
УДК 544.323.2:54.143:546.121:546.654:546.657

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ТРИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ХЛОРИРОВАНИЕМ ИХ ОКСИДОВ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ NaCl-KCl

© 2024 А. Ю. Колобов^{1, 2, *}, А. М. Потапов², В. А. Хохлов²

¹АО «ДИНУР», Первоуральск, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: art.kolobov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2024 г.

После доработки 04.10.2024 г.

Принята к публикации 07.10.2024 г

Статья посвящена исследованию и термодинамическому обоснованию метода получения разбавленных растворов трихлоридов редкоземельных металлов хлорированием их оксидов в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl. Эффективность данного метода продемонстрирована на примере оксидов лантана (III) и неодима (III). Рассчитана свободная энергия Гиббса реакций хлорирования La_2O_3 и Nd_2O_3 различными хлорирующими агентами. Экспериментально изучено взаимодействие оксидов лантана (III) и неодима (III) в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl в зависимости от времени хлорирования и материала реакционных сосудов (оксида бериллия и стеклоуглерода). Приведены результаты термодинамического моделирования реакций хлорирования La_2O_3 и Nd_2O_3 газообразным хлором в этом солевом расплаве. В случае использования расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl наблюдается значительное смещение энергии Гиббса в отрицательную область по сравнению с хлорированием без использования солевой среды. Эффективность хлора, как хлорирующего агента, в расплаве основана на том, что в жидком NaCl-KCl ионы Ln^{3+} образуют комплексы с малым коэффициентом активности. Увод синтезированного трихлорида лантана из зоны реакции хлорирования за счет его растворения в маловязком расплаве NaCl-KCl благоприятно сказывается на скорости протекания реакции хлорирования. Показано, что образование трихлоридов редкоземельных металлов идет через образование оксихлоридов LaOCl и NdOCl . Показаны преимущества предложенного метода хлорирования оксидов редкоземельных металлов (РЗМ) при синтезе растворов их трихлоридов в расплавленных солях.

Ключевые слова: свободная энергия Гиббса, температура, оксид лантана, оксид неодима, эквимольная смесь NaCl-KCl, хлорирование, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0235010624060082

ВВЕДЕНИЕ

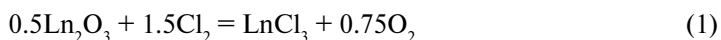
Соединения редкоземельных элементов, включая их хлориды, уже много лет являются предметом интенсивного изучения. Синтез безводных хлоридов редкоземельных элементов является достаточно непростой задачей. В литературе описаны методы синтеза безводных трихлоридов лантаноидов (LnCl_3) дегидратацией

кристаллогидратов, хлорированием металлов, хлорированием оксидов, карбонатов, оксалатов, ацетатов [1–3].

Все они требуют стационарного оборудования и квалифицированного обслуживания. Кроме того, после получения безводного LnCl_3 его следует хранить в абсолютно сухих условиях, предпочтительно в заваренных ампулах или сосудах, с которыми неудобно обращаться в дальнейшем. В работе [4] различные методики хлорирования, достоинства и недостатки различных хлорирующих агентов были обстоятельно проанализированы. По совокупности показателей (хлорирующая способность, безопасность работы, экономическая эффективность и др.) было найдено, что оптимальным исходным сырьем для получения безводных LnCl_3 являются их оксиды, а хлорирующим агентом CCl_4 . Тетрахлорид углерода весьма ядовит и работа с ним требует соблюдения ряда предосторожностей, тем более что одним из продуктов хлорирования является фосген (COCl_2). Кроме того, термодинамически он устойчив только примерно до 410 °С. Тем не менее, CCl_4 действительно является оптимальным хлорирующим агентом, если нужно получать индивидуальные хлориды лантанидов, LnCl_3 .

Однако, во многих случаях нужны не индивидуальные LnCl_3 , а разбавленные растворы LnCl_3 в различных растворителях, например, для спектроскопии, электрохимических исследований и некоторых других целей. Можно избежать трудоемкой процедуры синтеза индивидуальных безводных LnCl_3 , а сразу получить разбавленный раствор необходимой концентрации по значительно более простой методике.

В настоящей работе рассмотрен метод хлорирования оксидов РЗМ газообразным хлором в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов. Его эффективность будет продемонстрирована на примере оксидов лантана и неодима. Хлорирование идет по реакции (1):

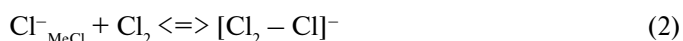


где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$. Коэффициенты в реакции (1) представлены таким образом, чтобы термодинамические величины относились к 1 молю LnCl_3 .

Реакция (1) сама по себе не имеет практического значения для многотоннажного производства из-за малой хлорирующей способности газообразного хлора, что можно видеть из рис. 1 и рис. 2. С повышением температуры свободная энергия Гиббса (ΔG) реакции (1) сдвигается в положительную сторону. Например, для La_2O_3 изменение энергии Гиббса при протекании реакции (1) $\Delta G = -95$ (500 °С) и -60 кДж/моль при 1000 °С. Для Nd_2O_3 , соответственно, $\Delta G = -59$ (500 °С) и -29 кДж/моль при 1000 °С.

В ряду от La к Lu ΔG реакции (1) также сдвигается в положительную сторону. Например, уже для Gd_2O_3 $\Delta G = -7.3$ (500 °С) и $+15$ кДж/моль при 1000 °С. Сообщения о том, что оксиды La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 удалось полностью превратить в хлориды газообразным хлором [5–6] впоследствии не подтвердились [2].

Эффективность хлора как хлорирующего агента в расплаве основана на том, что в жидком NaCl-KCl ионы Ln^{3+} образуют комплексы с коэффициентом активности этих ионов $\sim 10^{-3}$ [7–9]. Это существенно сдвигает равновесие реакции (1) в сторону продуктов реакции. Известно, что хлор, растворенный в хлоридах щелочных металлов, присутствует либо в виде простых молекул, либо в виде частиц Cl_3^- [10–14], образующихся по реакции (2):



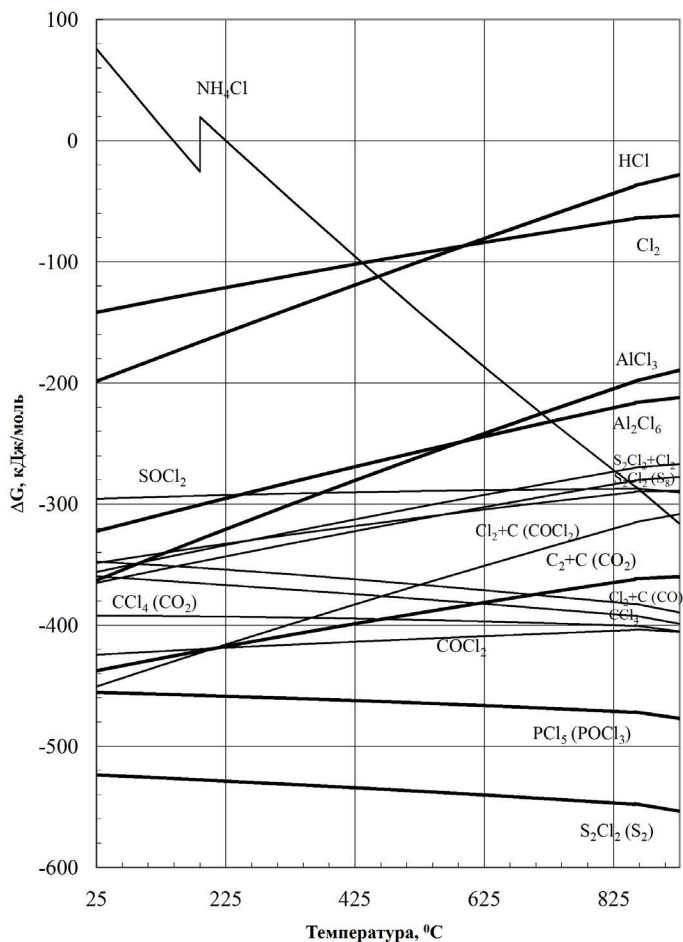
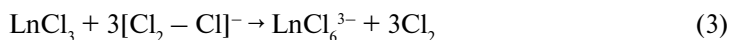


Рис. 1. $\Delta G(T)$ реакций хлорирования La_2O_3 различными хлорирующими агентами.

Учитывая литературные данные по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС), энтальпиям смешения компонентов, потенциометрии и физико-химическим свойствам растворов трихлоридов РЗМ в расплавах хлоридов щелочных металлов и их смесей, можно сделать вывод о связывании трихлорида лантаноида (LnCl_3), получаемого при хлорировании полупроцентного оксида РЗМ (Ln_2O_3) в расплаве NaCl-KCl , комплексным анионом хлора с образованием лантаноидсодержащего ассоциата:



Увод синтезированного трихлорида лантана из зоны реакции хлорирования за счет его растворения в маловязком расплаве NaCl-KCl благоприятно сказывается на скорости ее протекания. С практической точки зрения способ хлорирования оксидов РЗМ в расплавленных смесях хлоридов щелочных металлов привлекателен простотой осуществления и снижением температур синтеза LnCl_3 .

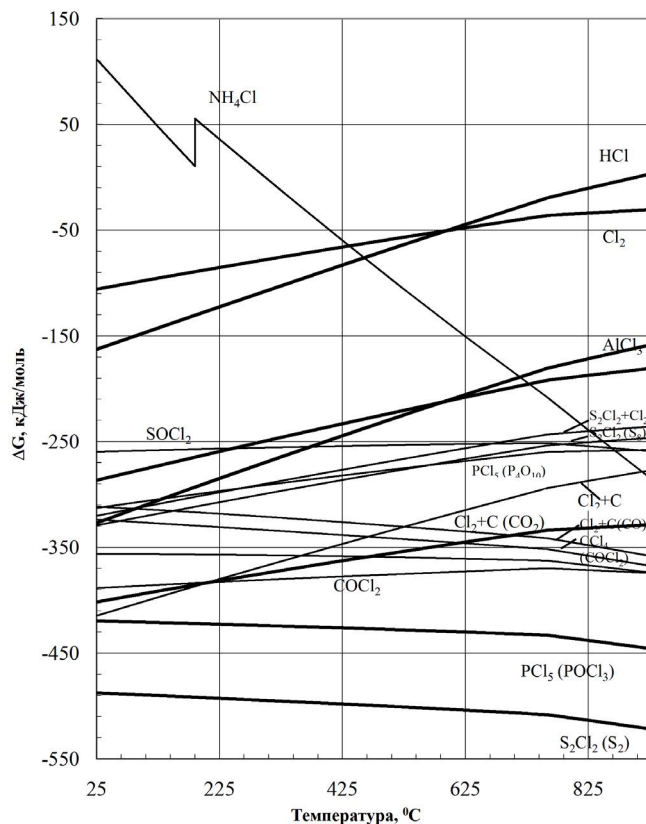


Рис. 2. $\Delta G(T)$ реакций хлорирования Nd_2O_3 различными хлорирующими агентами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлор получали электролизом расплавленного PbCl_2 [10, 12, 15–16] марки «Ч» (чистота не менее 99%) с помощью источника постоянного тока ($I = 3\text{ А}$). Для дополнительной очистки хлор пропускали через фильтр из каолиновой ваты и барботировали через концентрированную серную кислоту.

Хлориды натрия и калия были взяты марки «ХЧ» с чистотой не менее 99.9 и 99.8% соответственно. Их переплавляли и дополнительно очищали барботированием сухого хлора в течение 2 часов. Затем растворенный хлор вытесняли аргоном марки «чистый». Все соли хранились в инертной атмосфере сухого бокса.

Использовали оксиды лантана и неодима марки «ЛаО – Д» или «Но – Е» с содержанием основного вещества не менее 99.99%. Хотя оксиды лантанидов практически нерастворимы в воде, они поглощают влагу и CO_2 из воздуха с образованием гидроксидов и карбонатов [17–19].

Поэтому исходные оксиды прокаливали в BeO тиглях при 1000°C в течение 7 часов. В наших образцах убыль массы при прокаливании составила 14% и 6% от исходной массы для оксидов лантана и неодима соответственно. Кинетическая кривая прока-

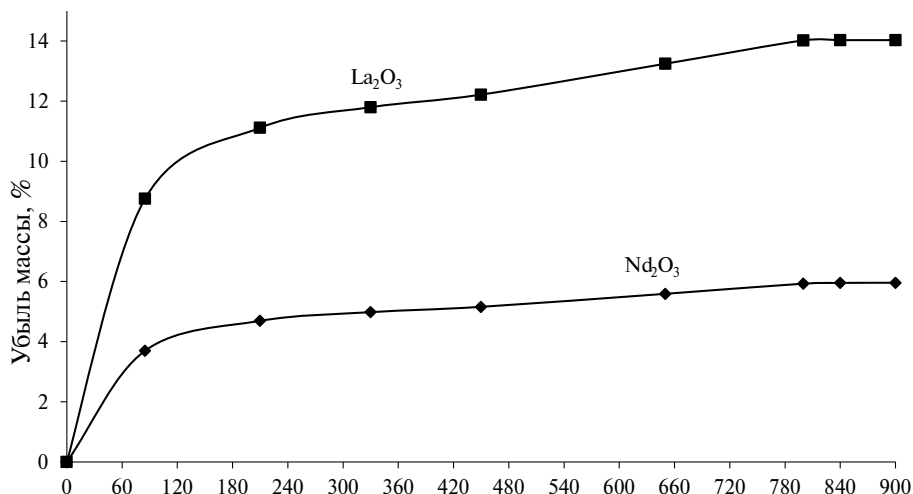


Рис. 3. Пример кинетической кривой прокаливания исходных образцов La_2O_3 и Nd_2O_3 .

ливания исходных образцов La_2O_3 и Nd_2O_3 в координатах: % убыль массы — время представлена на рис. 3.

Предварительно взвешенные навески NaCl , KCl и Ln_2O_3 загружали в тигель, который помещали в кварцевую пробирку. Пробирку закрывали пробкой, содержащей трубку для подачи хлора и чехол термопары. Выход газов осуществлялся через боковой отросток пробирки.

Пробирку опускали в печь, снабженную массивным стальным блоком для выравнивания температуры по всей реакционной зоне. Колебания температуры в течение эксперимента не превышали $\pm 1^\circ\text{C}$.

Навески солей рассчитывали таким образом, чтобы при 100% хлорировании получался раствор с концентрацией $\text{LnCl}_3 \approx 1$ мол. %.

Эксперименты проводили в тиглях из стеклоглерида и BeO .

Из-за малой смачиваемости стеклоглерида и плотноспеченного оксида бериллия солевым расплавом после опыта охлажденные растворы трихлоридов лантана и неодима в NaCl-KCl легко удаляются из тигля в виде компактного монолитного слитка с малой поверхностью.

Все продукты реакции хлорирования подвергались элементному анализу методами титрования и эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлены кинетические кривые хлорирования оксидов лантана и неодима при 700°C . Установлено, что при 4-х часовом хлорировании оксида лантана в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl в стеклоглеридном тигле достигается степень хлорирования исходного образца выше 99%, тогда как при хлорировании оксида без солевой среды всего около 19 %. При 5-ти часовом хлорировании оксида неодима в стеклоглеридном тигле достигается степень хлори-

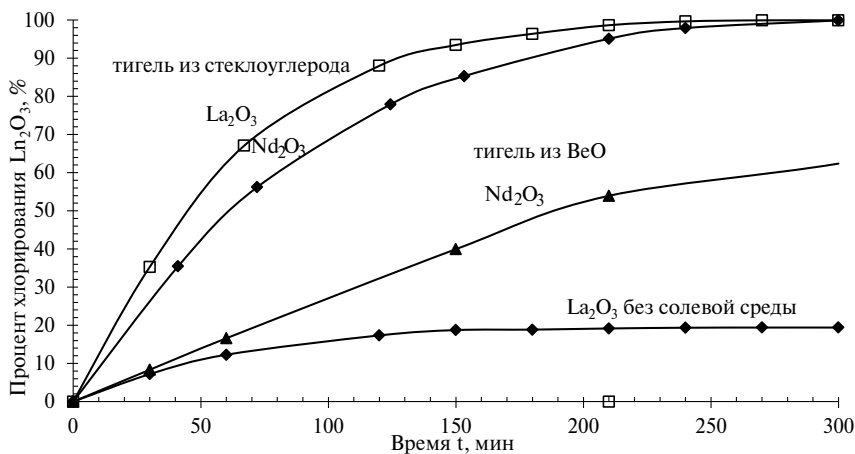
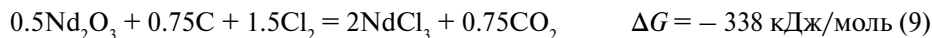
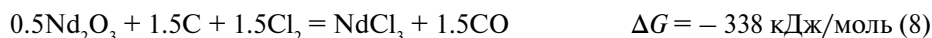
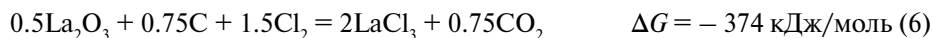


Рис. 4. Зависимость степени хлорирования оксида лантана и неодима в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl – KCl от времени при 700 °C.

рования исходного образца выше 99.9 %, тогда как в тигле из оксида бериллия всего около 60 %. Это, вероятно, связано с тем, что выделившийся кислород по реакции (1) взаимодействует с углеродом и хлором, образуя соединения с большей хлорирующей способностью, чем газообразный хлор.

Для сравнения была проведена серия опытов по хлорированию La_2O_3 без солевой среды. В этом случае выход продукта (LaCl_3) при 700 °C не превышал 20 % даже при увеличении времени хлорирования до 30 ч. Это подтверждает неэффективность «сухого» хлорирования твердых оксидов РЗМ.

Как видно на рис.1 и рис.2, смесь ($\text{C} + \text{Cl}_2$) является значительно более сильным хлорирующим агентом, чем хлор, что подтверждается более отрицательными значениями изменения свободной энергии Гиббса реакций (4–9) при 700 °C по сравнению с данными, приведенными на рис.1 и рис.2 для «безуглеродного» хлорирования оксидов лантана и неодима:



Влияние углерода на скорость хлорирования рассматривалось во многих публикациях, например, [20–22]. Одно из предположений заключалось в том, что кислород, выделяющийся в результате реакции (1), соединяется с углеродом, и равновесие

реакции постоянно смещается вправо. В другом предполагалось, что хлор вступает в реакцию с углеродом и образует CCl_4 (также C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , C_6Cl_6 – в результате термического разложения), который является гораздо более сильным хлорирующим веществом по сравнению с Cl_2 (рисунки 1 и 2). Образование фосгена (COCl_2) также является весьма благоприятным для протекания реакции (1). Поскольку в наших экспериментах видимых изменений внутренней поверхности тигля не наблюдалось, можно сделать вывод, что даже поверхностный контакт хлора с углеродом достаточно существенно влияет на реакцию (1). Наши результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в [23].

Было выполнено термодинамическое моделирование реакций хлорирования La_2O_3 и Nd_2O_3 газообразным хлором в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl смесью ($\text{C} + \text{Cl}_2$). Расчет равновесных составов был произведен с использованием программного комплекса HSC – 9.9 [24].

Исходные данные: NaCl – 9.95 кмоль; KCl – 10.05 кмоль; Ar – 5.1; La_2O_3 (Nd_2O_3) – 1 кмоль; C – 5 кмоль (стенки тигля); Cl_2 – 0...5 кмоль; $t = 700^\circ\text{C}$, $g(\text{LnCl}_3) = 0.001$. В расчетах содержание NaCl и KCl немного отличается от эквимольного, чтобы их линии на графиках не сливались.

Результаты моделирования приведены на рис. 5–8. Как видно из рисунков хлорирование идет через образование оксихлоридов LaOCl и NdOCl , что согласуется с выводами [25, 26].

В качестве продуктов реакции образуются CO и CO_2 . В точках, соответствующих 3-м кмоль Cl_2 , отношение количества (в кмоль) выделившихся газов $\text{CO}:\text{CO}_2$ было равно 4. При этом количестве Cl_2 заканчивается хлорирование $\text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LnCl}_3$. Дальнейшая подача хлора приводит к образованию примеси фосгена COCl_2 .

Из рисунков 6 и 8 видно, когда начинает протекать реакция образования COCl_2 . В реальности, процесс хлорирования неравновесный и образование фосгена начинается раньше.

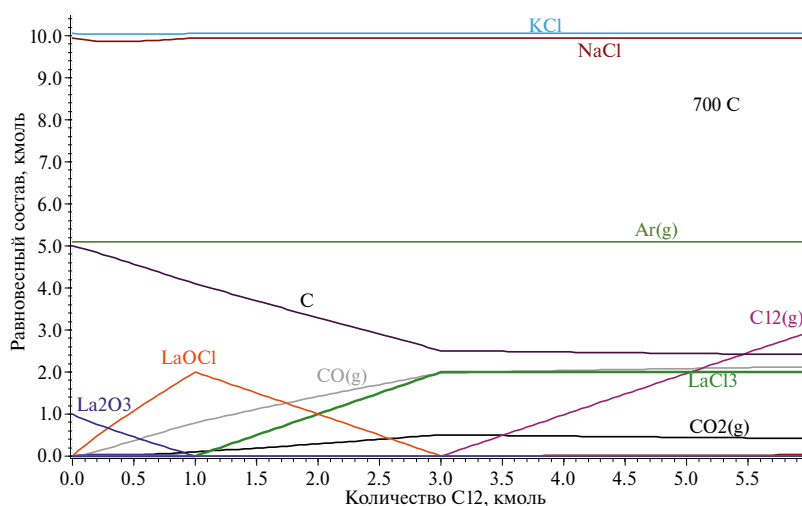


Рис. 5. Равновесный состав расплавленной смеси (NaCl-KCl (1:1) + 5 кмоль C + 1 кмоль La_2O_3) при пропуске до 6 кмоль хлора.

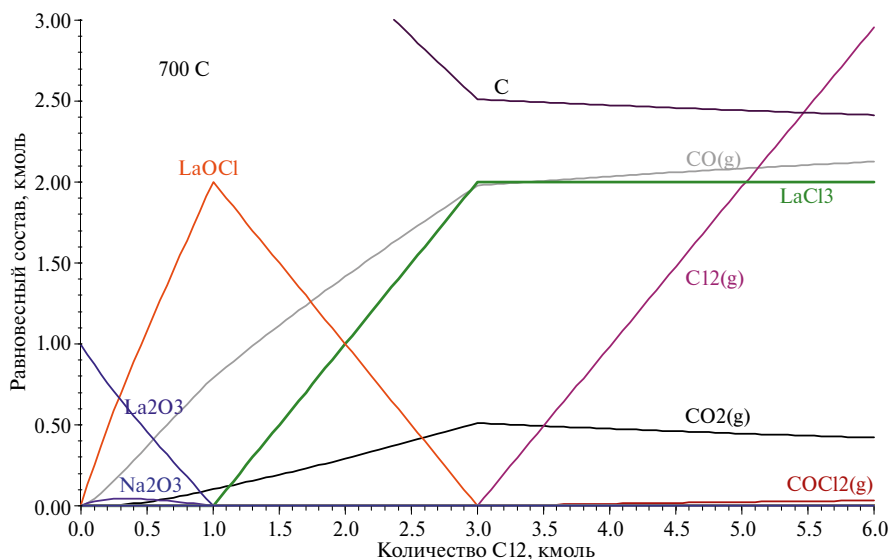


Рис. 6. Равновесный состав расплавленной смеси (NaCl-KCl (1:1) + 5 кмоль C + 1 кмоль La_2O_3) при пропуске до 6 кмоль хлора с увеличением масштаба по вертикальной оси.

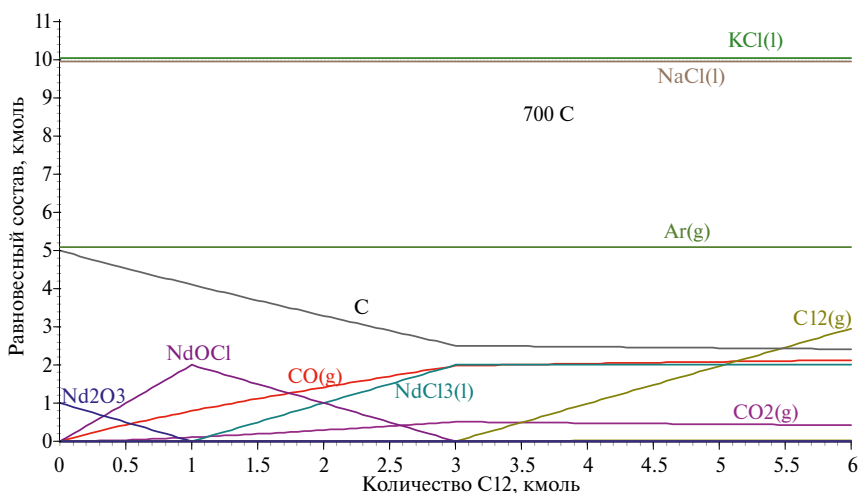


Рис. 7. Равновесный состав расплавленной смеси (NaCl-KCl (1:1) + 5 кмоль C + 1 кмоль Nd_2O_3) при пропуске до 6 кмоль хлора.

Расчеты энергии Гиббса для реакций хлорирования La_2O_3 и Nd_2O_3 в солевой среде и без нее представлены на рис. 9. В случае использования расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl наблюдается значительное смещение энергии Гиббса в отрицательную область (в качестве примера на рис. 7 стрелочками показано изменение энергии Гиббса реакции хлорирования La_2O_3 при использовании солевой среды).

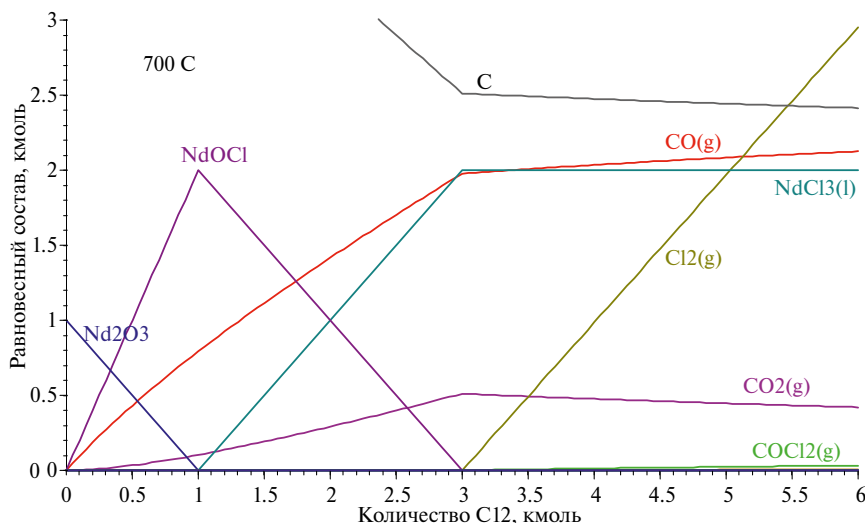


Рис. 8. Равновесный состав расплавленной смеси (NaCl-KCl (1:1) + 5 кмоль C + 1 кмоль Nd_2O_3) при пропуске до 6 кмоль хлора с увеличением масштаба по вертикальной оси.

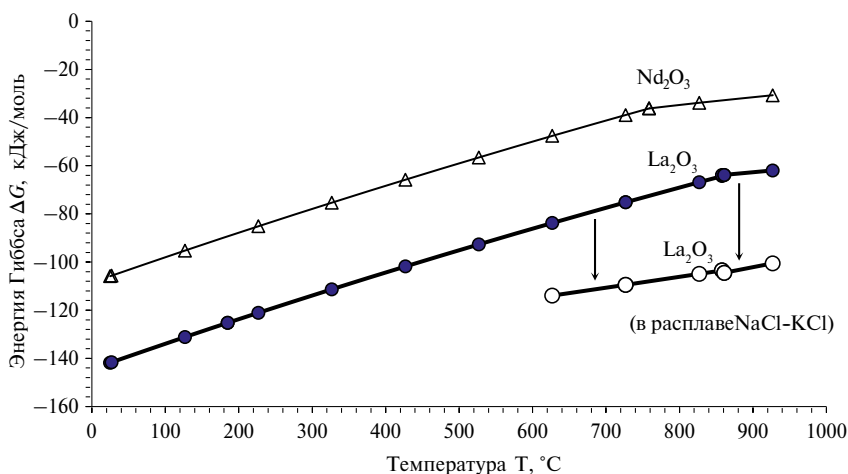


Рис. 9. Энергия Гиббса реакции (1) хлорирования оксидов лантана (III) и неодима (III), согласно термодинамическим данным [27]. ΔG реакции хлорирования La_2O_3 в NaCl-KCl рассчитывали, используя значения формальных стандартных потенциалов $E^*\text{La(III)/La}$ из [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе выполнено термодинамическое моделирование процесса хлорирования оксидов редкоземельных металлов в расплавленных хлоридах щелочных металлов и экспериментально установлены его параметры. Продемонстрировано влияние материала реактора на степень хло-

рирования и эффективность использования расплавленной солевой реакционной среды на протекание реакции хлорирования оксидов лантана и неодима.

Предложен метод получения разбавленных растворов трихлоридов редкоземельных элементов в расплавленных хлоридах щелочных металлов и их смесях. С практической точки зрения он привлекателен простотой осуществления и снижением температуры синтеза LnCl_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия // В сб.: Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: ИРЕА. 1967. вып. 16. с. 124–129.
2. Taylor M.D. Preparation of anhydrous lanthanon halides. // Chem.Rev. 1962. 62. № 6. pp. 503–511.
3. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th Ed. Sc, Y, La-Lu Rare earth elements. Part C 4a. System Number 39. Berlin – Heidelberg – N.-Y. Springer. 1982.
4. Лаптев Д.М. Физико-химические свойства хлоридов лантаноидов и их взаимодействие в системах $\text{LnCl}_3 - \text{LnCl}_2$. Дис. ... докт. хим. наук. Сибирская гос. горно – металлургическая академия им. С. Орджоникидзе. Новокузнецк, 1996. 394 с.
5. Морозов И.С., Коршунов Б.Г. Взаимодействие окислов неодима и лантана с газообразным хлором // Журнал неорганической химии. 1956. №1. С. 2606–2612.
6. Морозов И.С., Коршунов Б.Г. К вопросам термодинамики хлорирования окислов редкоземельных металлов газообразным хлором // Доклады АН СССР. 1958. Том 119. № 3. С. 523–525.
7. Senderoff S., Mellors G. W., Bretz R. I. Thermodynamic properties of solutions of cerium chloride in molten alkali halides. // Annals New York Academy of Science 1960. 79. pp.878–896.
8. Bagri P., Bastos T., Simpson M.F. Electrochemical methods for determination of activity coefficients of lanthanides in molten salts. ECS Transactions // 2016. 75. № 15. pp.489–495.
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. 55. № 3. pp. 243–256.
10. Волкович В. А., Медведев Е. О., Васин Б. Д. и др. //Расплавы. Спектроскопическое исследование процессов хлорирования оксидов лантаноидов в расплавах хлоридов щелочных металлов 2006. №. 5. С. 21–28.
11. Хохряков А.А., Михалева М.В., Молчанов А.М. //Журнал неорганической химии. Электронные спектры поглощения растворов молекулярного хлора в расплавленных хлоридах щелочных металлов 2007. Т. 52. № 10. С. 1705–1708.
12. Kolobov A., Khokhlov V., Potapov A., Kochedykov V. Chlorine solutions in molten alkali chlorides. // Z.Naturforsch. 2007 62a № 3–4, P. 205–212.
13. Безукладников А.Б., Байбаков Д.П., Тарат Э.Я. // Тр. ЛТИ им. Ленсовета. 1969. С. 112–114.
14. Байбаков Д. П. Дис. ... канд. технических наук. ЛТИ им. Ленсовета. Ленинград. 1971. – 144 с.
15. Колобов А.Ю., Потапов А.М., Хохлов В.А. Хлорирование оксидов неодима и лантана газообразным хлором в среде расплавленной эквимольной смеси $\text{NaCl} - \text{KCl}$. // В сборнике «Демидовские чтения на Урале», тезисы докладов. Екатеринбург: 2006. С. 167–168.
16. Смирнов М.В., Пальгуйев С.Ф., Ивановский Л.Е. // Журнал физической химии. Хлорный электрод сравнения в расплавленных хлоридах. 1966. 29 № 5, с. 772–777.
17. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов, т.1, Томск: Изд-во Томского университета.1959. 533 с.

18. Кочедыков В.А., Закирьянова И.Д., Акашев Л.А. Идентификация продуктов взаимодействия оксидов редкоземельных металлов с компонентами воздуха методом ИК-спектроскопии. Аналитика и контроль. 2006. Том 10. № 2. с.172–174.
19. Кочедыков В.А., Закирьянова И.Д., Корзун И.В. Исследование термического разложения продуктов взаимодействия оксидов РЗЭ с компонентами атмосферы воздуха. Аналитика и контроль. 2005. Том 9. № 1. с.58–63.
20. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов, Наука, Москва, 1966.
21. Стефанюк С.Л., Морозов И.С. // Журнал прикладной химии. 38. 729. 1965.
22. J.J. Katz and E. Rabinowitch, The Chemistry of Uranium, McGraw-Hill Book Company, Inc., N.Y. – Toronto – London 1951.
23. V.A. Volkovich, T.R.Griffits and R.C. Thied, Proc. Int. G. Papatheodorou Symp. Patras, Sept.17–18, 1999. FORTH-ICE/HT, Patras, Greece, 1999, p. 78.
24. A. Roine. HSC Chemistry [Software], Outotec, Pori. – 2018. – URL: www.outotec.com/HSC.
25. Репин С.А. Получение безводных хлоридов редкоземельных элементов. В сб. Редкоземельные металлы. Ред. Рябчиков Д.И. 1963. М.: Наука, с.71–74.
26. Стоянова М.И., Конакова В.А., Ивашенцев Я.И. О взаимодействии полуторных окислов лантаноидов с четыреххлористым углеродом. Изв. ВУЗов. Цвет.мет. 1974. № 3, с.103–106.
27. M. Binnewies, E. Milke, Thermochemical Data of Elements and Compounds, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
28. Васин Б.Д., Иванов В.А., Щетинский А.В. Потенциометрическое исследование лантан-содержащих расплавов на основе эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // Расплавы, № 4, 103. 2000.

**PREPARATION OF DILUTE SOLUTIONS
OF RARE EARTH METAL TRICHLORIDES BY CHLORINATION
OF THEIR OXIDES IN A MOLTEN NaCl-KCl EQUIMOLAR MIXTURE**

A. Yu. Kolobov^{1,2}, A. M. Potapov², V. A. Khokhlov²

¹*AO "DINUR", Pervouralsk, Russia*

²*Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, Russia*

**e-mail: art.kolobov@yandex.ru*

The article is devoted to the study and thermodynamic justification of the method for obtaining dilute solutions of rare earth metal trichlorides by chlorination of their oxides in a molten equimolar mixture of NaCl – KCl. And the effectiveness of this method is demonstrated by the example of lanthanum (III) and neodymium (III) oxides. Gibbs free energy of the reactions of La₂O₃ and Nd₂O₃ chlorination by different chlorinating agents has been calculated. The interaction of lanthanum (III) and neodymium (III) oxides in the molten equimolar mixture NaCl – KCl depending on the chlorination time and the material of reaction vessel (beryllium oxide and glass-carbon) has been studied experimentally. The results of thermodynamic modelling of the chlorination reactions of La₂O₃ and Nd₂O₃ by gaseous chlorine in this salt melt are presented. In the case of using a molten equimolar mixture of NaCl – KCl, a significant shift of the Gibbs energy to the negative region is observed compared with chlorination without the use of a salt medium. The effectiveness of chlorine as a chlorinating agent

in the melt is based on the fact that in liquid NaCl-KCl Ln^{3+} ions form complexes with very small activity coefficient. The removal of synthesized lanthanum trichloride from the chlorination reaction zone due to its solubility in a low-viscosity NaCl-KCl melt has a beneficial effect on the rate of its flow. It has been shown that the formation of rare earth metal trichlorides occurs through the formation of LaOCl and NdOCl oxychlorides. The advantages of the proposed method of chlorination of rare earth metal oxides (REM) in the synthesis of solutions of their trichlorides in molten salts are shown.

Keywords: Gibbs energy, temperature, lanthanum oxide, neodymium oxide, equimolar NaCl-KCl mixture, chlorination, thermodynamic modeling

REFERENCES

1. Revzin G.E. Anhydrous chlorides of rare earth elements and scandium. — In the collection: Methods of obtaining chemical reagents and preparations. M.: IREA. 1967. issue. 16. pp. 124–129.
2. Taylor M.D. Preparation of anhydrous lanthanide halides. // Chem.Rev. 1962. 62. № 6. pp.503–511.
3. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th Ed. Sc, Y, La-Lu Rare earth elements. Part C 4a. System Number 39. Berlin – Heidelberg – N.-Y. Springer, 1982.
4. Laptev D.M. Physico-chemical properties of lanthanide chlorides and their interaction in LnCl_3 – LnCl_2 systems. Dis. ... doctor of Chemical Sciences. Siberian State Mining and Metallurgical Academy named after S. Ordzhonikidze. Novokuznetsk, 1996. 394 p.
5. Morozov I.S., Korshunov B.G. Interaction of neodymium and lanthanum oxides with chlorine gas // Journal of Inorganic Chemistry. 1956. No. 1. pp. 2606–2612.
6. Morozov I.S., Korshunov B.G. On the thermodynamics of chlorination of rare earth metal oxides with chlorine gas // Reports of the USSR Academy of Sciences. 1958. Volume 119. No. 3. pp. 523–525.
7. Senderoff S., Mellors G. W., Bretz R. I. Thermodynamic properties of solutions of cerium chloride in molten alkali halides. Annals New York Academy of Science 1960. 79. pp.878–896.
8. Bagri P., Bastos T., Simpson M.F. Electrochemical methods for determination of activity coefficients of lanthanides in molten salts. ECS Transactions. 2016. 75. № 15, pp.489–495.
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. 55. № 3. pp. 243–256.
10. Volkovich B. A., Medvedev E. O., Vasin B. D., etc. Spectroscopic investigation of the chlorination of lanthanide oxides in alkali metal chloride melts // Melts. 2006. No. 5. pp. 21–28.
11. Khokhryakov A.A., Mikhaleva M.V., Molchanov A.M. //Journal of Inorganic Chemistry. Electronic absorption spectra of molecular chlorine solutions in molten alkali metal chlorides 2007. Vol. 52. No. 10. pp. 1705–1708.
12. Kolobov A., Khokhlov V., Potapov A., Kochedykov V. Chlorine solutions in molten alkali chlorides. // Z.Naturforsch. 2007. 62a. № 3–4. P. 205–212.
13. Bezukladnikov A.B., Baibakov D.P., Tarat E.Ya. // Trudy LTI im. Lensovet, 1969. pp. 112–114.
14. Baibakov D. P. Dis. ... candidate of Technical Sciences. LTI named after the Lensovet. Leningrad. 1971. — 144 p..
15. Kolobov A.Yu., Potapov A.M., Khokhlov V.A. Chlorination of neodymium and lanthanum oxides with chlorine gas in a molten equimolar mixture NaCl – KCl. — In the collection: Demidov readings in the Urals, abstracts of reports Yekaterinburg, 2006. pp. 167–168.

16. Smirnov M.B., Palguez C.F., Ivanovsky L.E. // J. Phys. Chemistry. Chlorine reference electrode in molten chlorides. 1966. 29. No. 5. pp. 772–777.
17. Serebrennikov B.B. Chemistry of rare earth elements, vol. 1, Tomsk: Publishing House of the Tomsk University. 1959. 533 p.
18. Kochedykov B.A., Zakiryanova I.D., Akashev L.A. Identification of products of interaction of rare earth metal oxides with air components by IR spectroscopy. Analytics and control. 2006. Volume 10. No. 2. pp.172–174.
19. Kochedykov B.A., Zakiryanova I.D., Korzun I.B. Investigation of thermal decomposition of products of interaction of REE oxides with components of the air atmosphere. Analytics and Control. 2005. Volume 9. No. 1, pp.58–63.
20. I.S. Morozov, Using of chlorine in the metallurgy of rare and non-ferrous metals, Nauka, Moscow, 1966
21. S.L. Stefanyuk and I.S.Morozov, Zhur. Prikl. Khim. 38, 729. 1965.
22. J.J. Katz and E. Rabinowitch, The Chemistry of Uranium, McGraw-Hill Book Company, Inc., N.Y. – Toronto – London 1951.
23. V.A. Volkovich, T.R.Griffits and R.C. Thied, Proc. Int. G. Papatheodorou Symp. Patras, Sept.17–18, 1999. FORTH-ICE/HT, Patras, Greece, 1999, p. 78.
24. A. Roine. HSC Chemistry [Software], Outotec, Pori. – 2018. – URL: www.outotec.com/HSC.
25. Repin C.A. Preparation of anhydrous chlorides of rare earth elements. In the collection of Rare Earth metals. Ed. Ryabchikov D.I. 1963. M.: Nauka, pp.71–74.
26. Stoyanova M.I., Konakova B.A., Ivashentsev Ya.I. On the interaction of one and a half lanthanide oxides with carbon tetrachloride. Izv. Universities. Colormet. 1974. № 3, c.103–106.
27. Binnewies, E. Milke, Thermochemical Data of Elements and Compounds, Wiley-VCH, Weinheim. 2002
28. B.D. Vasin, V.A. Ivanov, A.V. Sheetinskii. Potentiometric study of lanthanum-containing melts based on an equimolar mixture of sodium and potassium chlorides // Rasplavy (Melts). № 4. 103. 2000.