ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 965–971

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.01

РАСТВОРИМОСТЬ В ТРОЙНОЙ ВОДНО-СОЛЕВОЙ СИСТЕМЕ $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O ПРИ 25°C

© 2023 г. Н. А. Чарыков[a,b,c], А. А. Гурьева[a], В. П. Герман[a], В. А. Кескинов[b,*], А. В. Румянцев[a], К. Н. Семенов[a,d], Н. А. Куленова[b], М. А. Саденова[b], Л. В. Шушкевич[b], Д. Г. Летенко[e], М. Ю. Матузенко[a]

[a]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013, Россия*

[b]*Центр "Veritas", Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменногорск, 070004, Казахстан*

[c]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ", Санкт-Петербург, 197376, Россия*

[d]*Первый Санкт-Петербургский государственный университет им. И.П. Павлова, Санкт-Петербург, 197022, Россия*

[e]*Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, 190005, Россия*

*****e-mail: keskinov@mail.ru*

Поступила в редакцию 18.12.2022 г.
После доработки 16.01.2023 г.
Принята к публикации 20.01.2023 г.

Методом изотермического насыщения в ампулах изучена диаграмма растворимости трехкомпонентной системы $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C. В системе кристаллизуется непрерывный ряд твердых растворов изовалентного замещения $Gd_xTb_{1-x}Cl_3 \cdot 6H_2O$. Проведен расчет диаграммы растворимости в трехкомпонентной системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C по классическому методу Питцера. Результаты эксперимента убедительно согласуются с результатами термодинамического моделирования.

Ключевые слова: хлорид тербия, хлорид гадолиния, диаграмма растворимости, метод Питцера, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044453723070051, **EDN:** SKHDZY

ВВЕДЕНИЕ

Диаграмма растворимости системы $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O интересна исследователям, прежде всего, как теоретическая основа для разделения солевых компонентов системы – солей Gd и Tb методом многостадийной рекристаллизации при изотермическом испарении растворителя или при испарении в политермических условиях. Такой метод может оказаться весьма эффективным в сравнении с традиционными способами. Следует отметить, что подобное кристаллизационное разделение редкоземельных элементов было бы эффективным, если коэффициенты распределения различных редкоземельных элементов между жидким и твердым растворами различались значительно. Диаграмма растворимости системы $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C и вообще при какой-либо другой температуре, насколько известно авторам, ранее не изучалась. Даже в последнем по времени специализированном обзоре по растворимости солей редкоземельных металлов в воде [1] такие данные отсутствуют. Из самых общих соображений кажется естественным, что в системе должен образовываться твердый раствор строго изовалентного замещения на основе кристаллогидратов: $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ и $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, которые кристаллизуются в одной сингонии с образованием: $Gd_xTb_{1-x}Cl_3 \cdot 6H_2O$. Более того, вследствие крайней близости кристаллографических радиусов трехвалентных катионов: $R_{Gd^{3+}} = 0.938$ Å; $R_{Tb^{3+}} = 0.923$ Å [2, 3] можно обоснованно предполагать, что образующиеся твердые растворы близки к идеальным, т.е. реализуется непрерывный ряд последних без разрыва сплошности [4–6]. В этих работах показано, что регулярный параметр не-

идеальности в твердых растворах изовалентного замещения AB_xC_{1-x} коррелирует с квадратом разницы в периодах кристаллических решеток компонентов твердого раствора AB и AC:

$$\frac{\alpha^{(s)}}{RT} = Z[\Delta H^{(0)}_{A-B} + \Delta H^{(0)}_{A-C}][\Delta a/\sum a]^2, \qquad (1)$$

где Δa – разница в периодах решеток AB и AC; $\sum a$ – их сумма; $\Delta H^{(0)}_{A-B}$ и $\Delta H^{(0)}_{A-C}$ – стандартные теплоты образования компонентов твердого раствора; Z – размерный параметр, зависящий от единиц измерения параметров в уравнении (1) и типа симметрии кристаллической решетки AB, AC и твердого раствора. Авторы [2, 3], в частности, отмечают что разница Δa в ионных радиусах Gd^{3+} и Tb^{3+} в ионной кристаллической решетке, а, значит, и Δa в соединениях $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ и $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ составляет $\Delta a \approx 0.015$ Å. Значит, само значение частного составляет $[\Delta a/\sum a]^2 \approx 0.0002$ отн. ед., что отвечает значению $\alpha^{(s)}/RT \approx 0.01$ отн. ед., т.е. твердый раствор можно без какого-либо ущерба точности считать идеальными $\alpha^{(s)}/RT \approx 0.0$ отн. ед. – см. ниже.

Вторая задача – это проведение полуэмпирических термодинамических расчетов диаграммы растворимости системы $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C, адекватно описывающую экспериментальные данные, например с помощью классического метода К. Питцера [7, 8]. Казалось бы эта задача весьма тривиальная (см., например [9, 10]), однако, она осложняется одним обстоятельством. Дело в том, что уже бинарные системы $RemCl_3$–H_2O (Rem-лантаноид) описываются с удовлетворительной точностью классической трехпараметрической моделью К. Питцера [7, 8] ($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ (α_1 = = 2.0), $C^{(\varphi)}$) лишь в области сравнительно разбавленных растворов $m \le 1.0$–1.5 моль/кг H_2O), в то время как концентрация насыщенных водных растворов галогенидов лантаноидов – в несколько раз выше. Использование же членов, отвечающих за специфические неэлектростатические взаимодействия высокого порядка, либо зависимость тройных параметров К. Питцера от ионной силы [9], на наш взгляд, малопродуктивно из-за сравнительно низкой устойчивости получаемых параметров по отношению к массиву исходных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы оксиды редкоземельных элементов – Gd_2O_3, Tb_4O_7 чистотой не менее 99.9% (ГдО-2 по ТУ 48-4-200-72 и ТбО-Ж по ТУ 48-4-524-90); прочие реактивы для синтеза и комплексонометрического определения $GdCl_3$ и $TbCl_3$ (HCl, CH_3COOH, NaOH, $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ (ЭДТА) $C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$ (ксиленовый оранжевый), Кристаллогидраты $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ и $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ получены прямой реакцией оксидов с HCl с последующей мягкой сушкой продукта.

Насыщенные растворы в тройной системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O готовились методом изотермического насыщения в ампулах в условиях шейкер-термостата ($\nu = 2$ Гц, $\Delta T = 25.0$ $\Delta T = 25.0 \pm 0.1$°C, время насыщения $t = 8$ ч). Далее насыщенные растворы отфильтровывались от твердой фазы и подвергались изотермическому испарению воды в эксикаторе при температуре $T = 25 \pm 0.03$°C над безводным $CaCl_2$ до появления первых кристаллов твердых растворов. Затем отбирались насыщенные жидкие растворы и кристаллы твердых растворов, смоченные насыщенным раствором (“мокрые остатки Скрейнемакерса”). Этим, достаточно сложным приемом мы добивались отсечения метастабильных гетерогенных равновесий.

Для определения суммарных концентраций редкоземельных металлов – Gd^{3+} и Tb^{3+} авторами использован метод комплексонометрического титрования (титрант – Трилон-Б, условия кислотности – ацетатный буферный раствор, индикатор ксиленовый оранжевый, переход окраски фиолетовый → желтый).

Дополнительно концентрация редкоземельных элементов в растворе определялась спектрофотометрически (Электронный спектрофотометр Shimadzu *UV–VIS*; диапазон длин волн $\lambda =$ = 200–600; раствор сравнения – дистиллированная H_2O) и методом атомно-эмиссионного элементного анализа (Оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой EXPEC 6500 SVDV). Для примера на рис. 1 представлены спектры насыщенных при 25°C растворов $GdCl_3$–H_2O и $TbCl_3$–H_2O.

Для анализа состава твердых растворов $Gd_xTb_{1-x}Cl_3 \cdot 6H_2O$ нами использован метод рентгенофлюоресцентного анализа (энергодисперсионный рентгеновский спектрометр Bruker QUANTAX).

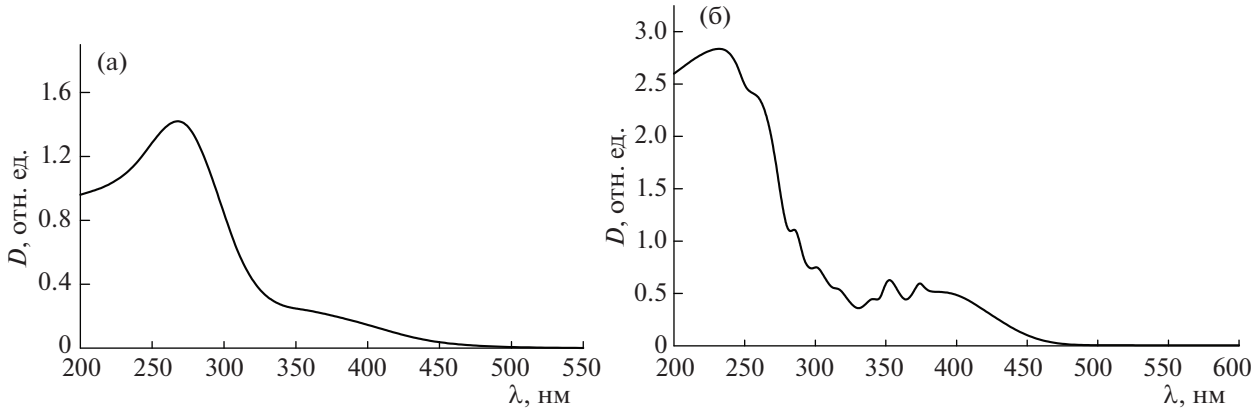


Рис. 1. Примеры электронных спектров поглощения насыщенных при 25°C бинарных водных растворов: а – $GdCl_3$ (m_{GdCl_3} = 3.59 моль/кг H_2O) и б – $TbCl_3$ (m_{TbCl_3} = 3.57 моль/кг H_2O); ширина кюветы l = 1 см, раствор сравнения – дистиллированная H_2O.

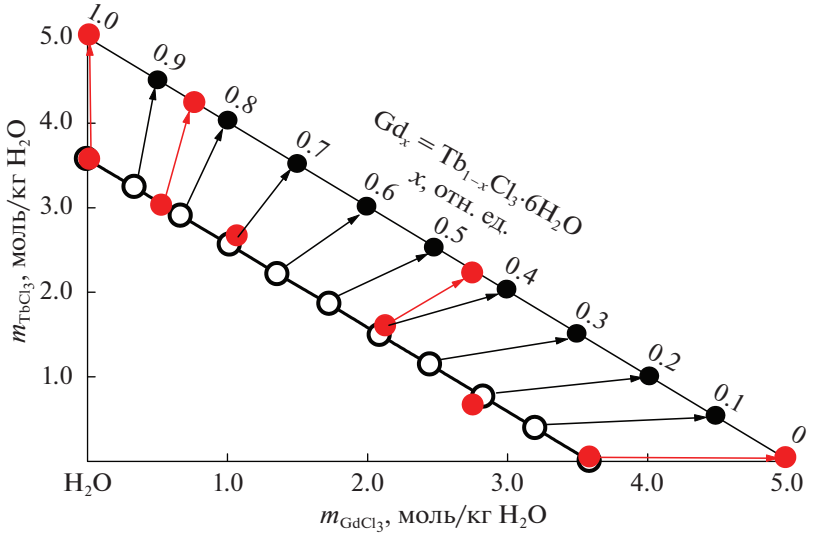


Рис. 2. Диаграмма растворимости в системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C. Полые кружки и сплошная линия – расчет кривой ликвидуса, красные кружки – эксперимент авторов по составу насыщенных жидких и твердых растворов; стрелки – расчетные и экспериментальные ноды: жидкий раствор–твердый раствор (красным цветом представлены экспериментальные данные.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по растворимости в системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C

Экспериментальные и расчетные данные по растворимости представлены на рис. 2 и в табл. 1–3.

На рис. 3 приведена диаграмма распределения солевых компонентов между жидким и твердым растворами в системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C.

Как видно из диаграммы распределения солевых компонентов между жидким и твердым растворами в системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C, разделение редкоземельных Gd и Tb рекристаллизационным методом практически невозможно, поскольку солевые составы жидкого и твердого растворов на всей диаграмме растворимости практически совпадают, т.е. добиться обогащения сосуществующих фаз по какому-либо из компонентов (ре)кристаллизационным методом в рассматриваемых условиях не представляется возможным.

Таблица 1. Расчетная диаграмма растворимости в тройной системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C

m_{GdCl_3}, моль/кг H_2O	m_{TbCl_3}, моль/кг H_2O	a_w, отн. ед.	x, ат. доля
Твердый раствор $Gd_xTb_{1-x}Cl_3 \cdot 6H_2O$			
3.59	0.00	0.4860	1.00
3.20	0.39	0.4856	0.90
2.94	0.64	0.4852	0.83
2.83	0.76	0.4851	0.80
2.45	1.14	0.4848	0.70
2.09	1.49	0.4845	0.60
1.73	1.86	0.4841	0.50
1.53	2.06	0.4839	0.44
1.36	2.21	0.4838	0.40
1.02	2.56	0.4834	0.30
0.67	2.90	0.4829	0.20
0.34	3.24	0.4826	0.10
0.00	3.57	0.4823	0.00

Обозначения: m – моляльность, a_w – активность воды в насыщенном растворе, x – состав твердого раствора $Gd_xTb_{1-x}Cl_3 \cdot 6H_2O$.

Таблица 2. Экспериментальная диаграмма растворимости в тройной системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C

m_{GdCl_3}, моль/кг H_2O	m_{TbCl_3}, моль/кг H_2O	x, ат. доля	Состав "мокрых остатков Скрейнемакерса"	
			m_{GdCl_3}, моль/кг H_2O	m_{TbCl_3}, моль/кг H_2O
3.59	0.00	1.00	–	–
3.08	0.55	0.83	6.89	1.39
2.66	1.03	–	–	–
1.67	2.10	0.44	3.76	4.78
1.03	2.66	–	–	–
0.00	3.57	0.00	–	–

Обозначения: m – моляльность, x – состав твердого раствора $Gd_xTb_{1-x}Cl_3 \cdot 6H_2O$.

Таблица 3. Пробная изоактивата воды в тройной системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C

N	m_{GdCl_3}, моль/кг H_2O	m_{TbCl_3}, моль/кг H_2O	N	m_{GdCl_3}, моль/кг H_2O	m_{TbCl_3}, моль/кг H_2O
1	3.63	0.00	5	1.56	2.05
2	3.12	0.51	6	1.04	2.56
3	2.60	1.02	7	0.52	3.08
4	2.08	1.54	8	0.00	3.59

Примечание. $a_w = 0.4793 \pm 0.0002$ от. ед., $\Delta m_{GdCl_3} \approx \Delta m_{TbCl_3} < 0.01$ моль/кг H_2O; референтный раствор электролита LiCl–H_2O.

Расчетные данные по растворимости по методу К. Питцера в системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C

Для нахождения бинарных параметров в подсистемах $GdCl_3$–H_2O и $TbCl_3$–H_2O при 25°C нами использованы наиболее надежные экспериментальные данные о зависимости рационального осмотического коэффициента воды от моляльности растворов хлоридов редкоземельных элементов $\varphi(m_{RemCl_3})$ [11]. Классическая трехпараметрическая модель К. Питцера ($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ ($\alpha_1 = 2$), $C^{(\varphi)}$) описывает рассматриваемые системы во всей области концентраций вплоть до насыщения ($m^{(s)} \approx$ ≈ 3.6 моль/кг H_2O) с неприемлемо низкой точностью $\sigma_\varphi \approx 0.020$–$0.025$ отн. ед., σ_φ – среднеквадратичное отклонение рассчитанных значений $\varphi(m_{RemCl_3})$ от экспериментальных по всему массиву [11] при традиционно приемлемых значениях $\sigma_\varphi < 0.005$ отн. ед. [7, 8, 12].

Добиться приемлемой точности удается только при использовании четырехпараметрической модели ($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ ($\alpha_1 = 1.0$), $\beta^{(2)}$ ($\alpha_2 = 0.5$), $C^{(\varphi)}$), вариант которой ранее использовался самим К. Питцером только для описания многозарядных электролитов типа (2–2, 3–2, 2–3 зарядных типов) при ($\alpha_1 = 1.4$; $\alpha_2 = 12.00$). Бинарные параметры представлены в табл. 4. На рис. 4 представлены для примера значения σ_φ для нескольких различных наборов неварьирумых параметров – α_2, при закрепленных параметрах $\alpha_1 = 1.0$. Как видно из рис. 4, минимум в значениях σ_φ – достаточно выраженный, вследствие чего авторы полагают, что ими найден оптимальный набор варьируемых параметров Питцера при закреплении неварьируемых.

Тройные параметры $\theta_{Gd,Tb}$ и $\Psi_{Gd,Tb,Cl}$ рассчитаны в предположении выполнения в указанной системе так называемого правила Здановского [12], т.е. предположении что изоактиваты воды в поле ненасыщенных водных растворов $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C представляют собой отрезки прямых. Для подтверждения авторами изопиестическим методом (вариант конструкции Резника [13], оценочная точность изопиестических измерений – $\Delta a_w = 0.0002$ отн. ед.) была получена пробная изоативата воды в системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C в области, близкой к насыщению, соответствующая активности воды составила $a_w = 0.4793$ отн. ед. (см. табл. 3). В результате максимальные отклонения экспериментально полученных изопиестических моляльностей $GdCl_3$ при закрепленных моляльностях $TbCl_3$ вдоль всей полученной изоактиваты нигде не превосходили значений $\Delta m_{GdCl_3} \le 0.003$ моль/кг H_2O, т.е.

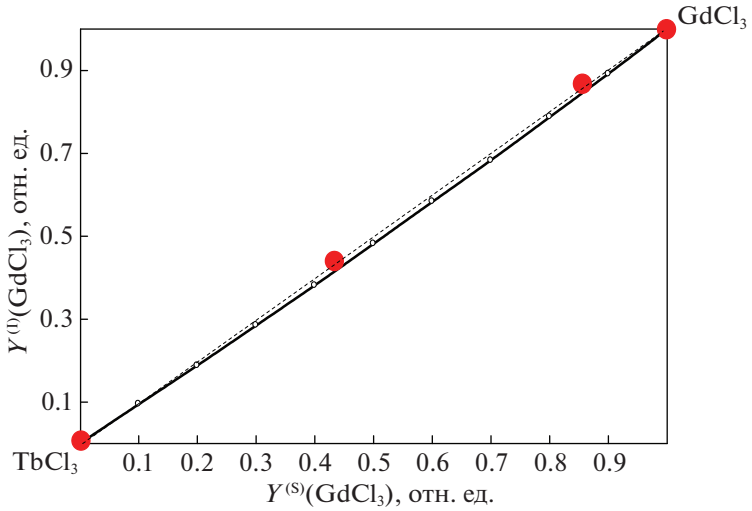


Рис. 3. Диаграмма распределения солевых компонентов в системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C (Полые кружки и сплошная линия – расчет, красные кружки – эксперимент авторов по составу равновесных растворов растворов; штрихованная линия – диагональ квадрата Йенеке ($Y^{(l)}_{GdCl_3} = \dfrac{m_{GdCl_3}}{m_{GdCl_3} + m_{TbCl_3}}$; $Y^{(s)}_{GdCl_3} = x$ в $Gd_xTb_{1-x}Cl_3 \cdot 6H_2O$).

соответствовали точности приготовления растворов. Из искусственного массива прямых изоактиват воды (соотвествующих значениям $a_w = 0.500$, 0.700, 0.880, 0.975 отн. ед. и с шагом $\Delta Y = 0.25$ ($Y = m_{GdCl_3}/(m_{GdCl_3} + m_{TbCl_3})$) были вычислены значения тройных параметров К. Питцера, значения которых оказались практически незначимыми: $|\theta_{Gd,Tb}| \le 0.0001$ отн. ед.; $|\Psi_{Gd,Tb,Cl}| \le$ ≤ 0.00001 отн. ед., так что практически без ущерба точности мы положили их равными 0 (табл. 4). Следует отметить, что указанный результат не является общим. Например, в широком изученном классе систем типа $MeCl_2$–$MeSO_4$–H_2O, которые несомненно подчиняются правилу Здановского (Me = Mg, Ni, Cu, Mn, Cd ...) [9, 12], тройные параметры отнюдь не являются нулевыми, например: $\theta_{Cl^-,SO_4^{2-}} = -0.04500$ отн. ед.; $\Psi_{Mg^{2+},\,Cl^-,SO_4^{2-}} =$ $= 0.00701$ отн. ед.

В табл. 5 представлены стабильные растворимости кристаллогидратов $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ и $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ и соответствующие им логарифмы термодинамических потенциалов этих твердых фаз – $\ln SP$, рассчитанные по уравнениям К. Питцера по бинарной растворимости. При этом для расчета значения термодинамического потенциала $\ln SP(GdCl_3 \cdot 6H_2O)$ использованы многочисленные литературные данные работ [14–29], а для расчета $\ln SP(TbCl_3 \cdot 6H_2O)$ – заметно более малочисленны данные [25, 30, 31]. Расчет-

Таблица 4. Параметры К. Питцера в системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C

Система	Бинарные параметры (отн. ед.)						
	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$C^{(\varphi)}$	α_1	α_2	σ_φ
$GdCl_3$–H_2O	1.04385	4.72440	–2.48178	–0.057751	1.0	0.5	0.0013
$TbCl_3$–H_2O	1.08348	4.86559	–2.61438	–0.060716	1.0	0.5	0.0016

Система	Тройные параметры (отн. ед.)		Параметры модели регулярных твердых растворов $Gd_xTb_{1-x}Cl_3 \cdot 6H_2O$ – $\alpha^{(s)}/RT$ (отн. ед.)
	$\theta_{Gd,Tb}$	$\Psi_{Gd,Tb,Cl}$	$\alpha^{(s)}_{(Gd-Tb)Cl_3 \cdot 6H_2O}/RT$
$GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O	0.000	0.000	0.000

Таблица 5. Растворимость и логарифмы произведения растворимости кристаллогидратов в системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C

Кристаллогидрат	$m^{(s)}$, моль/кг H_2O	ln SP, отн. ед.	Фаза	a_w, отн. ед.
$GdCl_3 \cdot 6H_2O$	3.59	10.651	st	0.4860
$TbCl_3 \cdot 6H_2O$	3.57	10.929	st	0.4823

Обозначения: $m^{(s)}$ – растворимость, SP – произведение растворимости, st – стабильная фаза, a_w – активность воды в насыщенном растворе.

ная диаграмма растворимости системы $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C представлена в табл. 1–3 и на рис. 2, 3.

Как видно из рис. 2, 3, наши экспериментальные данные и данные расчета по методу К. Питцера в целом прекрасно согласуются друг с другом.

Топологический изоморфизм диаграммы растворимости в системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C и диаграмм фазовых равновесий жидкость–пар и диаграмм плавкости бинарных систем с твердыми растворами.

На рис. 5 представлена диаграмма растворимости в системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C в переменных активность воды в насыщенных растворах – индексы Йенеке солевых компонентов в насыщенном жидком растворе $a_w(Y_{GdCl_3})$ и активность воды – мольная доля в твердом растворе $Gd_xTb_{1-x}Cl_3 \cdot 6H_2O$. Как видно из рис. 4 и ранее было показано в [12]: стабильная диаграмма растворимости, равновесие насыщенного раствора с твердыми растворами $Gd_xTb_{1-x}Cl_3 \cdot 6H_2O$ изоморфна диаграмме жидкость–пар бинарных систем в переменных $T_P(X)$ или $P_T(x)$ без расслаивания в жидкой фазе и без экстремумов $T_P(x)$ или $P_T(x)$; и обе они топологически изоморфны диаграмме плавкости бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердых растворах без экстремумов температур плавления в переменных $T_P(x)$.

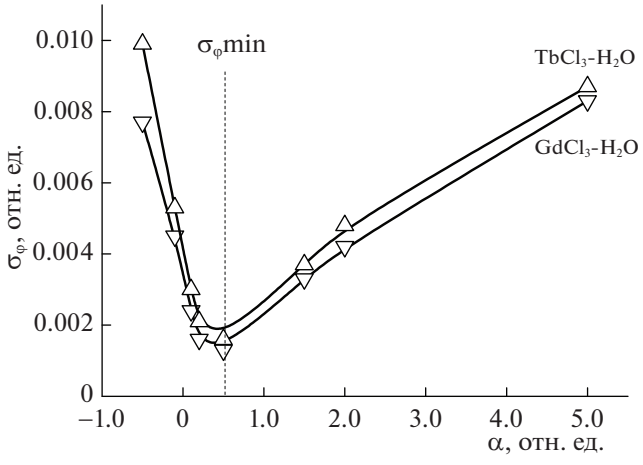


Рис. 4. Значения σ_φ для нескольких различных наборов неварьирумых параметров – α_2, при закрепленных параметрах $\alpha_1 = 1.0$ для бинарных подсистем $GdCl_3$–H_2O и $TbCl_3$–H_2O при 25°C.

Диаграмма на рис. 5 управляется законами типа трех законов Гиббса–Коновалова для фазовых равновесий жидкость–пар и трех правил Гиббса–Розебома для диаграмм плавкости бинарных систем [12, 32]:

I. Активность воды над насыщенными растворами тройной диаграммы растворимости возрастает (убывает) при увеличении концентрации того компонента, содержанием которого больше (меньше) в твердом растворе, чем в жидком.

II. Активность воды над насыщенными растворами тройной диаграммы растворимости проходит через экстремум, когда солевые (без учета содержания воды) составы жидкого и твердого растворов совпадают (такие точки на изученной диаграмме растворимости отсутствуют).

III. При изменении активности воды над насыщенными растворами тройной диаграммы растворимости солевые составы жидкого и твердого растворов изменяются симбатно.

Таким образом, в работе проведено экспериментальное изучение и термодинамический расчет по методу К. Питцера диаграммы растворимости тройной системы $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C. Диаграмма состоит из единственной ветви кристаллизации твердых растворов $Gd_xTb_{1-x}Cl_3 \cdot 6H_2O$. Результаты термодинамического расчета убедительно соответствуют полученным экспериментальным данным. Из диаграммы распределения солевых компонентов между жидким и твердым растворами в системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C, разделение редкоземельных Gd и Tb рекристаллизационным методом практически невозможно, поскольку солевые составы жидкого и твердого растворов на всей диаграмме растворимости практически совпадают.

Исследования были поддержаны Программно-целевым финансированием республики Казахстан по теме BR10965186 “Разработка и внедрение геоинформационной поддержки “умного” сельского хозяйства для улучшения управления

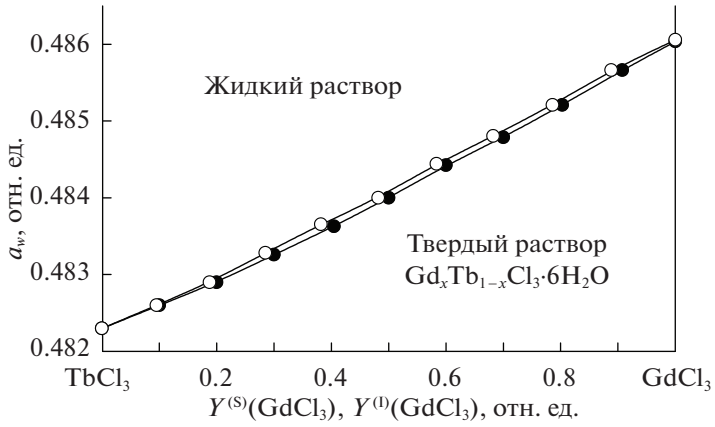


Рис. 5. Диаграмма растворимости в системе $GdCl_3$–$TbCl_3$–H_2O при 25°C в переменных активность воды в насыщенных растворах – индексы Йенеке солевых компонентов. Черные кружки и сплошные линии – расчет составов твердых растворов; полые кружки – расчет составов насыщенных жидких растворов.

агро-промышленным комплексом" и Российским научным фондом (РНФ) проект № 23-23-00064.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mioduski T., Gumiński C., Zeng D.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2009. V. 38. № 4. P. 928.
2. *Dronskowski R.* // Computational Chemistry of Solid State Materials. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
3. *Shannon R.D.* // Acta Crystallographica Section A. V. 32. № 5. 1976. P. 751.
4. *Charykov N.A., Charykova M.V., Semenov K. et al.* // Processes. 2019. V. 7. № 3. P. 148.
5. *Spedding F.H., Weber H.O., Saeger V.W. et al.* // J. of Chem. And Eng. Data. 1976. V. 21. № 3. P. 341.
6. *Чарыков Н.А., Литвак А.М., Михайлова М.П. и др.* // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. № 4. С. 410.
7. *Pitzer K.S.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 268.
8. *Pitzer K.S., Kim J.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5701.
9. *Филиппов В.К., Чарыков Н.А., Румянцев А.В.* // ДАН СССР. 1987. Т. 296. № 3. С. 665.
10. *Филиппов В.К., Чарыков Н.А.* // ДАН СССР. 1983. Т. 273. № 2. Р. 393.
11. *Mei He, Joseph A. Rard* // J. Chem. 2015. V. 44. № 11. P. 2208.
12. *Чарыкова М.В., Чарыков Н.А.* // Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. СПб.: Наука, 2003.
13. *Резник Ф.Я.* // В книге: Вопросы физической химии растворов электролитов. Под. ред. Микулина Г.И. Л.: Химия, 1968. С. 222.
14. *Powell J.E.* // U.S. Atomic Energy Commission Report N. IS–15, 1959.
15. *Николаев А.В., Сорокина А.А., Васильева А.Ю. и др.* // Изв. Сибир. Отд. АН СССР. Серия: Хим. наук. 1967. Т. 6. С. 5.
16. *Николаев А.В., Сорокина А.А.* // Изв. Сибир. отд. АН СССР. Серия: Хим. наук. 1971. Т. 4. С. 61.
17. *Николаев А.В., Сорокина А.А., Козырева Н.И.* // Изв. Сибир. отд. АН СССР. Серия: Хим. наук. 1974. Т. 6. С. 86.
18. *Spedding F.H., Rard J.A., Saeger V.W.* // J. Chem. Eng. Data. 1974. V. 19. P. 373
19. *Spedding F.H., Saeger V.W., Gray K.A. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 1975. V. 20. P. 72
20. *Spedding F.H., Weber H.O., Saeger V.W., Petheram H.H. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 1976. V. 21. P. 341.
21. *Николаев А.В., Сорокина А.А., Любкова В.Н. и др.* // Основные взаимодействия солей редкоземельных металлов в водных растворах. Новосибирск: Наука, 1977. С. 46, 53, 56, 92, 159, 161.
22. *Николаев А.В., Сорокина А.А., Соколова Н.П. и др.* // Изв. Сибир. отд. АН СССР. Серия: Хим. наук. 1977. Т. 4. С. 84.
23. *Котляр-Шапиров Г.С., Мизенко Г.А.* // Изв. Сибир. Отд. АН СССР. Серия: Хим. наук. 1977. Т. 5. С. 116.
24. *Zhuravlev E.F., Gaifutdinova R.K., Shamsutdinova D.A.* // Rus. J. Neorg. Chem. 1981. V. 26. P. 830.
25. *Zhuravlev E.F., Gaifutdinova R.K., Shamsutdinova D.A. et al.* // Rus. J. Neorg. Chem.1981. V. 26. P. 1655.
26. *Shevchuk V.G., Lazorenko N.M., Storozhenko D.A. et al.* // Ibid. 1982. V. 27. P. 1047.
27. *Storozhenko D.A., Lazorenko N.M., Kisel N.N.* // Rus. J. Neorg. Chem. 1986. V. 31. P. 2666.
28. *Fukushi K., Mutoh A., Ishikawa K. et al.* // J. Alloys Compd. 1993. V. 192. P. 290.
29. *Gao Sh.L., Lu Y.G., Ren D.H. et al.* // Northwest Univ., Natur. Sci. 1996. V. 262. P. 141.
30. *Sokolova N.P.* // Rus. J. Neorg. Chem. 1983. V. 28. P. 782.
31. *Zhuravlev E.F., Gaifutdinova R.K., Zainullina Kh.G.* // Rus. J. Neorg. Chem.1981. V. 26. P. 1651.
32. *Сторонкин А.В.* // Термодинамика гетерогенных систем. 1967. Л.: ЛГУ. Кн. 1. Ч. 1. 447 с.