ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 8, с. 1111–1118

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.01

РАСТВОРИМОСТЬ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O ПРИ 25°C

© 2023 г. А. В. Румянцев[a], А. А. Гурьева[a], В. П. Герман[a], В. А. Кескинов[b,*], Н. А. Чарыков[a,b,c], А. А. Блохин[a,b], Н. А. Куленова[b], Б. К. Шаймарданова[b], М. А. Саденова[b], Л. В. Шушкевич[b]

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

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

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

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

Поступила в редакцию 18.08.2022 г.
После доработки 29.09.2022 г.
Принята к публикации 27.01.2023 г.

Методом изотермического насыщения в ампулах изучена диаграмма растворимости трехкомпонентной системы $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C. В системе кристаллизуются твердые растворы изовалентного замещения с разрывом сплошности $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x}\cdot 6H_2O$ и $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x}\cdot 7H_2O$, имеется одна нонвариантная точка эвтонического типа, отвечающая насыщению раствора двумя твердыми фазами Проведен расчет диаграммы фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C по классическому методу Питцера.

Ключевые слова: хлорид празеодима, хлорид неодима, диаграмма растворимости, метод К. Питцера
DOI: 10.31857/S0044453723080228, **EDN:** QZYVUN

Диаграмма растворимости системы $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O интересна исследователям, прежде всего, как теоретическая основа для разделения солевых компонентов системы – солей Nd и Pr методом многостадийной рекристаллизации при изотермическом испарении растворителя или изменении температуры. Такой метод является несомненно более производительным и менее трудозатратным, чем традиционно используемый метод экстракционных каскадов. Диаграмма растворимости системы $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C изучалась неоднократно. Укажем на две основные работы, в которых наиболее подробно и последовательно проведено изучение растворимости – [1, 2]. При этом экспериментальные данные даже в этих наиболее корректных и полных работах, в особенности [2], достаточно внутренне противоречивы, с точки зрения положения нонвариантной эвтонической точки и координат области несмешивания солевых компонентов твердых растворов – $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x}\cdot 6H_2O$ и $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x}\cdot 7H_2O$ [3, 4]. Основной причиной является вероятно исключительная устойчивость метастабильных фазовых равновесий, а именно: равновесий насыщенных метастабильных растворов $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x}\cdot 7H_2O$ при увеличении концентрации Nd без перехода в стабильную фазу $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x}\cdot 6H_2O$ или равновесий насыщенных метастабильных растворов $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x}\cdot 6H_2O$ при увеличении концентрации Pr без перехода в стабильную фазу $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x}\cdot 7H_2O$, о чем, кстати, подробно упоминают авторы [1]. Частным результатом таких несоответствий является пересечение различных нод насыщенный раствор–твердый раствор (пересечение нод раствор–твердый раствор недопустимо согласно критериям термодинамической устойчивости относительно конечных изменений состояний), наблюдаемый в работах [1, 2], что несомненно противоречит критериям бинодальной и спинодальной устойчивости гетерогенных систем [4, 5]. Таким образом, основной задачей настоящей работы явилось уточнение и определение стабильной диаграммы растворимости системы $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C. Вторая задача – это проведение полуэмпирических термодинамических расчетов диаграммы растворимости системы $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C, адекватно описывающую экспериментальные

Таблица 1. Экспериментальные данные по изучению фазовых равновесий в системе $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C

Состав жидкого раствора (моль/кг H_2O)		Состав твердого раствора (x = ат. % Pr)
$NdCl_3$	$PrCl_3$	
Твердый раствор $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x}\cdot 7H_2O$		
0.00	3.87	1.00
0.44	3.49	0.93
0.59	3.25	–
1.19	2.74	0.81
1.71	2.25	–
2.02	1.92	0.62
2.58	1.56	–
2.70	1.27	0.48
2.76	1.25	–
2.87	1.02	–
3.01	1.00	0.37
Твердый раствор $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x}\cdot 6H_2O$		
3.01	1.00	0.10
3.08	0.93	–
3.28	0.75	0.05
3.94	0.00	0.00

данные, например с помощью классического метода К. Питцера [6, 7]. Казалось бы эта задача весьма тривиальная (см., например [5, 7, 8]), 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 [6, 7] ($\beta^{(0)}$,$\beta^{(1)}$(α_1 = = 2), $C^{(\varphi)}$) лишь в области сравнительно разбавленных растворов $m \le 1.0$–1.5 моль/кг H_2O), в то время как концентрация насыщенных водных растворов в несколько раз выше. Использование же членов, отвечающих за специфические неэлектростатические взаимодействия высокого порядка, либо зависимость тройных параметров К. Питцера от ионной силы [8], на наш взгляд, малопродуктивно из-за сравнительно низкой устойчивости получаемых параметров по отношению к массиву исходных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O

В работе использованы оксиды редкоземельных элементов – Nd_2O_3, Pr_6O_{11} чистотой не менее 99.9% (ТУ 48-4-496-88 и ТУ 48-4-523-89); прочие реактивы для синтеза и комплексонометрического определения $NdCl_3$ и $PrCl_3$ (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), Синтез $PrCl_3\cdot 7H_2O$ и $NdCl_3\cdot 6H_2O$ получен прямой реакцией с HCl с последующей мягкой сушкой продукта.

Насыщенные растворы в тройной системе $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O готовились методом изотермического насыщения в ампулах в условиях шейкер-термостата ($\nu = 2$ Гц, $\Delta T = 25.0 \pm 0.1$°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 концентраций редкоземельных металлов – Pr^{3+} и Nd^{3+} авторами использован метод комплексонометрического титрования (титрант – Трилон-Б, условия кислотности ацетатный буферный раствор, индикатор ксиленовый ораннжевый, переход фиолетовый→желтый).

Дополнительно концентрация редкоземельных элементов в растворе определялась методом атомно-эмиссионного элементного анализа (Оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой EXPEC 6500 SVDV).

Для анализа состава твердых растворов $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x}\cdot 6H_2O$ и $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x}\cdot 7H_2O$ в системе $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O нами использован метод рентгенофлюоресцентного анализа (энергодисперсионный рентгеновский спектрометр Bruker QUANTAX).

Экспериментальные данные по растворимости в системе $NdCl_3$ – $PrCl_3$– H_2O при 25°C

Экспериментальные данные по растворимости предоставлены на рис. 1 и в табл. 1.

Как видно из рис. 1, диаграмма растворимости в тройной системе $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C состоит из двух ветвей, отвечающих кристаллизации твердых растворов, на основе $PrCl_3\cdot 7H_2O$ (а именно, $(Pr)_x(Nd)_{1-x}Cl_3\cdot 7H_2O$) и твердых растворов, на основе $NdCl_3\cdot 6H_2O$ (а именно, $(Pr)_x(Nd)_{1-x}Cl_3\cdot 6H_2O$). Диаграмма содержит одну нонвариантную точку эвтонического типа, отвечающую равновесию насыщенного раствора с двумя твердыми растворами предельного состава. Область со-

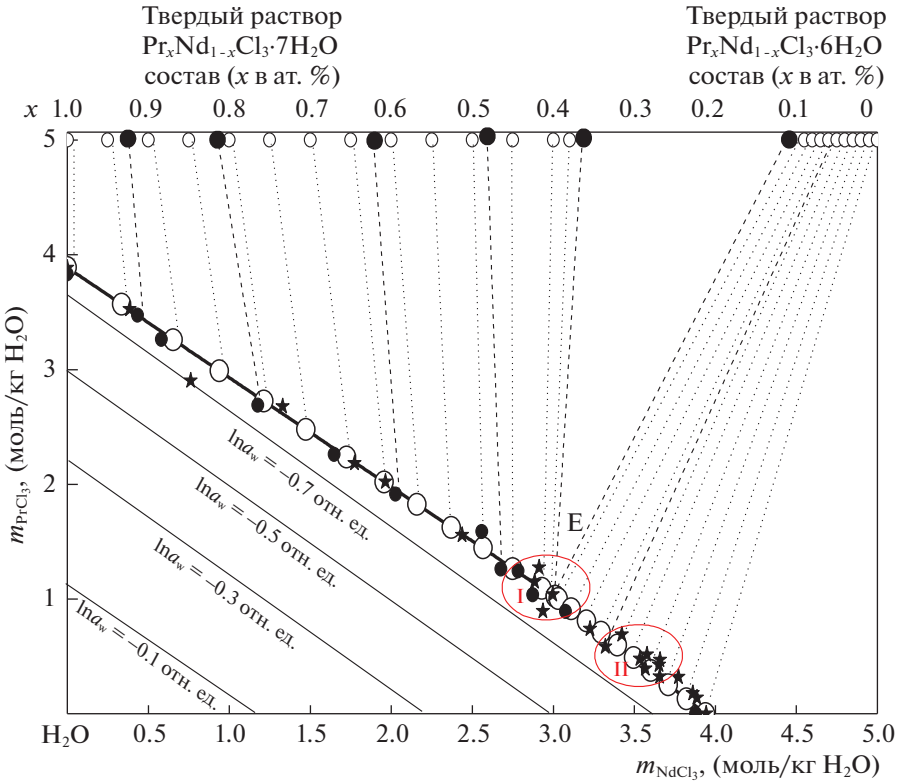


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе $PrCl_3$–$NdCl_3$–H_2O при 25°C; полые кружки и сплошная линия – расчет, черные кружки – эксперимент авторов; звездочки – литературные данные работы [2]; пунктирные линии – расчет нод жидкий раствор–твердый раствор; штрихованные линии – экспериментальные данные по направлению нод; отрезки прямых – изоактиваты воды в ненасыщенных растворах; E – эвтоническая нонвариантная точка; I – область локализации эвтоники авторами, II – область локализации эвтоники авторами работы [2].

существования твердых растворов соответствует мольным соотношениям $0.37 < x < 0.10$ (рис. 2).

Расчетные данные по растворимости по методу К. Питцера в системе $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C

Для нахождения бинарных параметров в подсистемах $NdCl_3$–H_2O и $PrCl_3$–H_2O при 25°C нами использованы наиболее надежные экспериментальные данные о зависимости рационального осмотического коэффициента воды от моляльности растворов хлоридов редкоземельных элементов $\varphi(m_{RemCl_3})$ [8]. Классическая трехпараметрическая модель К. Питцера ($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ ($\alpha_1 = 2$), $C^{(\varphi)}$) описывает рассматриваемые системы во всей области концентраций вплоть до насыщения ($m^{(s)} \approx$ ≈ 4 моль/кг H_2O) с неприемлемо низкой точностью $\sigma_\varphi \approx 0.020$–$0.025 \approx$ отн. ед., σ_φ – среднеквадратичное отклонение рассчитанных значений $\varphi(m_{RemCl_3})$ от экспериментальных по всему массиву [8] при традиционно приемлемых значениях $\sigma_\varphi < 0.005$ отн. ед. [4]. 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 ($\alpha_1 = 1.4; \alpha_2 =$ $= 12.00$) [6, 2]. Бинарные параметры представлены в табл. 2.

Тройные параметры $\theta_{Nd,Pr}$ и $\Psi_{Nd,Pr,Cl}$ рассчитаны в предположении выполнения в указанной системе так называемого правила Здановского, т.е. предположении что изоактиваты воды в поле ненасыщенных водных растворов $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C представляют собой отрезки прямых. Для подтверждения авторами изопиестическим методом (вариант конструкции Резника) была получена пробная изоактиваты воды в системе $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C в области, близкой к насыщению, соответствующая активности воды составила $a_w = 0.4966$ отн. ед. В результате максимальные отклонения экспериментально полученных изопиестических моляльностей $NdCl_3$ при закрепленных моляльностях $PrCl_3$ вдоль всей полученной изоактиваты нигде не превосходили

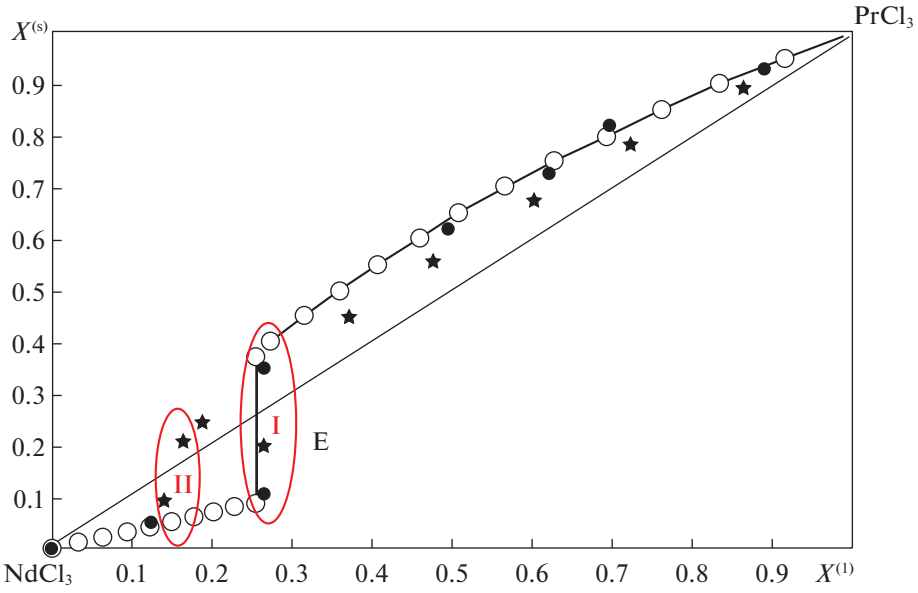


Рис. 2. Диаграмма распределения солевых компонентов в системе $PrCl_3$–$NdCl_3$–H_2O при 25°C; полые кружки и сплошная линия – расчет, черные кружки – эксперимент авторов; звездочки – литературные данные работы [2]; E – эвтоническая нонвариантная точка; I – область локализации эвтоники авторами, II – область локализации эвтоники авторами работы [2]; $X^{(l)}$ – состав жидкого раствора в ат.долях ($X^{(l)} = m_{PrCl_3}/(m_{PrCl_3} + m_{NdCl_3})$); $X^{(s)}$ – состав твердого раствора $Pr_xNd_{1-x}Cl_3{\cdot}7H_2O$ или $Pr_xNd_{1-x}Cl_3{\cdot}6H_2O$ в ат.долях.

значений $\Delta m_{NdCl_3} \le 0.003$ моль/кг H_2O, т.е. соответствовали точности приготовления растворов. Точность определения активности воды изопиестическим методом (водный шейкер-термостат) в варианте конструкции Резника соответствует ±0.005 мм рт.ст. или ±0.0002–0.003 отн. ед. активности воды при 25°C.

Из искусственного массива изоактиват воды, четыре из которых представлены на рис. 1, были вычислены значения тройных параметров К. Питцера, значения которых оказались практически незначимыми: $|\theta_{Nd,Pr}| \le 0.0001$ отн. ед.; $|\Psi_{Nd,Pr,Cl}| \le 0.00001$ отн. ед., так что практически без ущерба точности мы положили их равными 0, $\theta_{Nd,Pr} = \Psi_{Nd,Pr,Cl} = 0$. 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...) [4], 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. 2 представлены также приведенные параметры неидеальности твердых растворов $Pr_xNd_{1-x}Cl_3 \cdot nH_2O$ $(n = 7,6)$ – $\alpha^{(s)}/(RT)$ в рамках модели регулярных твердых растворов изовалентного замещения-LDM – см., например, [9]. В этих работах показано, что регулярный параметр неидеальности в твердых растворах изовалентного замещения AB_XC_{1-X} коррелирует с квадратом разницы в периодах кристаллических решеток компонентов твердого раствора A–B и A–C:

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

где Δa – разница в периодах решеток A–B и A–C; $\sum a$ – их сумма; $H^{(0)}_{A-B}$ и $H^{(0)}_{A-C}$ – стандартные теплоты образования компонентов твердого раство-

Таблица 2. Параметры К. Питцера в системе $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C

Система	Бинарные параметры (отн. ед.)						
	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$C^{(\varphi)}$	α_1	α_2	σ_φ
$NdCl_3$–H_2O	0.99273	4.85770	–2.48017	–0.052478	1.0	0.5	0.0020
$PrCl_3$–H_2O	1.00135	4.88601	–2.51078	–0.05498	1.0	0.5	0.0012

ра; Z – размерный параметр, зависящий от единиц измерения параметров в уравнении (1) и типа симметрии кристаллической решетки AB, A–C и твердого раствора. Авторы [1], в частности, отмечают что разница Δa в ионных радиусах Pr^{3+} и Nd^{3+} в кристаллической решетке, а, значит, и Δa в соединениях $NdCl_3 \cdot nH_2O$ и $PrCl_3 \cdot nH_2O$ ($n = 6,7$) составляет $\Delta a \approx 0.001$ нм. Значит, само значение частного составляет $\left[\Delta a / \sum a\right]^2 \approx$ ≈ 0.0003 отн. ед, что отвечает значению $\frac{\alpha^{(s)}}{RT} \leq 0.01$ отн. ед., т.е. оба твердых раствора можно без какого-либо ущерба точности считать идеальными $\frac{\alpha^{(s)}}{RT} \approx 0.0$ отн. ед.:

$$\alpha^{(s)}_{(Pr-Nd)Cl_3 \cdot 7H_2O}/(RT) = \alpha^{(s)}_{(Pr-Nd)Cl_3 \cdot 6H_2O}/(RT) = 0.$$

Следует отдельно отметить, что экспериментальные данные, полученные авторами, не использовались для расчета параметров модели Питцера, их использовали в качестве независимых данных при валидации модели, т.е. проверки соответствия расчетных данных (по растворимости, расслаиванию и равновесиям жидкость–пар на пробной изоактивате).

В табл. 3. представлены стабильные растворимости кристаллогидратов $PrCl_3 \cdot 7H_2O$ и $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ и соответствующие им логарифмы термодинамических потенциалов этих твердых фаз – $\ln SP$, рассчитанные по уравнениям К. Питцера по бинарной растворимости. Там же представлены метастабильные данные по равновесию кристаллогидратов $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ и $NdCl_3 \cdot 7H_2O$ и соответствующие значения $\ln SP$, рассчитанные по уравнениям К. Питцера по экстраполяции растворимости твердых растворов на метастабильные значения бинарной растворимости в соответствующих бинарных подсистемах. Расчетная диаграмма растворимости системы системе $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C представлена в табл. 4 и на рис. 1, 2. Как видно из рис. 1, 2 наши экспериментальные данные и данные расчета по методу К. Питцера в целом прекрасно согласуются друг с другом. Впрочем, и экспериментальные данные основной работы [2] также близки к расчету за исключением локализации позиции нонвариантной точки – E и соответственно области существования твердых растворов – сравните области I и II на рис. 1, 2.

Еще один важный момент. Наличие моделей, описывающих термодинамическое поведение твердых растворов $Pr_{X2}Nd_{1-X2}Cl_3 \cdot 6H_2O$ и $Pr_{X1}Nd_{1-X1}Cl_3 \cdot 7H_2O$ в рамках модели регулярных твердых растворов, позволяет рассчитать субсолидусную диаграмму, отвечающую равновесию твердых растворов друг с другом как функцию активности воды над ними: $a_w(X_1, X_2)$. А именно, легко показать, что в нашем случае указанное уравнение имеет вид:

$$a_w = 0.636\left[\frac{1 - X_1}{1 - X_2}\right]. \quad (2)$$

Таблица 3. Растворимость и логарифмы произведения растворимости кристаллогидратов в системе $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C

Твердый кристаллогидрат	$m^{(s)}$, моль/кг H_2O	$\ln SP$, отн. ед.	Фаза	a_w, отн. ед.
$PrCl_3 \cdot 7H_2O$	3.89	9.745	st	0.4607
$PrCl_3 \cdot 6H_2O$	4.60	11.999	met	0.3743
$NdCl_3 \cdot 7H_2O$	3.94	10.906	met	0.4456
$NdCl_3 \cdot 6H_2O$	4.10	10.441	st	0.4237

Обозначения: $m^{(s)}$ – растворимость; $\ln SP$ – логарифм произведения растворимости; Фаза (st – стабильная, met – метастабильная); a_w – активность воды в насыщенном растворе.

Топологический изоморфизм диаграммы растворимости в системе $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C и диаграмм фазовых равновесий жидкость–пар и диаграмм плавкости бинарных систем с твердыми растворами

Понятно, что в нашем случае под местастабильными равновесиями принимаются равновесия насыщенных жидких растворов с одним твердым раствором, например семиводным без образования шестиводного твердого раствора или, наоборот, равновесия насыщенных жидких растворов с одним шестиводным твердым без образования семиводного твердого раствора. Иными словами, в случае метастабильных равновесий в первом случае предполагается, что в системе кристаллизуются $PrCl_3 \cdot 7H_2O$ и $NdCl_3 \cdot 7H_2O$ и твердые растворы на их основе, а во втором случае $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ и $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ и твердые растворы на их основе. На рис. 3 метастабильные равновесия представлены полыми кружками, а стабильные – черными.

На рис. 3 представлена диаграмма растворимости в системе $PrCl_3$–$NdCl_3$–H_2O при 25°C в переменных активность воды в насыщенных растворах – индексы Йенеке солевых компонентов в насыщенном жидком растворе $a_w(Y_{Pr^{3+}})$ активность воды – мольная доля в твердом растворе $Pr_{X2}Nd_{1-X2}Cl_3 \cdot 6H_2O$ и $Pr_{X1}Nd_{1-X1}Cl_3 \cdot 7H_2O$ –

Таблица 4. Расчетная диаграмма растворимости в тройной системе $NdCl_3$–$PrCl_3$–H_2O при 25°C

N m_{PrCl_3}, моль/кг H_2O	m_{NdCl_3}, моль/кг H_2O	a_w, отн. ед.	X, отн. ед.	N m_{PrCl_3}, моль/кг H_2O	m_{NdCl_3}, моль/кг H_2O	a_w, отн. ед.	X, отн. ед.
Твердый раствор $Pr_XNd_{1-X}Cl_3 \cdot 7H_2O$				Твердый раствор $Pr_XNd_{1-X}Cl_3 \cdot 6H_2O$			
3.890	0.000	0.4607	1.00	0.709	3.296	0.4382	0.06
3.569	0.335	0.4582	0.95	0.597	3.396	0.4394	0.05
3.260	0.654	0.4561	0.90	0.488	3.495	0.4406	0.04
2.989	0.939	0.4535	0.85	0.376	3.601	0.4418	0.03
2.726	1.214	0.4513	0.80	0.253	3.709	0.4431	0.02
2.477	1.473	0.4494	0.75	0.129	3.822	0.4443	0.01
2.238	1.725	0.4472	0.70	0.000	3.940	0.4456	0.00
2.019	1.957	0.4449	0.65	1.107	2.934	0.4340	0.10 (met)
1.825	2.159	0.4434	0.60	1.523	2.568	0.4286	0.15 (met)
1.624	2.370	0.4415	0.55	1.889	2.243	0.4237	0.20 (met)
1.444	2.566	0.4394	0.50	2.210	1.959	0.4195	0.25 (met)
1.265	2.749	0.4379	0.45	2.503	1.706	0.4151	0.30 (met)
1.094	2.931	0.4361	0.40	2.578	1.489	0.4109	0.45 (met)
1.025	3.012	0.4348	0.371	2.967	1.309	0.4077	0.40 (met)
0.945	3.092	0.4342	0.35 (met)	3.176	1.133	0.4042	0.45 (met)
0.791	3.253	0.4329	0.30 (met)	3.362	0.980	0.4006	0.50 (met)
0.640	3.413	0.4313	0.25 (met)	3.530	0.840	0.3977	0.55 (met)
0.501	3.565	0.4294	0.20 (met)	3.689	0.710	0.3945	0.60 (met)
0.367	3.707	0.4279	0.15 (met)	3.826	0.601	0.3915	0.65 (met)
0.242	3.838	0.4268	0.10 (met)	3.959	0.494	0.3890	0.70 (met)
0.118	3.974	0.4250	0.05 (met)	4.087	0.392	0.3864	0.75 (met)
0.000	4.100	0.4237	0.00 (met)	4.206	0.301	0.3835	0.80 (met)
Твердый раствор $Pr_XNd_{1-X}Cl_3 \cdot 6H_2O$				4.314	0.218	0.3810	0.85 (met)
1.025	3.012	0.4348	0.087	4.410	0.142	0.3791	0.90 (met)
0.913	3.111	0.4358	0.08	4.511	0.0677	0.3764	0.95 (met)
0.809	3.205	0.4370	0.07	4.602	0.000	0.3743	1.00 (met)

X_1	X_2	a_w, отн. ед.	X_1	X_2	a_w, отн. ед.
Твердый раствор $Pr_{X1}Nd_{1-X1}Cl_3 \cdot 7H_2O$ – твердый раствор $Pr_{X2}Nd_{1-X2}Cl_3 \cdot 6H_2O$ (субсолидусная диаграмма)					
0.070	0.310	0.4610 (met)	0.110	0.425	0.4016
0.075	0.327	0.4526 (met)	0.115	0.437	0.3952
0.080	0.342	0.4446 (met)	0.120	0.449	0.3891
0.087	0.371	0.4338	0.125	0.461	0.3831
0.090	0.372	0.4293	0.130	0.472	0.3773
0.095	0.386	0.4220	0.135	0.483	0.3717
0.100	0.399	0.4149	0.145	0.493	0.3662
0.105	0.412	0.4085			

Обозначения: m – моляльность; a_w – активность воды в насыщенном растворе; X – атомная доля Pr в твердом растворе; met – метастабильная фаза.

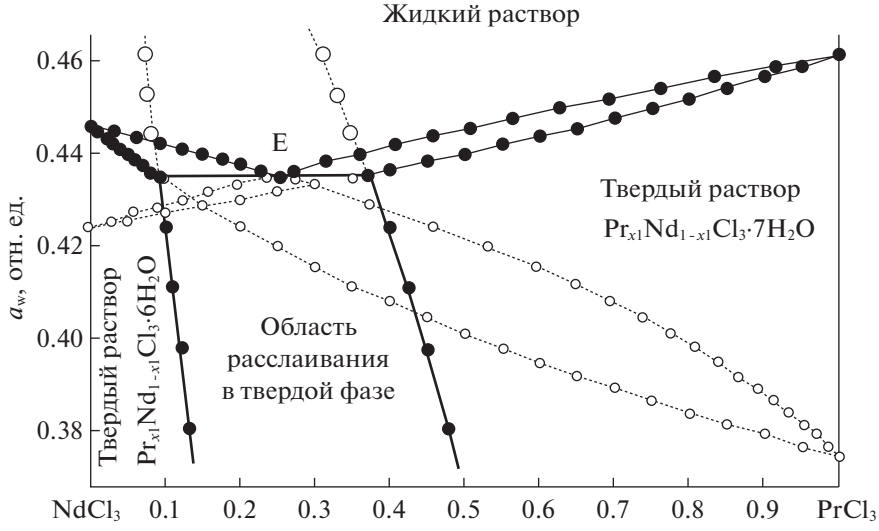


Рис. 3. Диаграмма растворимости в системе $PrCl_3$–$NdCl_3$–H_2O при 25°C в переменных активность воды в насыщенных растворах – индексы Йенеке солевых компонентов (Индекс Йенеке Pr в жидком растворе $Y_{Pr} = m_{Pr}/(m_{Pr} + m_{Nd})$ и твердом растворе – X_1 или X_2 в отн. ед.). Черные кружки и сплошные линии – расчет авторов; полые кружки и пунктирные линии – расчет метастабильных равновесий; E – эвтоническая нонвариантная точка.

$a_w(X_1)$ $a_w(X_2)$ соответственно. Как видно из рис. 3 и ранее было показано в [5, 10]:

a) Стабильная диаграмма растворимости, равновесие насыщенного раствора с твердыми растворами $Pr_{X2}Nd_{1-X2}Cl_3 \cdot 6H_2O$ и $Pr_{X1}Nd_{1-X1}Cl_3 \cdot 7H_2O$ (черные кружки), изоморфна диаграмме жидкость–пар бинарных систем в переменных $T_P(X)$ или $P_T(X)$ с расслаиванием в жидкой фазе – гетероазеотропу, и обе они и изоморфны диаграмме плавкости бинарной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердых растворах в переменных $T_P(X)$;

b) Метастабильная диаграмма растворимости, равновесие насыщенного раствора с твердым раствором $Pr_{X2}Nd_{1-X2}Cl_3 \cdot 6H_2O$ (черные кружки слева до точки E и полые кружки после точки E), изоморфна диаграмме жидкость–пар бинарных систем в переменных $T_P(X)$ или $P_T(X)$ без экстремумов температур или давлений кипения, и обе они и изоморфны диаграмме плавкости бинарной системы без экстремумов температур плавления твердых растворов в переменных $T_P(X)$;

c) Метастабильная диаграмма растворимости, равновесие насыщенного раствора с твердым раствором $Pr_{X2}Nd_{1-X2}Cl_3 \cdot 7H_2O$ (черные кружки справа до точки E и полые кружки после точки E) и т.д. аналогично b).

Диаграммы на рис. 3. управляются законами типа трех законов Гиббса–Коновалова для фазовых равновесий жидкость–пар [5, 6] и трех правил Гиббса–Розебома для диаграмм плавкости бинарных систем [5, 6]:

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.

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 $PrCl_3$–$NdCl_3$–H_2O при 25°C. Диаграмма – простая эвтоническая состоит из ветвей кристаллизации твердых растворов $Pr_{X2}Nd_{1-X2}Cl_3 \cdot 6H_2O$ и $Pr_{X1}Nd_{1-X1}Cl_3 \cdot 7H_2O$. Результаты термодинамического расчета убедительно соответствуют полученным экспериментальным данным.

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

Российского научного фонда № 23-23-00064, https://rscf.ru/project/23-23-00064/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brunisholz G., Nozari M.* // Helvetica Chimica Acta, 1969. V. 52. № 8. P. 2303.
2. *Соколова Н.П., Багрянцева Л.И., Потапова О.Г.* // Изв. СО АН СССР. Серия 4. 1979. № 9. С. 79.
3. *Charykov N.A., Rumyantsev A.V., Charykova M.V.* // Rus. J. of Physical Chemistry A. 1998. V. 72. № 10. P. 1577.
4. *Чарыкова М.В., Чарыков Н.А.* Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации СПб.: Наука, 2003. С. 271.
5. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. 1967. Л.: ЛГУ, Кн. 1. Ч. 1. С. 367.
6. *Pitzer K.S.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 268.
7. *Pitzer K.S., Kim J.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5701.
8. *Spedding F.H., Weber H.O., Saeger V.W. et al.* // J. of Chem. And Eng. Data. 1976. V. 21. № 3. P. 341.
9. *Stringfellow G.B.* // J. of Physics and Chemistry of Solid. 1973. V. 34. № 10. P. 1749.
10. *Филлипов В.К., Соколов В.А.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и химии поверхностных явлений. Л.: ЛГУ.1988. Вып. 8. С. 3.