атмосферы с образованием оксигалогенидов — одной из наиболее вредных примесей в хлоридах, для оценки возможного количества влаги в хлоридах празеодима использовали прибор *Shimadzu DTG-60*. При выдержке на воздухе хлорида РЗМ в течение 1 мин влагосодержание составляло не более 0,4 % (масс.) исходной массы, что значительно меньше погрешностей прочих измерений.

Хронопотенциометрические (метод ХП) и хроновольтамперометрические (метод ХВА) исследования проводили в атмосфере очищенного аргона в стандартной трехэлектродной ячейке из оптического кварца с использованием стеклоглеродного тигля (СУ-2000), высокотемпературной печи с автоматическим регулированием температуры. Опыты проводили в атмосфере очищенного аргона в диапазоне значений температуры 1073...1173 К. Температуру расплава измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Диапазон значений концентраций хлорида празеодима, % (масс.): 1; 3; 5; 7; 10. Рабочий электрод — молибден, вспомогательный — стеклоглерод. Измерения выполняли относительно свинцового электрода сравнения: молибденовый токоподвод погружали в алундовый чехол, содержащий Pb/NaCl–KCl (эквимоль) + 2,56 % мол.  $\text{PbCl}_2$  [13]. Во избежание контакта кислородсодержащих соединений с расплавом, включающим в себя хлорид празеодима (алундовый чехол свинцового электрода), последний был предварительно покрыт методом вакуумного напыления нитридом титана. Для удаления воздуха из пор конструкционных материалов последние обработали в расплаве эквимолья. В работе использован потенциостат-гальва-

носта Р-150I. Диапазон значений плотности тока и переходного времени методом ХП составлял  $0,01 \dots 1,30 \text{ A/cm}^2$  и  $0,01 \dots 1,5 \text{ с}$ . При методе ХВА скорость развертки потенциала изменялась в пределах  $0,2 \dots 20 \text{ В/с}$  [15].

**Результаты и их обсуждение.** Чтобы убедиться в отсутствии примесей в эквимольном расплаве NaCl–KCl, особенно кислородсодержащих, предварительно снимались фоновые кривые, на которых не было обнаружено пиков (ХВА) и площадок с переходным временем (ХП). Типичные хроновольтамперометрические и хронопотенциометрические кривые приведены на рис. 1.



**Рис. 1.** Типичные хроновольтамперометрические (а) и хронопотенциометрические (б) кривые (скорость развертки  $5 \text{ В/с}$ ):

а — вольтамперограммы восстановления в расплаве  $1 \text{ M KCl} + 1 \text{ M NaCl}$  (1) и в расплаве  $1 \text{ M KCl} + 1 \text{ M NaCl} + \text{PrCl}_3$  для  $C = 1$  (2, 4), 5 (5), 10 (3, 6) % (масс.) при температуре 1123 (1, 3, 5), 1073 (2, 4), 1173 (3, 6) К; б — хронопотенциограммы восстановления в расплаве  $1 \text{ M KCl} + 1 \text{ M NaCl}$  (1) и в расплаве  $1 \text{ M KCl} + 1 \text{ M NaCl} + \text{PrCl}_3$  (7 % (масс.)) при температуре 1123 (1, 4), 1073 (2), 1098 (3), 1148 (5), 1173 (6) К

Знание природы замедленной стадии позволяет обоснованно подойти к выбору уравнений для расчета кинетических параметров. Оценка обратимости проводилась по известным критериям [15].

В методе ХВА наблюдается прямо пропорциональная зависимость тока пика от квадратного корня из скорости развертки. На основании такой зависимости можно сделать вывод, что процесс обратимый или необратимый. Проведено сравнение разности потенциала пика и полупика на ХВА-кривой со значением, рассчитанным по уравнению для обратимого процесса:

$$E_{p/2} - E_p = 2,20 \frac{RT}{zF},$$

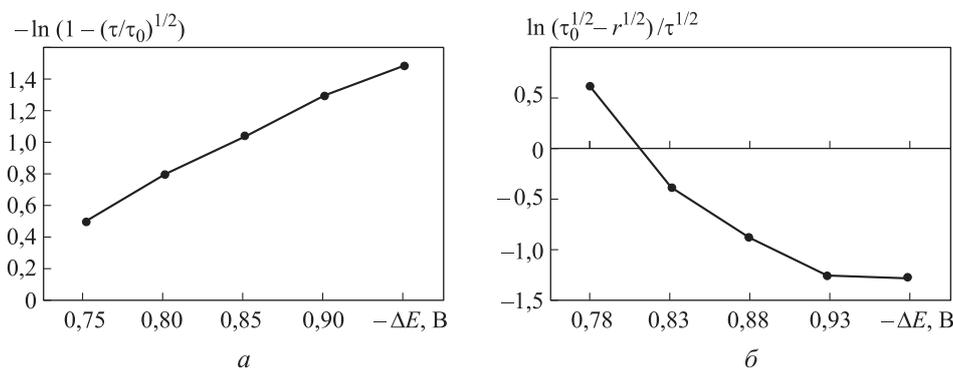
где  $E_{p/2}$ ,  $E_p$  — потенциалы полупика и пика;  $z$  — число электронов;  $R$ ,  $F$  — постоянные,  $R = 8,31$  кДж/моль,  $F = 96500$  Кл/моль.

Расчетные и экспериментальные значения  $E_{p/2} - E_p$  при скорости развертки  $V = 5$  В/с приведены ниже. Аналогичные значения получены для других условий эксперимента.

**Расчетные (числитель) и экспериментальные (знаменатель) значения  $E_{p/2} - E_p$ , В, для  $\text{PrCl}_6^{3-}$**

$C = 1$ % (масс.), $T = 1073$ К .....	0,20/0,56
$C = 5$ % (масс.), $T = 1123$ К .....	0,21/0,54
$C = 10$ % (масс.), $T = 1173$ К .....	0,22/0,53

По значительному различию экспериментальных и расчетных значений можно сделать вывод о необратимости процесса. Необратимость процесса также подтверждает разность катодного и анодного пиков в циклическом методе ХВА:  $E_k - E_a = 0,377$  В при  $C = 5$  % (масс.),  $T = 1123$  К. В методе ХП на необратимость процесса указывает линейная зависимость в координатах  $\Delta E - \ln(1 - (\tau / \tau_0)^{1/2})$ , где  $(\tau / \tau_0)^{1/2}$  — квадратный корень отношения времени с момента включения тока к переходному времени (рис. 2, а), и нелинейная — в координатах  $\Delta E - \ln(\tau_0^{1/2} - \tau^{1/2}) / \tau^{1/2}$  (рис. 2, б).



**Рис. 2.** Зависимости  $\ln(1 - (\tau / \tau_0)^{1/2})$  (а) и  $\ln(\tau_0^{1/2} - \tau^{1/2}) / \tau^{1/2}$  (б) от  $\Delta E$  и при  $C = 3$  % (масс.),  $T = 1173$  К

На основе результатов, полученных методами ХП и ХВА, можно сделать следующий вывод: процесс перезаряда ионов празеодима в эквимольном расплаве NaCl–KCl необратим во всем изученном диапазоне значений температуры 1073...1173 К и при значениях концентрации хлорида празеодима 1...10 % (масс.), скорости развертки потенциала 0,2...20 В/с (ХВА), плотности тока 0,01...1,3 А/см<sup>2</sup> и переходного времени 0,01...1,50 с (ХП).

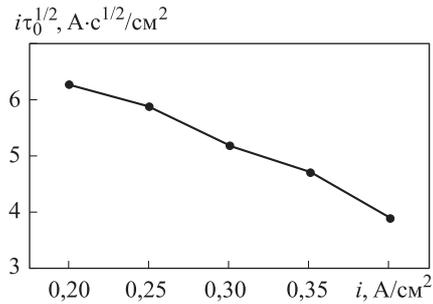


Рис. 3. Зависимость  $i\tau_0^{1/2}$  от  $i$  при  $C = 3\%$  (масс.),  $T = 1173\text{ К}$

В методе ХП наблюдается уменьшение произведения плотности тока и квадратного корня из переходного времени  $i\tau_0^{1/2}$  с увеличением плотности тока  $i$  (рис. 3), что в соответствии с данными, приведенными в работе [16], указывает на осложнение электродного процесса кинетическим током — предшествующей химической реакцией. Поскольку РЗМ в хлоридных расплавах существуют преимущественно в виде комплексов  $\text{LnCl}_6^{3-}$  и кинетический ток [17] обычно связан с реакцией диссоциации

комплексов, предшествующей стадией электродного процесса, по мнению авторов настоящей работы, является процесс диссоциации комплексного иона.

С использованием значений коэффициентов диффузии [18] была определена константа скорости химической реакции для процесса восстановления с предшествующей химической реакции [19] по уравнению

$$i\tau_0^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}zFCD^{1/2}}{2} - \frac{\pi^{1/2}D^{1/2}}{2k}i,$$

где  $k$  — константа скорости химической реакции;  $D$  — коэффициент диффузии.

Значения константы  $k$  в зависимости от концентрации и температуры представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Значения константы скорости химической реакции  $k \cdot 10^3$**

T, К	Концентрация PrCl <sub>3</sub> , % (масс.)				
	1	3	5	7	10
1073	5,08	6,25	8,62	10,86	8,64
1098	–	6,40	9,04	10,53	6,84
1123	7,24	7,32	9,64	10,93	6,59
1148	–	9,60	9,27	15,24	5,72
1173	11,90	10,41	8,15	15,25	10,27

Химическая реакция протекает медленно при  $k \ll 1$ , это значительно осложняет процесс восстановления празеодима из ионных расплавов.

Для определения  $\alpha z$  и  $k_{fh}^0$  (гетерогенная константа скорости переноса заряда) использовано уравнение [5]:

$$E_p = -1,14 \frac{RT}{\alpha z F} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{k_{fh}^0}{D^{1/2}} - \frac{RT}{2\alpha z F} \ln \alpha z V.$$

Здесь  $\alpha$  — коэффициент переноса;  $k_{fh}^0$  — гетерогенная константа скорости переноса заряда (табл. 2).

Таблица 2

Значения произведения  $\alpha z$  (числитель) и константы  $k_{fh}^0 \cdot 10^3$ , см/с (знаменатель)

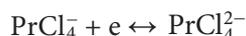
T, К	Концентрация PrCl <sub>3</sub> , % (масс.)				
	1	3	5	7	10
1073	0,65/1,44	0,63/0,74	0,61/0,82	0,60/0,37	0,59/0,30
1098	0,73/1,31	0,68/0,76	0,64/0,89	0,64/0,36	0,61/0,32
1123	0,75/1,62	0,71/0,80	0,66/0,91	0,66/0,39	0,64/0,34
1148	0,78/1,88	0,73/0,73	0,70/0,94	0,68/0,37	0,66/0,35
1173	0,80/1,77	0,79/0,82	0,74/0,98	0,70/0,39	0,68/0,37

Значения  $\alpha z < 1$  свидетельствуют об одноэлектронном процессе перезаряда комплексного иона. Наиболее характерными координационными числами [13] комплексных ионов являются 6 и 4. По мнению авторов настоящей работы, наиболее вероятно предшествующая стадия химической реакции (диссоциация)  $\text{PrCl}_6^{3-}$  до  $\text{PrCl}_4^-$ . Потенциалы выделения празеодима и щелочного металла близки [13], и в таком случае не получается чистого металла. Существование ионов  $\text{LnCl}_6^{3-}$  и  $\text{LnCl}_4^{2-}$  подтверждено в работах [20, 21]. В работе [22] также показано, что восстановление гадолиния и тербия в хлоридных расплавах происходит от Ln(III) до Ln(II). В работе [13] процесс восстановления европия протекает по механизму  $\text{Eu(III)} + e = \text{Eu(II)}$  в расплаве эвтектики LiCl–KCl.

Полученные экспериментальные значения в достаточной степени согласуются со значениями, приведенными в литературе. Константы скорости электрохимической реакции достаточно хорошо совпадают с константами, определенными в работах [19, 23, 24]: расплав LiCl–KCl, восстановление  $\text{Zn}^{2+}$   $k = 0,0002$ ;  $\text{Cd}^{2+}$   $k = 0,0018$ ;  $\text{Bi}^{3+}$   $k = 0,0057$ . Наблюдается совпадение коэффициентов переноса [19, 24] от 0,1 при восстановлении  $\text{Zn}^{2+}$  (расплав LiCl–KCl) до 0,8 у  $\text{Sb}^{2+}$  (расплав CaCl<sub>2</sub>–NaCl–KCl). Константа скорости химической реакции по порядку близка к константе, приведенной в работе [19]:  $k = 0,035$  см/с.

**Выводы.** Редкоземельные металлы в хлоридных расплавах преимущественно существуют в виде комплексов с координационным числом 6. Согласно анализу ХП-кривых, стадии переноса заряда может предшествовать химическая реакция диссоциация комплекса. По совокупности экспериментальных данных в изученном диапазоне значений температуры и концентрации процесс электровосстановления хлорида празеодима в эквимольном расплаве NaCl–KCl можно описать схемой





Определены значения кинетических параметров (коэффициенты переноса, гетерогенные константы скорости переноса заряда, константы скорости химической реакции) перезаряда ионов празеодима из эквимольного расплава NaCl–KCl, что согласуется со значениями, приведенными в работах [19, 23, 24].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин С.С., ред. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Кн. 2. М.: МИСИС, 1996. 376 с.
2. Петров И.М., Наумов А.В. Современное состояние мирового рынка редкоземельных металлов и российские перспективы на этом рынке // Цветная металлургия. 2012. № 2. С. 61–71.
3. Кузнецов 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: ИВЭ УрО РАН, 2007. С. 110.
4. Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины / В.М. Ажажа, Б.В. Борц, А.В. Ванжа, Н.Д. Рыбальченко, Э.П. Шевякова // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2008. № 1. С. 195–201.
5. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуруп Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
6. Способность расплавленных щелочных галогенидов вступать в химические реакции, присутствующие металлам, находящимся в контакте с ними / М.В. Смирнов, Н.Г. Илющенко, В.Е. Комаров, В.Я. Кудряков, Н.А. Логинов // Расплавленные и твердые электролиты. Москва, АН СССР. 1979. С. 34–38.
7. Кушхов Х.Б., Чуксин С.И., Жаникаева 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.
8. *Electro-chemical behaviour of praseodymium (III) in molten chlorides* / Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, P.D. Arocas, A.M. Martinez, E. Barrado // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2005. Vol. 575. Iss. 1. P. 61–74. DOI: 10.1016/j.jelechem.2004.08.020
9. Новоселова А.В., Смоленский В.В. Электрохимические и термодинамические свойства лантанидов (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 3. С. 193–204.
10. *Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd (II) in molten chloride* / A. Uehara, K. Fukasawa, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana // Journal of Nuclear Materials. 2011. Vol. 414. Iss. 2. P. 336–339. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.05.004
11. Смирнов М.В., Чеботин В.Н. Активность ионов в расплавленных солях // Труды института электрохимии УФАН СССР. 1970. № 16. С. 3–16.
12. Астахова И.С., Горюшкин В.Ф. Периодичность в изменении кристаллографических свойств дихлоридов лантаноидов // Журнал неорганической химии. 1992. Т. 37. № 4. С. 707–714.

13. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 247 с.
14. Поляков Е.Г., Стангрит П.Т. Методические особенности электрохимического исследования галогенидных расплавов, содержащих редкие элементы // Расплавы. 1993. № 2. С. 17–27.
15. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
16. Захаров М.С., Баканов В.И., Пнев В.В. Хронопотенциометрия. М.: Мир, 1978. 199 с.
17. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. Киев: Наукова думка, 1977. 332 с.
18. Хранилов Ю.П., Самоделкина О.В., Жуковин С.В. Определение коэффициентов диффузии на основе редкоземельных металлов в эквимольном расплаве NaCl–KCl хроновольтамперометрическим и хронопотенциометрическим методами // Деп. в ВИНТИ. 2004. № 475-В2004. 52 с.
19. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Metallurgia, 1978. 248 с.
20. Баянов А.П., Внучкова Л.А., Серебренников В.В. Состояние NdCl<sub>3</sub> в равновесии с металлом в эквимольной смеси хлоридов калия и лития // Известия вузов. Цветная металлургия. 1972. № 4. С. 77–84.
21. Баянов А.П., Внучкова Л.А., Дегтярь В.А., Серебренников 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. Михеев Н.Б., Ауэрман Л.Н., Румер И.А. Восстановление гадолиния и тербия до двухвалентного состояния в расплавленных солях // Журнал неорганической химии. 1983. Т. 28. № 5. С. 132–1331.
23. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1980. 328 с.
24. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 279 с.

**Чернова Ольга Владимировна** — канд. хим. наук, доцент кафедры «Неорганических веществ и электрохимических производств» Вятского государственного университета, Институт химии и экологии (Российская Федерация, 610000, Киров, ул. Московская, д. 36).

**Жуковин Сергей Вадимович** — канд. техн. наук, доцент кафедры «Неорганических веществ и электрохимических производств» Вятского государственного университета, Институт химии и экологии (Российская Федерация, 610000, Киров, ул. Московская, д. 36).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Чернова О.В., Жуковин С.В. Кинетика восстановления хлорида празеодима в эквимольном расплаве NaCl–KCl // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2018. № 3. С. 112–122. DOI: 10.18698/1812-3368-2018-3-112-122

## REDUCTION KINETICS OF PRASEODYMIUM CHLORIDE IN THE EQUIMOLAR NaCl–KCl MELT

O.V. Chernova  
S.V. Zhukovin

olgavc\_kirov@mail.ru

Vyatka State University, Kirov, Russian Federation

**Abstract**

The interest in molten salt systems with rare-earth metals (REM) is caused by their use in many industries. This is due to the ability when introducing even small amounts of REM into other metals to give the latter unique properties. The surface metal treatment is a promising method for the formation of such coatings. Although current less diffusion coatings are formed without the application of an electric current, the process of coating formation has an electrochemical nature since it includes the stage of REM ion reduction. Since REMs and their alloys are promising materials, it is necessary to comprehensively study the processes of cathode reduction of REM ions in molten salt electrolytes. These problems for rare-earth metals under high-temperature conditions 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 praseodymium ion in the equimolar NaCl–KCl melt by chronopotentiometry and chronovoltamperometry. 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  $\text{NdCl}_6^{3-}$  complex in the equimolar NaCl–KCl melt

**Keywords**

*Praseodymium trichloride, chloride melts, kinetic parameters, chronopotentiometry, chronovoltamperometry*

Received 15.06.2017

© BMSTU, 2018

**REFERENCES**

- [1] Korovin S.S., ed. *Redkie i rasseyannye elementy. Khimiya i tekhnologiya. Kn. 2 [Rare and trace elements. Chemistry and technology. Vol. 2].* Moscow, MISIS Publ., 1996. 376 p.
- [2] Petrov I.M., Naumov A.V. Current state of the World market of rare-earth metals and Russian prospects on this market. *Tsvetnaya metallurgiya*, 2012, no. 2, pp. 61–71 (in Russ.).
- [3] Kuznetsov S.A. [Electrochemistry of rare-earth and rare metals in molten salts and synthesis of new species and materials on their basis for functional use]. *Tez. dok. XIV Vserossiyskoy konferentsii po fizicheskoy khimii i elektrokhemii ionnykh rasplavov i tverdykh elektrolitov. T. 1 [Abs. proc. XIV Russ. Conf. on Physical Chemistry and Electrochemistry of Ion Melts and Solid Electrolytes. Vol. 1].* Ekaterinburg, IVE UrO RAS, 2007, p. 110 (in Russ.).
- [4] Azhazha V.M., Borts B.V., Vanzha A.V., Rybal'chenko N.D., Shevyakova E.P. Possibility of the use of rear-earth elements for development of structural materials for nuclear industry of Ukraine. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Ser. Vakuuum, chistye materialy, sverkhprovodniki [Issues of Nuclear Science and Technology. Ser. Vacuum, Pure Materials, Semiconductors]*, 2008, no. 1, pp. 195–201 (in Russ.).
- [5] Ilyushchenko N.G., Anfinogenov A.I., Shurov N.I. *Vzaimodeystvie metallov v ionnykh rasplavakh [Interaction of metals in ion melts].* Moscow, Nauka Publ., 1991. 176 p.
- [6] Smirnov M.V., Ilyushchenko N.G., Komarov V.E., Kudiyakov V.Ya., Loginov N.A. Sposobnost rasplavlennykh shchelochnykh galogenidov vstupat v khimicheskie reaktsii, prisushchie metallam, nakhodyashchimsya v kontakte s nimi. *Rasplavlennyye i tverdye elektrolity [Capability of melted alkaline halogenides to react chemically with contacted metals. In: Melted and solid electrolytes].* Moscow, AN SSSR Publ., 1979, pp. 34–38.

- [7] 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* [Melts], 2013, no. 3, pp. 87–96 (in Russ.).
- [8] Castrillejo Y., Bermejo M.R., Arocas P.D., Martinez A.M., Barrado E. Electrochemical behaviour of praseodymium (III) in molten chlorides. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, vol. 575, iss. 1, pp. 61–74. DOI: 10.1016/j.jelechem.2004.08.020
- [9] Novoselova A.V., Smolenskii V.V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in Alkali metal chloride melts. *Radiochemistry*, 2013, vol. 55, iss. 3, pp. 243–256. DOI: 10.1134/S1066362213030016
- [10] Uehara A., Fukasawa K., Nagai T., Fujii T., Yamana H. Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd (II) in molten chloride. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, vol. 414, iss. 2, pp. 336–339. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.05.004
- [11] Smirnov M.V., Chebotin V.N. Ion activity in molten salts. *Trudy instituta elektrokhimii UFAN SSSR*, 1970, no. 16, pp. 3–16 (in Russ.).
- [12] Astakhova I.S., Goryushkin V.F. Periodicity in change of crystallographic properties of lanthanide bichlorides. *Zh. neorganicheskoy khimii*, 1992, vol. 37, no. 4, pp. 707–714 (in Russ.).
- [13] Smirnov M.V. Elektrodnye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrolytic potential in molten chlorides]. Moscow, Nauka Publ., 1973. 247 p.
- [14] Polyakov E.G., Stangrit P.T. Methodical specifics of electrochemical research on halogenide melts with rare elements. *Rasplavy* [Melts], 1993, no. 2, pp. 17–27 (in Russ.).
- [15] Galyus Z. Teoreticheskie osnovy elektrokhimicheskogo analiza [Theoretical fundamentals of electrochemical analysis]. Moscow, Mir Publ., 1974. 552 p.
- [16] Zakharov M.S., Bakanov V.I., Pnev V.V. Khronopotentsiometriya [Chronopotentiometry]. Moscow, Mir Publ., 1978. 199 p.
- [17] Volkov S.V., Grishchenko V.F., Delimarskiy Yu.K. Koordinatsionnaya khimiya solevykh rasplavov [Coordination chemistry of molten salts]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1977. 332 p.
- [18] 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, no. 475-V2004. 52 p. (in Russ.).
- [19] Delimarskiy Yu.K. Elektrokhiimiya ionnykh rasplavov [Electrochemistry of ion melts]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978. 248 p.
- [20] Bayanov A.P., Vnuchkova L.A., Serebrennikov V.V. NdCl<sub>3</sub> equilibrium state with metal in equimolar blender of potassium and lithium chlorides. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* [Universities Proceedings. Nonferrous Metallurgy], 1972, no. 4, pp. 77–84 (in Russ.).
- [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, no. 3, pp. 115–119 (in Russ.).
- [22] Mikheev N.B., Auerman L.N., Rumer I.A. Gadolinium and terbium electronation into bivalent state in molten salts. *Zh. neorg. khimii*, 1983, vol. 28, no. 5, pp. 132–1331 (in Russ.).
- [23] Delimarskiy Yu.K. Khimiya ionnykh rasplavov [Chemistry of ion melts]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1980. 328 p.
- [24] Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Metals electrolyzing from molten salts]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 279 p.

**Chernova O.V.** — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Inorganic Substances and Electrochemical Productions, Vyatka State University, Institute of Chemistry and Ecology (Moskovskaya ul. 36, Kirov, 610000 Russian Federation).

**Zhukovin S.V.** — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Inorganic Substances and Electrochemical Productions, Vyatka State University, Institute of Chemistry and Ecology (Moskovskaya ul. 36, Kirov, 610000 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Chernova O.V., Zhukovin S.V. Reduction Kinetics of Praseodymium Chloride in the Equimolar NaCl–KCl Melt. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2018, no. 3, pp. 112–122 (in Russ.).

DOI: 10.18698/1812-3368-2018-3-112-122

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана  
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1  
press@bmstu.ru www.baumanpress.ru

---

Подписано в печать 18.05.2018  
Формат 70 × 108/16  
Усл.-печ. л. 11,00

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана  
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1  
baumanprint@gmail.com

---