

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Лихачева Светлана Сергеевна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ ИЗ ХЛОРИДОВ, ЙОДИДОВ,
ХРОМАТОВ, ВОЛЬФРАМАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ**

1.4.1. Неорганическая химия

1.4.4. Физическая химия

диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научные руководители:

Гаркушин Иван Кириллович,
доктор химических наук,
профессор

Егорова Екатерина Михайловна,
кандидат химических наук, доцент

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	13
1.1. Применение расплавленных солей щелочных металлов.....	13
1.2. Методы исследования МКС.....	17
1.2.1. Теоретические методы исследования.....	18
1.2.2. Расчетно - экспериментальные методы анализа систем различной мерности.....	21
1.2.3. Экспериментальные методы исследования МКС.....	22
1.3. Модель пятикомпонентной взаимной системы и степень изученности элементов ограничения.....	24
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	32
2.1. Разбиение трехкомпонентных взаимных систем на симплексы.....	33
2.2. Разбиение на симплексы четырехкомпонентных взаимных систем и прогноз кристаллизующихся фаз.....	35
2.2.1 Четырехкомпонентная взаимная система $Na^+, K^+ Cl^-, I^-, CrO_4^{2-}$	35
2.2.2. Четырехкомпонентная взаимная система $Na^+, K^+ Cl^-, I^-, WO_4^{2-}$	37
2.2.3. Четырехкомпонентная взаимная система $Na^+, K^+ Cl^-, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$	40
2.2.4 Пятикомпонентная взаимная система $Na^+, K^+ Cl^-, I^-, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$	44
2.3. Химическое взаимодействие в трехкомпонентных взаимных системах методом ионного баланса.....	49
2.3.1. Описание химического взаимодействия в системе $Na^+, K^+ I^-,$ WO_4^{2-}	49
2.3.2. Описание химического взаимодействия в трехкомпонентной взаимной системе $Na^+, K^+ Cl^-, WO_4^{2-}$	54
2.4. Химическое взаимодействие в четырехкомпонентных взаимных системах.....	59
2.4.1. Описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе $Na^+, K^+ Cl^-, I^-, CrO_4^{2-}$ -конверсионным методом.....	59

2.4.2. Описание химического взаимодействия в системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ конверсионным методом.....	60
2.4.3. Описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	63
2.5. Описание химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	65
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	70
3.1. Инструментарий, методы исследования, реактивы	70
3.1.1. Дифференциальный термический анализ.....	70
3.1.2. Рентгенофазовый анализ.....	72
3.1.3. Энтальпии фазовых превращений.....	73
3.2. Исходные вещества для эксперимента	74
3.3. Трехкомпонентные системы.....	75
3.3.1. Трехкомпонентная система $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$	75
3.3.2 Трехкомпонентная система $\text{KCl}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$	78
3.3.3. Трехкомпонентная система $\text{NaCl}-\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4$	80
3.3.4. Трехкомпонентная система $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$	83
3.3.5. Трехкомпонентная система $\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4$	86
3.4. Четырехкомпонентные взаимные системы.....	88
3.4.1. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$	88
3.4.1.1. Стабильный треугольник $\text{NaCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4$	90
3.4.1.2. Стабильный тетраэдр $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4$	92
3.4.2. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$	97
3.4.2.1. Трехкомпонентная система $\text{NaCl}-\text{NaI}-\text{Na}_2\text{WO}_4$	99
3.4.2.2. Трехкомпонентная система $\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{WO}_4$	102
3.5. Исследование стабильных элементов древ фаз в четырехкомпонентных взаимных системах $\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$	105
3.5.1. Стабильный треугольник $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{D}_1-\text{KI}$	105

3.5.2. Стабильный треугольник KI-K ₂ CrO ₄ -D ₁	108
3.5.3. Квазидвойная система D ₁ -KI.....	110
3.5.4. Квазидвойная система D ₁ -NaI.....	112
3.5.5. Квазидвойная система D ₁ -K ₂ CrO ₄	113
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- ФХА – физико-химический анализ;
- МКС – многокомпонентные системы;
- ХИТ – химический источник тока;
- ПТГМ – проекционно-термографический метод;
- ДТА – дифференциальный термический анализ;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- ТГ – термогравиметрия;
- ДФ – древо фаз;
- НРТР – непрерывный ряд твердых растворов;
- m – минимум твердых растворов на кривой моновариантного равновесия в двухкомпонентных системах;
- M – минимум твердых растворов на кривой моновариантного равновесия в трехкомпонентных системах;
- ОТР – граничный (ограниченный) твердый раствор;
- двухкомпонентное соединение конгруэнтного плавления;
- двухкомпонентное соединение инконгруэнтного плавления;
- ×— e – двухкомпонентная эвтектика;
- $E \triangle$ – трехкомпонентная эвтектика;
- $P \blacktriangle$ – трехкомпонентная перитектика;
- $R \blacktriangle$ – точка выклинивания;
- E^{\square} – четырехкомпонентная эвтектика;
- $\Delta_f H^{\circ}_{298}$ – энтальпия образования вещества, кДж/моль;
- $\Delta_f G^{\circ}_{298}$ – энергия Гиббса, кДж/моль;
- $\Delta_m H_T$ – удельная энтальпия плавления, кДж/кг;
- $D_1 - Na_3ClWO_4 - NaCl \cdot Na_2WO_4$ двойное соединение конгруэнтного плавления;
- $D_2 - NaKWO_4 - Na_2WO_4 \cdot K_2WO_4$ – двойное соединение инконгруэнтного плавления.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования и степень разработанности темы. Расплавы на основе галогенидов, хроматов, вольфраматов s1-элементов в качестве объекта исследования (неорганические системы) являются перспективными и в прикладном аспекте для получения функциональных материалов, и с теоретической точки зрения изучения ионообменных процессов данного класса жидкостей. Экспериментальное исследование фазовых диаграмм многокомпонентных солевых систем (МКС) вносит фундаментальный вклад в развитие теории физико-химического анализа. Изучение таких систем позволяет выявить сплавы, обладающие высокой электропроводностью, термостойкостью, низкой летучестью, малым коэффициентом объемного расширения при фазовом переходе. Эти свойства необходимы для получения расплавляемых электролитов для химических источников тока с рабочей температурой в диапазоне 300-600°C. Солевые смеси находят также и другие области применения, например, в качестве флюсов для сварки и пайки, теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), сред для выращивания монокристаллов, расплавленных катализаторов для органического синтеза. Материалы на основе многокомпонентных солевых систем обладают способностью при фазовом переходе (кристалл \rightleftharpoons жидкость) сохранять свои свойства (температуру и энтальпию плавления, тепло- и электропроводность), что является основным требованием для теплоаккумулирующих составов и расплавляемых электролитов для ХИТ

Трех- и четырехкомпонентные взаимные системы с участием галогенидов, хроматов и вольфраматов щелочных металлов до сих пор остаются малоизученными. Поэтому получение новых экспериментальных данных о фазовых превращениях, ионообменных процессах, раскрытие закономерностей между изменением температур фазовых переходов и ионным составом системы поможет дать ценную информацию о

кристаллических и расплавленных ионных соединениях, о физико-химии жидкого состояния и явлений, протекающих на границах раздела фаз, а также выявить ценные в прикладном значении солевые сплавы. Теоретический анализ современной научной литературы (статьи, патенты, тезисы докладов) по физико-химическому анализу многокомпонентных систем, позволил установить отсутствие экспериментальных данных по системам из галогенидов, хроматов, вольфраматов натрия и калия. В данной работе объектом исследования выбрана пятикомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, а предметом исследования – фазовые равновесия и химическое взаимодействие между компонентами системы.

Цель работы - выявление фазовых равновесных состояний и химического взаимодействия в неизученных системах, входящих в пятикомпонентную взаимную систему $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

Основные задачи исследования:

- разбиение на симплексы МКС, входящих в объект исследования $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, построение древ фаз четырехкомпонентных взаимных $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и пятикомпонентной взаимной $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ систем и подтверждение кристаллизующихся фаз в них;

- теоретическое описание химического взаимодействия в трех- и четырехкомпонентных взаимных системах $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$;

- экспериментальное исследование фазовых равновесий и химического взаимодействия в неизученных ранее системах, входящих в объект $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

Научная новизна работы:

Проведено разбиение четырехкомпонентных взаимных $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и пятикомпонентной

взаимной $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ систем на симплексы, описано химическое взаимодействие в них.

Методом ДТА впервые исследованы: 7 трехкомпонентных систем $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$, 3 стабильных треугольника $\text{D}_1\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-KI-Na}_2\text{WO}_4$, 1 стабильный тетраэдр $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl}$, 3 четырехкомпонентные взаимные системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ и 3 стабильных секущих $\text{D}_1\text{-KI}$, $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-NaI}$, входящие в четырехкомпонентные взаимные системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и объединяющие тетраэдры, пентатопы и гексатопы пятикомпонентной взаимной системы (где D_1 – это $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$).

Кристаллизующиеся фазы идентифицированы с помощью качественного рентгенофазового анализа.

Практическая значимость работы:

Выявлены характеристики (состав, температура и энтальпия плавления) эвтектических сплавов в четырех трехкомпонентных системах ($\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$), в трех квазидвойных системах ($\text{D}_1\text{-KI}$, $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-NaI}$), в трех стабильных треугольниках ($\text{D}_1\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-KI-Na}_2\text{WO}_4$), в одном стабильном тетраэдре ($\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl}$), минимума на моновариантной кривой в трехкомпонентной системе ($\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$) и точки выклинивания в трехкомпонентной системе ($\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$).

Экспериментальные данные по неинвариантным сплавам могут служить основой для разработки ТАМ, электролитов в среднетемпературных химических источниках тока. Данные по фазовым равновесиям и кристаллизующимся фазам могут быть использованы в качестве справочного материала для расширения баз данных МКС.

Методология и методы исследования. Диссертационная работа основана на классических способах изучения фазовых равновесий солевых многокомпонентных систем. Базисом для создания общей структуры диссертации являются: отечественные и зарубежные периодические издания, научные публикации, справочники, патенты и монографии, проверенные электронные ресурсы (Российская национальная библиотека) и базы данных. При исследовании системы, интерпретации полученных экспериментальных данных и изложении материала применяли как общенаучные теоретические (теория графов, конверсионный метод, метод ионного баланса, ПТГМ), так и эмпирические методы исследования, а также физико-химические методы анализа, среди которых дифференциальный термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрия (ТГ).

На защиту диссертационной работы выносятся:

- результаты разбиения на симплексы четырехкомпонентных взаимных систем ($\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$), пятикомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, формирование древ фаз и прогноз кристаллизующихся фаз;
- описание химического взаимодействия для трех- и четырехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и пятикомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$;
- результаты экспериментальных исследований методами ДТА, РФА, ТГ семи трехкомпонентных систем ($\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$), трех стабильных треугольников ($\text{D}_1\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-KI-Na}_2\text{WO}_4$), одного стабильного тетраэдра ($\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl}$) и трех стабильных секущих ($\text{D}_1\text{-KI}$, $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-NaI}$);

– данные по температурам плавления и компонентному составу двенадцати эвтектических сплавов, одной точки выклинивания и одного минимума НРТР на кривой моновариантного равновесия, которые впервые получены в работе.

Степень достоверности. Результаты выполненных исследований получены с использованием сертифицированного, испытанного и поверенного оборудования для проведения качественных и количественных экспериментальных работ, в том числе на оборудовании центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «СамГТУ».

Личное участие автора в получении научных результатов. Диссертантом сформулирована тема исследования, поставлены цель и задачи на основе обзора литературы, так же осуществлено планирование, структурирование материала и экспериментальных исследований. Полученный материал (результаты исследования) подвергался предварительному коллегиальному обсуждению с немалым вкладом автора диссертации. Совместно с научными руководителями осуществлялись на начальном этапе постановка главной цели и основных задач, на финальном этапе обсуждение результатов и главных тезисов заключения. Соискателем получены следующие научные результаты:

- осуществлено разбиение на симплексы трех четырехкомпонентных взаимных систем ($\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$) и одной пятикомпонентной взаимной системы ($\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$), построены древа фаз, кристаллизующиеся фазы в которых подтверждены экспериментальными данными ДТА и РФА;

- описано химическое взаимодействие для трех- и четырехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и; пятикомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$;

- экспериментально исследованы и подтверждены фазовые равновесные состояния в семи трехкомпонентных системах ($\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$), трех стабильных треугольниках ($\text{D}_1\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-KI-Na}_2\text{WO}_4$), одном стабильном тетраэдре ($\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl}$) и трех стабильных секущих ($\text{D}_1\text{-KI}$, $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-NaI}$);

- установлены температуры плавления и компонентный состав тринадцати эвтектических смесей, одной точки выклинивания, одного минимума на кривой моновариантного равновесия.

Апробация работы. Материалы работы представлены и доложены на конференциях различного уровня: X Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (г. Самара, 2013 г.), I Международной молодежной научной конференции, посвященной 65-летию основания Физико-технологического института (г. Екатеринбург, 2014 г.), XLI Самарской областной студенческой научной конференции (г. Самара, 2015г.), 53 Международной научной студенческой конференции (МНСК-2015) (г. Новосибирск, 2015г.), XXXI Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2021 г.), XIII Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (г. Иваново, 2021), XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2022 г.).

Публикации. По материалам, входящим в диссертацию опубликовано 12 работ, включая 5 статей в журналах из перечня ВАК, 7 тезисов и материалов докладов научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, 4 главы – аналитический обзор литературы, теоретическую часть, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение и список литературы из 157 наименований цитируемой литературы. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, включающих 27 таблиц, 70 рисунков.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Применение расплавленных солей щелочных металлов

Солевые смеси интересны за счет уникальных и ценных характеристик, свойств: малая плотность, достаточно высокая электрическая проводимость, широкий диапазон рабочих температур, невысокая упругость пара, низкая вязкость, электролитическая диссоциация в расплаве или растворе и пр. Кроме этого, ионные расплавы ежегодно расширяют области их применения [1-7]. «Зеленая» энергия – это современные экологически чистые технологии, которые в настоящее время обеспечивают более трети мировой энергии (энергия ветра, солнечная энергия, энергия воды), и в данной области не обошлось без материалов, в состав которых входят расплавленные солевые смеси [8].

Самым востребованным направлением в областях применения солевых расплавов являются высокотемпературные и среднетемпературные химические источники тока (ХИТ), где рабочий температурный диапазон укладывается от 300 °С до 600 °С. В целом, в электрохимической энергетике солевые расплавы играют роль электролитов, а также теплоносителей [5, 9-17]. Расплавляемые многокомпонентные солевые электролиты для химических источников тока обладают рядом преимуществ: уменьшение удельной энтальпии плавления и температуры плавления, уменьшение значения удельного электросопротивления и др. путем варьирования состава.

Глобальный поиск альтернатив литий-ионным батареям продолжается. До недавнего времени литиевые системы хранения энергии считались единственной жизнеспособной технологией для более крупной электроники - от электромобилей до накопителей энергии и промышленных применений. Производство литий - ионных аккумуляторов по своей сути проблематично: извлечение лития - дорогостоящий бизнес, который наносит большой ущерб окружающей среде, а глобальные ресурсы ограничены. Теоретически натриево-ионные аккумуляторы могут стать решением

проблемы: натрий получается сравнительно просто из доступных соединений. Натриевые соединения могут быть интегрированы в стандартные процессы производства батарей. Основная проблема заключается в нестабильности положительного полюса или анода в системе, которая обычно изготавливается из твердых углей. Во время реакции не только ионы лития начинают накапливаться на аноде, но и электролит также начинает проникать в углерод, что приводит к потере емкости и выходу из строя [18].

Есть накопители энергии, например, аккумуляторные батареи, используемые в электромобилях или гибридных электромобилях. Для электромобилей с высокой воспроизводимостью должны обеспечиваться высокая скорость разряда для разгона и запуска двигателя, а также высокая скорость заряда во время рекуперативного торможения [19]. Европейские ученые предлагают электроды для аккумуляторов, с неводным электролитом, а более конкретно - которые содержат активный композиционный материал на основе оксидов и солей ЩМ и которые очень хорошо подходящие для высокоточной техники и оборудования [20]. В качестве твердого электролита для ХИТ с высокой проводимостью отечественные ученые предлагают состав на основе солей ЩМ [21]. Следующий представитель ХИТ относится к резервным энергосодержащим источникам тока и может быть применен для создания ампульных химических источников тока, применяемых в электромеханических взрывательных устройствах [22]. Для вторичных перезаряжаемых источников питания авторы предлагают различные варианты химических источников тока, например, органические на основе лития-серы [23, 24]. Основные представители современных ХИТ – литий-ионные солевые системы и другие представители галогенидов, хроматов, вольфраматов и молибдатов щелочных металлов [25-28]. Находят применение такие электролиты на основе хлоридов, йодидов, хроматов и

вольфраматов применяются для получения защитных покрытий металлов, таких как титановые, циркониевые и др. [26, 28-31].

Использование электролитов с низкой температурой плавления позволяет решить различные ключевые проблемы недорогих жидкометаллических батарей на основе натрия. Расплавленные галогенидные соли считаются перспективными из-за их высокой стабильности и электропроводности. Например, авторы предлагают к использованию эвтектический электролит NaI-LiI-KI, рабочий диапазон температур которого до 350 °[32].

В высокоэффективных ядерных установках нового поколения применяются галогениды ЩМ для упрощения незамкнутого ядерно-топливного цикла [33]. Для топливных и термически регенеративных элементов расплавляемые электролиты имеют свой вклад. Например, получаемое тепло от атомных реакторов преобразуется в электрическую энергию с помощью электролитов из галогенидов ЩМ [34].

Сейчас возрастает спрос на электротермические материалы с функциональным фазовым переходом, высокими механическими свойствами и низкой теплопроводностью [35].

Применение неводных пирохимических методов переработки облученного ядерного топлива позволит избежать многих технологических трудностей связанных с производственными процессами. Используемые солевые и жидкометаллические рабочие среды обладают высокой радиационной стойкостью, что позволяет перерабатывать отходы ядерного топлива после короткого времени выдержки (полгода и менее), а также не содержат замедлителей нейтронов, что обуславливает высокую степень безопасности в производственном процессе [36]. Ионные расплавы в технологических процессах позволяют резко сократить, а иногда и исключить использование воды, тем самым способствуя решению проблемы сбережения водных ресурсов, сокращению расходов на водоподготовку и

очистку сточных вод, улучшить экологическую обстановку. В связи с этим в ядерной энергетике солевые расплавы рассматриваются в качестве перспективного топлива, теплоносителей и сред для регенерации ОЯТ [37].

Сейчас расплавы солей часто используются для выращивания монокристаллов [38-40]. Виды деятельности для применения монокристаллов разнообразны: от высокоточных оптических приборов до применения в военной технике. В качестве примера можно назвать установки мощных лазеров, электромеханические преобразователи, транзисторы, диоды, объективы для фотоаппаратов и т.д. Существуют основные методы выращивания монокристаллов. Главные из них Стронга-Штебера, Чохральского (промышленный метод получения монокристаллов), Степанова, Киропулоса и др. Выращивание монокристаллов осуществляется только с составами эвтектического типа плавления, у которых большой температурный диапазон кристаллизации основного компонента.

Солевые расплавы применимы в органическом и неорганическом синтезе. В органическом синтезе в качестве катализаторов, их основные преимущества: достаточно высокие скорости протекания реакций, гомогенность получаемого продукта, использование без нанесения на поверхность специального носителя со специальной концентрацией на ней и пр. [41].

В неорганическом синтезе солевые расплавы подходят для реакционных сред, это связано с плохим взаимодействием растворителей для эффективного осуществления реакций. Расплавы способствуют повышению скорости взаимодействия компонентов в реакционных смесях, обладая хорошими окислительными или восстановительными свойствами при переработке сырья [42, 43].

Ионные расплавы также применяются в качестве высокотемпературных теплоносителей [44], флюсов для сварки, пайки и наплавки [45, 46], для получения соединений переменного состава (оксидных

бронз) [47, 48], неметаллов и различных соединений [49, 50]; решения экологических проблем (очистка атмосферы от загрязнений) [45].

Таким образом, расплавы из галогенидов ЦМ и их соединения различного состава имеют большую часть областей промышленности и других важных отраслей для полноценной жизни человека. Для глубокого и эффективного внедрения в различные отрасли науки и техники необходимо детально проводить научные исследования по данной тематике. В свою очередь, это позволит расширить и обновить имеющиеся и создать новые техпроцессы, основанные на применении расплавов из смесей галогенидов ЦМ.

1.2. Методы исследования многокомпонентных систем

Методами физико-химического анализа для изучения солевых расплавов ученые пользуются более 100 лет, начиная с трудов Курнакова Н.С. и заканчивая нашим временем. В России ученые из Москвы, Санкт-Петербурга, Воронежа, Екатеринбурга, Самары, Саратова, Ростова, Махачкалы и других городов занимаются ФХА и применяют на практике свои научные труды и вместе с этим публикуют патенты на изобретения. В других странах со своей спецификой ФХА занимаются в США, Японии, Германии, Китае, Индии и других странах [51-61].

В настоящей работе для изучения фазовых диаграмм систем различной мерности применяются 3 метода: расчетный, экспериментальный и расчетно-экспериментальный [62,63]. Широко используется расчетный метод исследования, который с данными по элементам ограничения позволяет получить картину по интересующему объекту исследования. Из недостатков данного метода можно выделить, отсутствие термодинамических данных по некоторым неорганическим соединениям и различность термодинамических моделей ФХА [64].

Второй и наиболее распространенный метод изучения фазовых диаграмм является экспериментальный метод исследования.

Охарактеризовать данный метод можно так: вначале детально рассматриваются отдельные элементы из всей системы, двухкомпонентной, трехкомпонентной или многокомпонентной, а уже после сбора всей необходимой информации об элементах ограничения осуществляется прогнозирование типа взаимодействия, планирование эксперимента, исследование систем и построение фазовых диаграмм [65, 66].

Третий метод – метод комбинированный, включает в себя расчетный и экспериментальный одновременно (расчетно-экспериментальный).

Универсальным методом является третий метод, когда расчет «подкрепляется» экспериментом. В качественной работе по исследованию МКС должны применяться теоретические и экспериментальные методы.

1.2.1. Теоретические методы исследования

Планирование хода эксперимента – самый важный этап в работе исследователя. Существуют различные теоретические методы исследования МКС, используемые для описания фазовых комплексов, а также для применения полученных данных в ходе научной работы.

Иногда, для изучения систем низшей мерности достаточно иметь информацию о температуре, энтальпии плавления, и некоторых других характеристиках точек невариантного равновесия.

С увеличением мерности изучаемых систем, усложняются и методы математического моделирования. Для описания фазовых равновесий методами аналитической геометрии академик Н.С. Курнаков на основе математического моделирования элементов диаграммы состояния заложил основы разбиения на симплексы МКС [67].

Разбиение многокомпонентных взаимных систем на симплексы. Симплексы, на которые разбивается исследуемая система, представляют собой простые геометрические фигуры, которые состоят из нескольких компонентов [68-70].

Триангуляция (разбиение) n -ной мерности политопа на единичные составляющие – это первый этап в изучении МКС. Разбиение МКС приводит к выявлению стабильных и нестабильных фазовых комплексов системы. Стабильные или нестабильные фазовые комплексы системы – это комбинация пар веществ взаимодействующих или не вступающих в реакцию между собой [71].

Для изучения фазовых комплексов МКС проводят разбиение систем на симплексы методом теории графов [72]. Разбиение с помощью теории графов связано с построением матрицы смежности и составлении с помощью матрицы смежности логического выражения [72-74]. Сама же матрица смежности представляет собой набор строк и столбцов, включающих все составляющие вещества и бинарные соединения. Если вещества имеют связи между вершинами, то пересечение столбца и строки заполняется единицей, если же компоненты не имеют связи между вершинами, то пересечение заполняется нулем.

Логическое выражение (ЛВ) – это произведение сумм индексов вершин, которые несмежны. При этом составляется уравнение, и раскрываются скобки по принципу «закона поглощения». Получается набор симплексов путем выписывания недостающих вершин [75, 76].

После разбиения системы на симплексы составляется «дерево фаз». *Дерево фаз* (ДФ) – это соотношение закристаллизованных фаз в твердом состоянии для самой низкой температуры при фазовом переходе жидкость - твердое в системе. Древа фаз могут быть линейными (стабильные элементы выстроены в одну линию), циклическими (стабильные элементы замыкаются в циклы) и полуциклическими.

ДФ в МКС помогают осуществлять поиск составов с заданными свойствами, описывать химическое взаимодействие во взаимных системах, прогнозировать симплексы с минимальной температурой эвтектики из четырех и пяти компонентов и симплексы с расслоением в жидкой фазе [77].

Второй этап изучения МКС заключается в описании химического взаимодействия. Химическое взаимодействие описывается двумя методами: конверсионным методом и методом ионного баланса [78].

Описание химического взаимодействия в МКС. Хорошо известный конверсионный метод используется для описания химического взаимодействия в МКС. Его основа – это изображение фигур конверсии для каждого типа диаграмм состояния исследуемого объекта [79, 80]. Фигура конверсии образуется при пересечении стабильного и нестабильного комплексов. Химический смысл фигуры конверсии представлен сложной реакцией/сложными реакциями обмена между компонентами (солями), которые находятся в вершинах фигур конверсии. В.П. Радищев впервые описал и ввел термин «конверсия» и сопутствующие теоретические основы по выводу фигур конверсии [81]. Фигура конверсии на рисунках изображается в виде точки (трехкомпонентные взаимные), линий (четырекомпонентные взаимные системы) и в виде плоскостей (пятикомпонентные взаимные системы).

Несовершенство данного метода заключается в том, что метод не применим для описания химического взаимодействия в симплексных системах, т.е. без реакций обмена, а еще при наличии фаз переменного состава.

Следующий метод описания химического взаимодействия - это метод ионного баланса [82]. Заключается данный метод в описании фазовых реакций для любых заданных исходных составов системы. Исходная смесь искомого состава должна принадлежать только одному симплексу. Выбирается стабильный элемент (симплекс) системы при различных комбинациях ионов. В уравнении фазовой реакции коэффициенты правой части не должны быть меньше нуля. Поиск симплексов завершается только в том случае, когда в одном из них произойдет уравнивание содержания ионов в двух частях полученного уравнения.

Проекционно-термографический метод. Один из классических методов физико-химического анализа - это проекционно-термографический метод исследования фазовых равновесий в гетерогенных системах (ПТГМ), предложил А. С. Космынин [80]. Метод ПТГМ оптимизирует процессы экспериментальных исследований МКС и упрощает работу исследователя за счет выбора одномерных политермических разрезов путем последовательного проецирования части фазового комплекса, (n-1)-мерного политопа составов n-компонентной системы на сечения мерностью (n-2), (n-3), ... ; до $n = 1$ в направлении, противоположном кристаллизации соответственно 1, 2, ... (n,- 2) фаз.

В данной работе для описания химического взаимодействия во взаимных системах применялись теоретические методы: конверсионный и ионного баланса. При планировании экспериментальных исследований использовался ПТГМ [83].

1.2.2. Расчетно - экспериментальные методы анализа систем различной мерности

Солевым системам с числом компонентов три и более подходит для определения их невариантных составов расчетно-экспериментальный метод, заложенный в программе Мощенской Е.Ю. и других [84] с использованием метода Мартыновой - Сусарева [85] и заключающийся в поиске координат и температур плавления невариантных точек по исходным данным элементов ограничения рассматриваемой системы. В этом методе важную роль играет формула В.М. Воздвиженского [86], которая позволяет найти температуры плавления для систем трехкомпонентных. Если система исследования четырехкомпонентная, то по методике Мартыновой -

Сусарева, прогнозируется только примерное содержание компонентов эвтектического состава.

Способом [87] возможно прогнозирование в МКС термодинамических характеристик на основе экстраполяции экспоненциальной функции эвтектических температур полученных сплавов.

Автор Бережной А.С. [88-90] прогнозировал температуры плавления и области предполагаемых компонентных сплавов с использованием оценки температур плавления систем меньшей мерности [90]. С помощью графических редакторов CorelDraw, КОМПАС и пр. [91-95] интерпретируются и визуализируются фазовые диаграммы МКС. За рубежом и в РФ существуют коммерческие программные продукты для осуществления расчетов МКС, что значительно оптимизирует прогнозирование при исследованиях в данном направлении.

На основе теплотехнического калькулятора Thermocalc, специализирующегося на расчетах фазовых равновесий в сплавах различного химического состава, экспериментатор, занимающийся физико-химическим анализом, может производить термодинамические расчеты для оптимизации своих исследований [96].

1.2.3. Экспериментальные методы исследования МКС

Термический анализ и другие методы, основанные на фазовом переходе веществ, активно используются для экспериментального изучения T - x -диаграмм конденсированных систем. Одним из простых в исполнении методов является визуально-политермический анализ [97], этот анализ позволяет строить фазовые диаграммы систем только в части ликвидуса. ВПА не эффективен (малоинформативен) для твердой части расплавляемого состава. ВПА использовался с 30-х годов 19 века [97], метод основан на визуальном определении температуры плавления (кристаллизации) переходов (наблюдение за исчезновением и появлением фаз). От

визуализации появлялись ошибки, так как мнение экспериментатора, может быть субъективным. Сейчас данный метод используется сравнительно редко.

Более популярный метод термогравиметрии (ТГ) [97]. Метод, в котором регистрируется потеря массы образца при изменении температуры и других параметров. Метод считается результативным, когда состав изменяет массу в процессе физических или химических процессов. В основном, приборы для термогравиметрии – это дериватографы. Дериватограф регистрирует одновременно четыре кривые: температурную, ДТА, термовесовую, ДТГ, что дает расширенную информацию по сравнению с классическим методом ДТА. Термогравиметрический анализ применим для строительных материалов, полимеров, в нефтехимии и многих других областях точных наук [98].

Повсеместным методом исследования фазовых переходов является – дифференциальный термический анализ (ДТА) [99-102]. Базируется метод ДТА на температурном влиянии (охлаждение или нагрев) с различной скоростью и временем записи температур между индифферентным и испытуемым образцами. В сплавах металлов и неметаллов при температурном воздействии протекают фазовые превращения с сопровождением тепловых эффектов. При записи термических кривых охлаждения или нагревания наблюдаются точки перегиба или температурные остановки. Такие перегибы и температурные остановки обычно сопровождаются фазовыми переходами (переохлаждение, плавление, кипение, полиморфные и фазовые переходы и пр.). Достоинства метода: доступность метода, широкий температурный диапазон, метод эффективен в исследовании фазовых превращений в системах различной мерности, построении фазовых диаграмм и поиске критических точек при различных температурах, возможность оценить величину эндотермического или экзотермического эффекта [99].

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [103] дает возможность зафиксировать эндотермические и экзотермические процессы при строгих условиях, т.е. определить температуру фазовых переходов для заданного состава системы и тепловой эффект. Сигнал записывают на кривой ДСК, в автоматическом режиме. Ось Y – колебание выделяемой энергии, ось X – изменение температуры (времени). Достоинства метода: – это безусловно точность результатов, скорость работы прибора и малое время на испытания одновременно загруженных до нескольких образцов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) – относится к методам качественного анализа фаз веществ в смесях. Существует и количественный и полнопрофильный методы анализа. Рентгенограммы интерпретируются с помощью дифракционных картин исследуемых солей и их смесей [104-108]. Для обработки рентгенограмм существуют картотеки (базы данных) относительной интенсивности рефлексов каждого вещества в отдельности [108]. Достоинства РФА: – это точность и чувствительность метода, анализ проходит без изменения структуры образца, а обработка происходит прибором автоматически после завершения испытания образца [105].

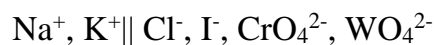
Каждый из описанных методов имеет свои достоинства и недостатки, но каждый по-своему достоин внимания исследователя простотой или сложностью. Работа основана на следующих методах: ДТА, ТГ и РФА.

1.3. Модель пятикомпонентной взаимной системы и степень изученности элементов ограничения

В состав пятикомпонентной взаимной системы Na^+ , K^+ || Cl^- , I^- , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} (тригональной бипризмы) входят объекты различной мерности (рис. 1.1): 8 индивидуальных компонентов, 16 двухкомпонентных системы, 8 тройных систем, 6 трехкомпонентных взаимных систем, 2

четырёхкомпонентные и 3 четырёхкомпонентные взаимные системы (табл.1.1).

Таблица 1.1 – Системы входящие в пятикомпонентную взаимную систему



вещества	системы		
	двухкомпонентные	трехкомпонентные и трехкомпонентные взаимные	Четырёхкомпонентные взаимные
NaCl	NaCl-KCl	NaCl-NaI-Na ₂ CrO ₄	Na ⁺ Cl ⁻ , I ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ K ⁺ Cl ⁻ , I ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ Na ⁺ , K ⁺ Cl ⁻ , I ⁻ , CrO ₄ ²⁻ Na ⁺ , K ⁺ Cl ⁻ , I ⁻ , WO ₄ ²⁻ Na ⁺ , K ⁺ I ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻
KCl	NaCl-NaI	NaCl-NaI-Na ₂ WO ₄	
NaI	NaCl-Na ₂ CrO ₄	KCl-KI-Na ₂ CrO ₄	
KI	NaCl-Na ₂ WO ₄	KCl-KI-Na ₂ WO ₄	
Na ₂ CrO ₄	KCl-KI	NaCl-Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄	
K ₂ CrO ₄	KCl-K ₂ CrO ₄	NaI-Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄	
Na ₂ WO ₄	KCl-K ₂ WO ₄	KCl-K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	
K ₂ WO ₄	NaI-KI	KI-K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	
	NaI-Na ₂ CrO ₄	Na ⁺ , K ⁺ Cl ⁻ , CrO ₄ ²⁻	
	NaI-Na ₂ WO ₄	Na ⁺ , K ⁺ Cl ⁻ , WO ₄ ²⁻	
	KI-K ₂ CrO ₄	Na ⁺ , K ⁺ I ⁻ , CrO ₄ ²⁻	
	KI-K ₂ WO ₄	Na ⁺ , K ⁺ I ⁻ , WO ₄ ²⁻	
	Na ₂ CrO ₄ -K ₂ CrO ₄	Na ⁺ , K ⁺ Cl ⁻ , I ⁻	
	Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄	Na ⁺ , K ⁺ CrO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻	
	K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄		
	Na ₂ WO ₄ -K ₂ WO ₄		

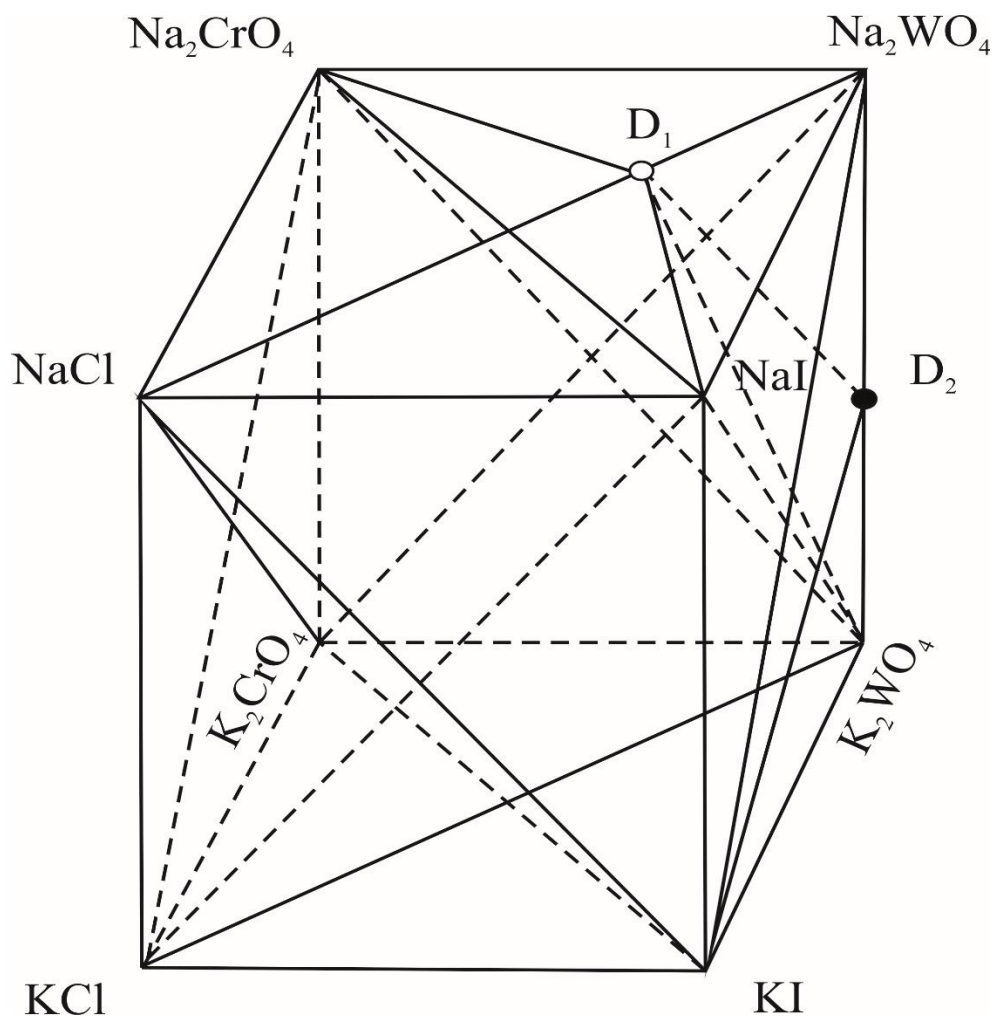


Рисунок 1.1 – Остов составов системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Приведем обзор свойств индивидуальных веществ и изученных систем, входящих в объект исследования.

Обзор свойств индивидуальных веществ. В табл. 1.2 представлены характеристики индивидуальных веществ, входящих в исследуемый объект. Как видно из табл. 1.2, у хроматов и вольфраматов натрия и калия существует несколько кристаллических структур.

Обзор изученных систем. Аналитическая оценка справочной информации, базирующаяся на поиске данных по компонентному содержанию системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ показала, что ограничивающие системы классов $2 \parallel 1, 1 \parallel 2, 1 \parallel 3$ (включая взаимные трехкомпонентные

системы 2 || 2) и 1 || 4 (трехкомпонентные взаимные системы) исследованы ранее другими авторами.

Таблица 1.2 – Температуры и энтальпии фазовых переходов индивидуальных веществ системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ [98,108,131]

№ п/п	Соединение (тип кристаллической решетки)	Характер плавления веществ (к – кристалл, ж – жидкость)	Температура плавления веществ, °С	Энтальпия образования и энергия Гиббса	
				$\Delta_f H^\circ_{298}$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ_{298}$ кДж/моль
1	NaCl (куб.)	к _I →ж	801±1	-411,412	-384,384
2	KCl (куб.)	к _I →ж	771±1	-436,558	-408,642
3	NaI (куб.)	к _I →ж	661±1	-288,060	-284,842
4	KI (куб.)	к _I →ж	681±1	-327,736	-322,757
5	Na ₂ CrO ₄ (куб.)	к _I →ж	796±5	-1343,064	-1235,819
		к _I →к _{II}	424	–	–
6	K ₂ CrO ₄ (к _I , гекс.)	к _I →ж	973±4	-1407,916	-1299,759
		к _I →к _{II}	666	–	–
7	Na ₂ WO ₄ (к _I , ромб.)	к _I →ж	696±2	-1547,661	-1433,099
		к _I →к _{II}	589;576	–	–
8	K ₂ WO ₄ (к _I , гекс.)	к _I →ж	923±10	-1580,296	-1460,872
		к _I →к _{II}	375;455	–	–
9	Na ₃ ClWO ₄ (D ₁) ^x	к _I →ж	680	-1959,073	-1817,483
10	Na ₂ WO ₄ • K ₂ WO ₄ (D ₂) ^x	к _I →ж	680	-3127,957	-2893,971

^x – рассчитано по аддитивности

Данные о характере взаимодействия в исследуемых системах представлены в табл. 1.3.

Преобладающая часть двухкомпонентных систем (табл. 1.3) имеет эвтектический тип ликвидуса. В двухкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ образуется соединение инконгруэнтного типа плавления, в системе $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4$ - конгруэнтного типа плавления ($\text{D}_2\text{-NaKWO}_4$). Системы $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$ и NaI - KI , NaCl - KCl относятся к бинарным системам, у которых фазовые диаграммы характеризуются непрерывными рядами твердых растворов с минимумами в точках соприкосновения линий ликвидуса и солидуса, а в системе $\text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$ фазовая диаграмма характеризуется образованием непрерывных рядов твердых растворов.

По бинарной системе NaCl - NaI в литературе имеются противоречивые данные. Поэтому приняты в настоящей работе экспериментальные данные [98]. Исследована трехкомпонентная система $\text{KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ [126]. Трехкомпонентные системы $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-KI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{KCl-KI-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ исследованы в рамках данной диссертационной работы.

Трехкомпонентные взаимные системы входят в общий объект исследования, и относятся к системам, неизученным ранее другими авторами. Однако по некоторым системам не построены древа фаз и не описаны все реакции для пересечения стабильных и нестабильных секущих, а также взаимодействие различных смесей методом ионного баланса. Поэтому данные по трёхкомпонентным взаимным системам будут дополнены.

На основании данных из диссертаций и монографий исследователей, занимающихся изучением фазовых равновесий и химического взаимодействия на базе Самарского государственного технического университета, а также российских и зарубежных исследователей [110-125] можно сделать вывод, пятикомпонентная взаимная система из хлоридов, йодидов, хроматов, вольфраматов натрия и калия свободна и перспективна для исследования. Четырехкомпонентные $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и $\text{K}^+||\text{Cl}^-, \text{I}^-,$

CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} четырехкомпонентные взаимные Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I^- , CrO_4^{2-} ; Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I^- , WO_4^{2-} ; Na^+ , $\text{K}^+||\text{I}^-$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} и пятикомпонентная взаимная системы Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I^- , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} не исследованы ранее.

Таблица 1.3 – Характеристики неинвариантных и моновариантных равновесий в двух-, трех- и трехкомпонентных взаимных системах

№ п/п	Наименование системы	Состав, экв. доля, выраженная в %				Характер точки	Температура плавления °С	Литература
		I	II	III	IV			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Двухкомпонентные системы								
1.	NaCl-NaI	38	62			e ₆	587	[98]
2.	KCl-KI	34	66			e ₃	598	[98]
3.	NaCl-Na ₂ CrO ₄	21,5	78,5			e ₅	572	[132]
4.	KCl-K ₂ CrO ₄	52	48			e ₂	650	[133]
5.	NaCl-Na ₂ WO ₄	10,5	89,5			e ₈	628	[134,138]
		47,5	52,5			e ₉	657	
		33,3	67,7			D ₁	680	
6.	KCl-K ₂ WO ₄	47	53			e ₁₁	621	[133]
7.	NaI-Na ₂ CrO ₄	43	57			e ₄	536	[134,135]
8.	KI-K ₂ CrO ₄	65	35			e ₁	612	[134,135]
9.	NaI-Na ₂ WO ₄	39	61			e ₁₂	544	[98,134]
10.	KI-K ₂ WO ₄	59	41			e ₁₃	587	[98,134]
11.	K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	Н.р.т.р.						[135]
12.	Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄	85	15			m ₄	663	[135]
13.	Na ₂ CrO ₄ -K ₂ CrO ₄	70	30			m ₁	752	[135]
14.	Na ₂ WO ₄ -K ₂ WO ₄	84	16			e ₁₀	642	[135,136]
		58	42			P ₆	678	
		50	50			D ₂	678	
15.	NaI-KI	58	42			m ₂	583	[135]

Продолжение табл. 1.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
16.	NaCl-KCl	50	50			m ₃	660	[98,133]
Трехкомпонентные системы								
17.	NaCl-NaI-Na ₂ CrO ₄	16,0	32,0	52,0	-	E ₁₃	481	[128]
18.	NaCl-NaI-Na ₂ WO ₄	6	40	54	-	E ₁₄	531	[129]
		33	49	18	-	E ₁₅	542	
19.	NaCl-Na ₂ CrO ₄ - Na ₂ WO ₄	43,0	41,0	16,0	-	R ₁	563	[127]
20.	NaI-Na ₂ CrO ₄ - Na ₂ WO ₄	53,0	19,0	28,0	-	M ₂	499	[127]
21.	KI-K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	HPTP						[126,127]
22.	KCl-KI-K ₂ CrO ₄	37,0	39,5	23,0	-	E ₁₆	552	[128]
23.	KCl-KI-K ₂ WO ₄	36	29	35	-	E ₁₇	525	[129]
24.	KCl-K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	HPTP						[127]
Трехкомпонентные взаимные системы								
25.	Na ⁺ ,K ⁺ I ⁻ ,CrO ₄ ²⁻	70	-	-	30	п.т.	524	[134,135]
		-	72	28	-	п.т.	517	
26.	Na ⁺ ,K ⁺ CrO ₄ ²⁻ ,WO ₄ ²⁻	HPTP						[137]
27.	Na ⁺ ,K ⁺ I ⁻ ,WO ₄ ²⁻	-	58	40	2	E ₇	510	[137]
		33,5	50	16,5	-	E ₈	517	
		-	49	41	10	P ₄	523	
		-	60	40	-	e ₁₄	521	
28.	Na ⁺ ,K ⁺ Cl ⁻ ,WO ₄ ²⁻	38,5	18	-	43,5	E ₁₀	508	[137,138]
		17,5	55	-	27,5	E ₁₁	559	
		11	77	-	12	E ₁₂	573	
		56	1	-	43	P ₅	536	
		57,5	-	-	42,5	п.т.	556	
		39,5	-	-	60,5	п.т.	526	
		-	89	11	-	п.т.	598	
-	65,5	34,5	-	п.т.	522			

Продолжение табл. 1.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
29.	$\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$	49	50,5	-	0,5	E ₅	534	[137]
		46	-	51	3	E ₄	534	
		39,5	24	-	36,5	P ₁	534	
		32	43	-	25	P ₂	536	
		30	55	-	15	P ₃	539	
		50	-	-	50	e ₃	535	
30.	$\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{Cl}^-, \text{I}^-$	44	-	-	56	e ₇	514	[137,138]
		-	70	30	-	п.т.	514	
		-	40	60	-	п.т.	521	
		37	-	16,5	46,5	E ₆	504	
		-	-	-	-	M ₁	504	

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Трехкомпонентные и трехкомпонентные взаимные системы: Na^+ , $\text{K}^+||\text{I}^-$, CrO_4^{2-} ; Na^+ , $\text{K}^+||\text{CrO}_4^{2-}$, WO_4^{2-} ; Na^+ , $\text{K}^+||\text{I}^-$, WO_4^{2-} ; Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, CrO_4^{2-} ; Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I^- ; Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, WO_4^{2-} исследованы ранее. Четырехкомпонентные и пятикомпонентные взаимные системы, входящие в объект исследования: Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I^- , WO_4^{2-} ; Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} ; Na^+ , $\text{K}^+||\text{I}^-$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} и Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I^- , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} изучены не в полной мере, следовательно, они требуют более глубокого рассмотрения. Планирование (построение диаграмм, разверток) и реализация эксперимента (анализ фазовых комплексов и соответствующие заключения из проделанной работы) затруднены при отсутствии данных по системам меньшей мерности, входящим в общий объект исследования. Дефицит экспериментальных исследований в ряду систем, который был определен из проделанного обзора литературы, инициирует следующие действия: разбиение МКС на симплексы и описание химического взаимодействия различными методами, планирование эксперимента, экспериментальное исследование, анализ изученных систем.

Для разбиения МКС необходимо знать исходные данные по элементам ограничения: температуры плавления, полиморфные превращения индивидуальных веществ, энтальпии образования, энергии Гиббса, данные по двухкомпонентным, трехкомпонентным и трехкомпонентным взаимным системам.

Для установления фазовых равновесий неисследованных четырехкомпонентных взаимных систем необходимо провести анализ поверхностей ликвидусов исследованных систем, входящих в объект исследования, а также химические превращения, протекающие в них.

Теоретическая часть исследования включает ряд этапов:

1. Определение систем с НРТР и систем эвтектического типа плавления.
2. Построение разверток четырехкомпонентных и пятикомпонентной взаимных систем с использованием данных литературы. Выявление систем с наличием твердых растворов и образованием двойных соединений и разбиение систем на симплексы с построением древ фаз;
3. Прогноз кристаллизующихся фаз на основе древ фаз систем с учетом данных об элементах ограничения;
4. Описание химического взаимодействия во взаимных системах конверсионным методом;
5. Описание химического взаимодействия во взаимных системах методом ионного баланса.

2.1 Разбиение трехкомпонентных взаимных систем на симплексы

Разбиение на симплексы тройных взаимных систем возможно геометрическим, термодинамическим методами, а также экспериментально, исследуя методом РФА состав в области наибольшей информативности [72, 75]. Геометрический метод предполагает несколько вариантов разбиения, из которых единственный вариант подтверждается термодинамически и экспериментально. Термодинамический метод основан на определении возможного протекания реакций обмена в тройных взаимных системах путем вычисления тепловых эффектов (энергий Гиббса) для стандартных условий в смесях эквивалентных количеств веществ, отвечающих точкам полной конверсии. Таким образом, определяют стабильные диагонали - это диагонали, отвечающие веществам с большим тепловым эффектом реакций обмена. Для смесей, отвечающих точкам полной конверсии трехкомпонентных взаимных систем, рассчитаны тепловые эффекты и энергии Гиббса, которые представлены в (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Энтальпии и энергии Гиббса реакций обмена в тройных взаимных системах

Система	Реакция обмена	Энтальпия реакции, $\Delta_r H^0_{298}$, кДж	Энергия Гиббса, $\Delta_r G^0_{298}$, кДж
1	2	3	4
$\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$,	$\text{K}_1: \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$	-14,560	-15,424
$\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{Cl}^-, \text{I}^-$	$\text{K}_2: 2\text{NaI} + 2\text{KCl} \rightleftharpoons 2\text{KI} + 2\text{NaCl}$	-29,060	-27,314
$\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$	$\text{K}_3: 2\text{NaI} + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{KI} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$	-14,500	-11,890
$\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$	$\text{K}_4: \text{K}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{WO}_4$	-17,657	-20,743
$\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$	$\text{K}_6: \text{K}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaI} \rightleftharpoons 2\text{KI} + \text{Na}_2\text{WO}_4$	-46,717	-48,057
$\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	$\text{K}_7: \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{WO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$	-32,217	-36,167

Как показывают термодинамические расчеты, приведенные в табл. 2.1, все тройные взаимные системы по классификации Бергмана А. Г. и Домбровской Н.С. можно отнести к необратимо-взаимным [140] со сдвигом равновесия в стороны веществ, расположенных в правой части уравнений реакций. Однако, некоторые тройные взаимные системы не имеют стабильных диагоналей - $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ (система представлена одним симплексом), $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ (система адиагонального типа (представлена четырьмя вторичными фазовыми треугольниками)).

Все трехкомпонентные взаимные системы, входящие в исследуемую пятикомпонентную взаимную систему $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, исследованы (см. обзор литературы), однако не построены древа фаз систем.

2.2 Разбиение на симплексы четырехкомпонентных взаимных систем и прогноз кристаллизующихся фаз

2.2.1. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Разбиение системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ на симплексы реализовано с помощью теории графов [72, 75]. Исходной информацией при разбиении служило положение стабильных секущих элементов в системах низшей мерности. На рис. 2.1 приведены остов и развертка призмы составов системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Для системы составлена матрица смежности (табл. 2.3) и составлено логическое выражение (ЛВ), представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

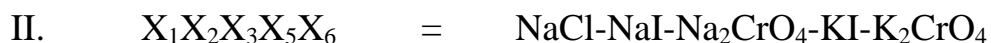
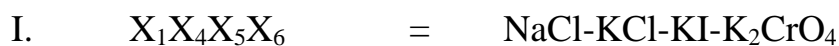
$$\text{ЛВ} = (\text{X}_2 + \text{X}_4)(\text{X}_3 + \text{X}_4) = \text{X}_2 \text{X}_3 + \text{X}_4.$$

Таблица 2.2 – Матрица смежности системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Вещества Индексы		NaCl	NaI	Na ₂ CrO ₄	KCl	KI	K ₂ CrO ₄
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
NaCl	X ₁	1	1	1	1	1	1
NaI	X ₂		1	1	0	1	1
Na ₂ CrO ₄	X ₃			1	0	1	1
KCl	X ₄				1	1	1
KI	X ₅					1	1
K ₂ CrO ₄	X ₆						1

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов

$\text{X}_2 \text{X}_3 + \text{X}_4$, получена совокупность симплексов, имеющая следующий вид:



Общие элементы пары смежных симплексов образуют стабильный секущий элемент (треугольник) $\text{NaCl} - \text{KI} - \text{K}_2\text{CrO}_4$.

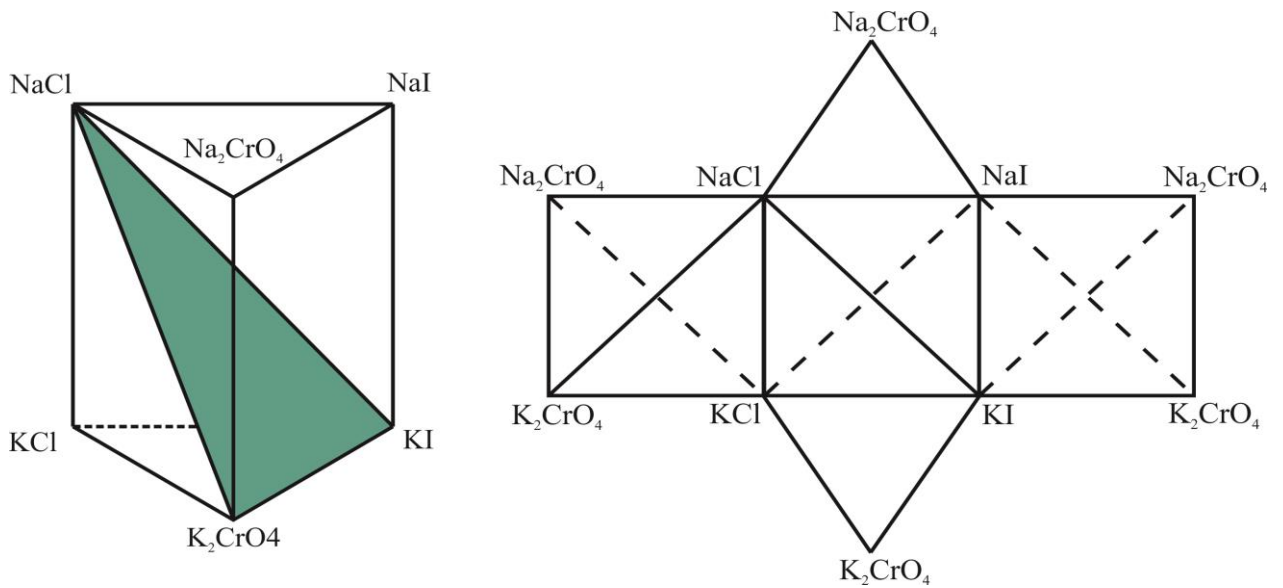


Рисунок 2.1 – Призма составов и развертка граневых элементов
 четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Исходя из проведенного разбиения системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ построено древо фаз (рис. 2.2), на основании которого можно осуществить прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах системы с учетом образования непрерывных рядов твердых растворов на основе йодидов натрия и калия и хроматов натрия и калия. НРТР на основе хлоридов натрия и калия в системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ распадается, фазы ОТР кристаллизуются в эвтектике. В секущем треугольнике $\text{NaCl} - \text{KI} - \text{K}_2\text{CrO}_4$ будут кристаллизоваться следующие фазы: $\text{NaCl} + \text{KI} + \alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4$. В стабильном тетраэдре $\text{NaCl-KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ прогнозируется кристаллизующиеся фазы: $\text{NaCl (ОТР)} + \text{KCl (ОТР)} + \text{KI} + \alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4$.

В стабильном пентатопе $\text{NaCl-NaI-KI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$ при кристаллизации предположительно будут образовываться фазы в количестве меньшем мерности симплекса из-за наличия НРТР $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$, $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{I}$, $\text{Na}_{2x}\text{K}_{2(1-x)}\text{CrO}_4$, где $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$ – это НРТР на основе хлоридов натрия и калия,

$\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{I}$ – это НРТР на основе йодидов натрия и калия, а $\text{Na}_{2x}\text{K}_{2(1-x)}\text{CrO}_4$ – это НРТР на основе хроматов натрия и калия.

Таким образом, разбиение системы $\text{Na}^+, \text{K}^+||\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ показало, что система состоит из стабильного тетраэдра и стабильного пентатоба, связанных стабильным секущим треугольником. Для подтверждения древа фаз и кристаллизующихся фаз в симплексах экспериментально необходимо исследовать секущий треугольник $\text{NaCl} - \text{KI} - \text{K}_2\text{CrO}_4$ и стабильный тетраэдр $\text{NaCl-KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ методами ДТА и РФА.

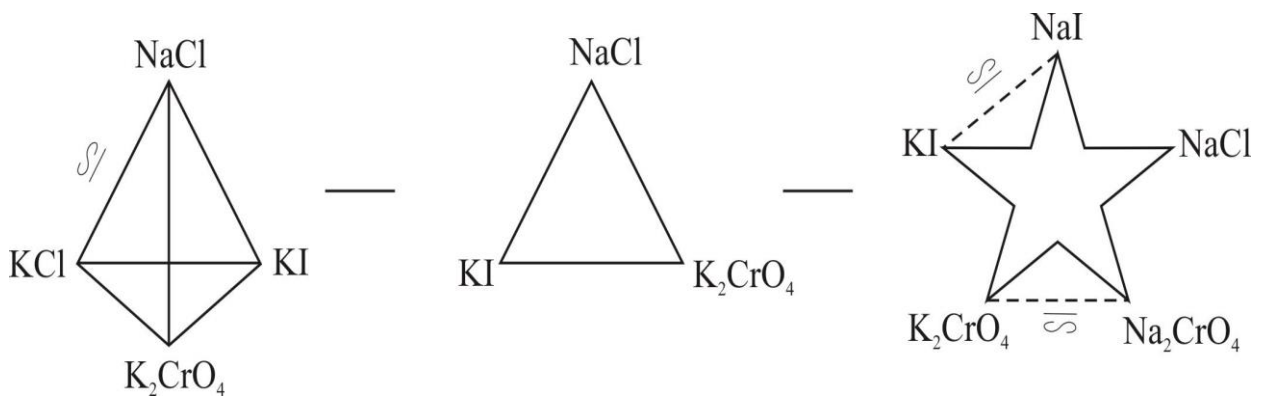


Рисунок 2.2 – Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+||\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

2.2.2. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{K}^+||\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$

На рис. 2.3. изображены остов и развертка призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+||\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$. Для системы составлены матрица смежности (табл. 2.3) и логическое выражение (ЛВ), представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин.

Логическое выражение имеет вид:

$$\text{ЛВ} = (\text{X}_1 + \text{X}_3 + \text{X}_5 + \text{X}_8) (\text{X}_2 + \text{X}_5 + \text{X}_6 + \text{X}_8) (\text{X}_3 + \text{X}_6 + \text{X}_8) (\text{X}_5 + \text{X}_6).$$

Решением логического выражения является совокупность несвязанных графов (нестабильный комплекс системы):

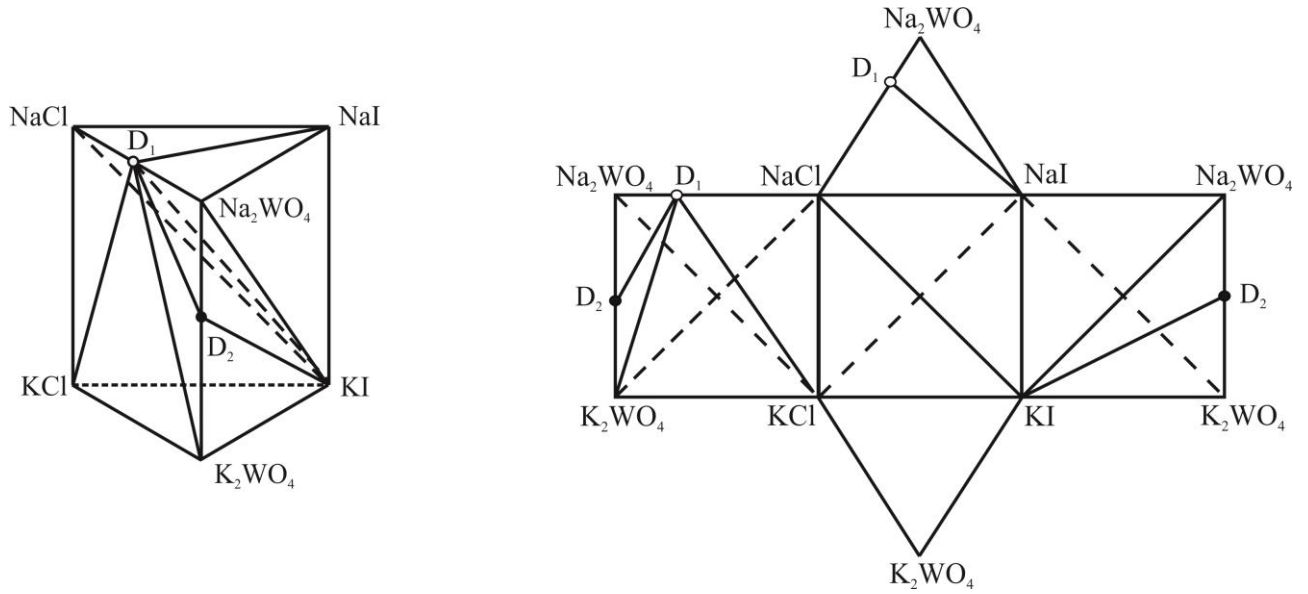


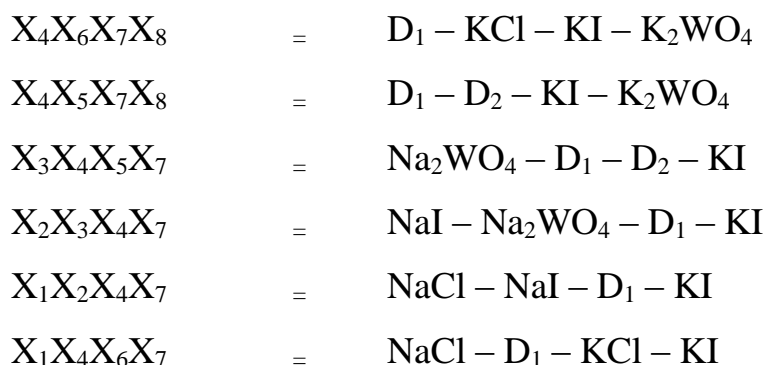
Рисунок 2.3 – Призма составов и развертка граничных элементов
четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+||\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Таблица 2.3 – Матрица смежности системы $\text{Na}^+, \text{K}^+||\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Вещества		NaCl	NaI	Na ₂ WO ₄	D ₁	D ₂	KCl	KI	K ₂ WO ₄
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈
NaCl	X ₁	1	1	0	1	0	1	1	0
NaI	X ₂		1	1	1	0	0	1	0
Na ₂ WO ₄	X ₃			1	1	1	0	1	0
D ₁	X ₄				1	1	1	1	1
D ₂	X ₅					1	0	1	1
KCl	X ₆						1	1	1
KI	X ₇							1	1
K ₂ WO ₄	X ₈								1

- I. $X_1X_2X_3X_5$ = NaCl – NaI – Na₂WO₄ – D₂
- II. $X_1X_2X_3X_6X_7$ = NaCl – NaI – Na₂WO₄ – KCl – KI
- III. $X_1X_2X_6X_8$ = NaCl – NaI – KCl – K₂WO₄
- IV. $X_1X_5X_6X_8$ = NaCl – D₂ – KCl – K₂WO₄
- V. $X_3X_5X_6X_8$ = Na₂WO₄ – D₂ – KCl – K₂WO₄
- VI. $X_2X_3X_5X_8$ = NaI – Na₂WO₄ – D₂ – K₂WO₄

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов, получена совокупность стабильных симплексов (треугольники, тетраэдры):



Стабильные секущие элементы $D_1 - K_2WO_4 - KI$, $D_1 - D_2 - KI$, $D_1 - Na_2WO_4 - KI$, $D_1 - NaI - KI$, $D_1 - NaCl - KI$ – являются общими для смежных симплексов.

Исходя из проведенного разбиения четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , $K^+||Cl^-$, I^- , WO_4^{2-} построено циклическое древо фаз, включающее шесть стабильных тетраэдров, связанных между собой шестью секущими треугольниками (рис.2.4), на основании которого можно осуществить прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах системы с учетом образования непрерывных рядов твердых растворов на основе хлоридов натрия и калия, йодидов натрия и калия. В стабильном треугольнике $D_1 - K_2WO_4 - KI$ кристаллизующимися фазами будут KI , K_2WO_4 , и D_1 , так как все двухкомпонентные системы относятся к эвтектическому типу. Аналогично будет и в стабильных треугольниках $D_1 - D_2 - KI$, $D_1 - Na_2WO_4 - KI$, $D_1 - NaCl - KI$, где кристаллизующимися фазами будут Na_2WO_4 , KI , $NaCl$, D_1 , $D_2(OTP)$. В стабильном треугольнике $D_1 - NaI - KI$ будут кристаллизоваться НРТР на основе KI и NaI , а также фаза соединения D_1 . В трех стабильных тетраэдрах прогнозируется по четыре кристаллизующихся фазы: $D_1 + KCl + KI + K_2WO_4$ в тетраэдре $D_1 - KCl - KI - K_2WO_4$, $D_1 + D_2(OTP) + KI + K_2WO_4$ в тетраэдре $D_1 - D_2 - KI - K_2WO_4$, $Na_2WO_4 + D_1 + D_2(OTP) + KI$ в тетраэдре $Na_2WO_4 - D_1 - D_2 - KI$. В остальных

трех тетраэдрах (NaI–Na₂WO₄–D₁–KI, NaCl–NaI–D₁–KI, NaCl–D₁–KCl–KI) число кристаллизующихся фаз прогнозируется равное трем вследствие наличия НРТР Na_xK_{1-x}I или Na_xK_{1-x}Cl.

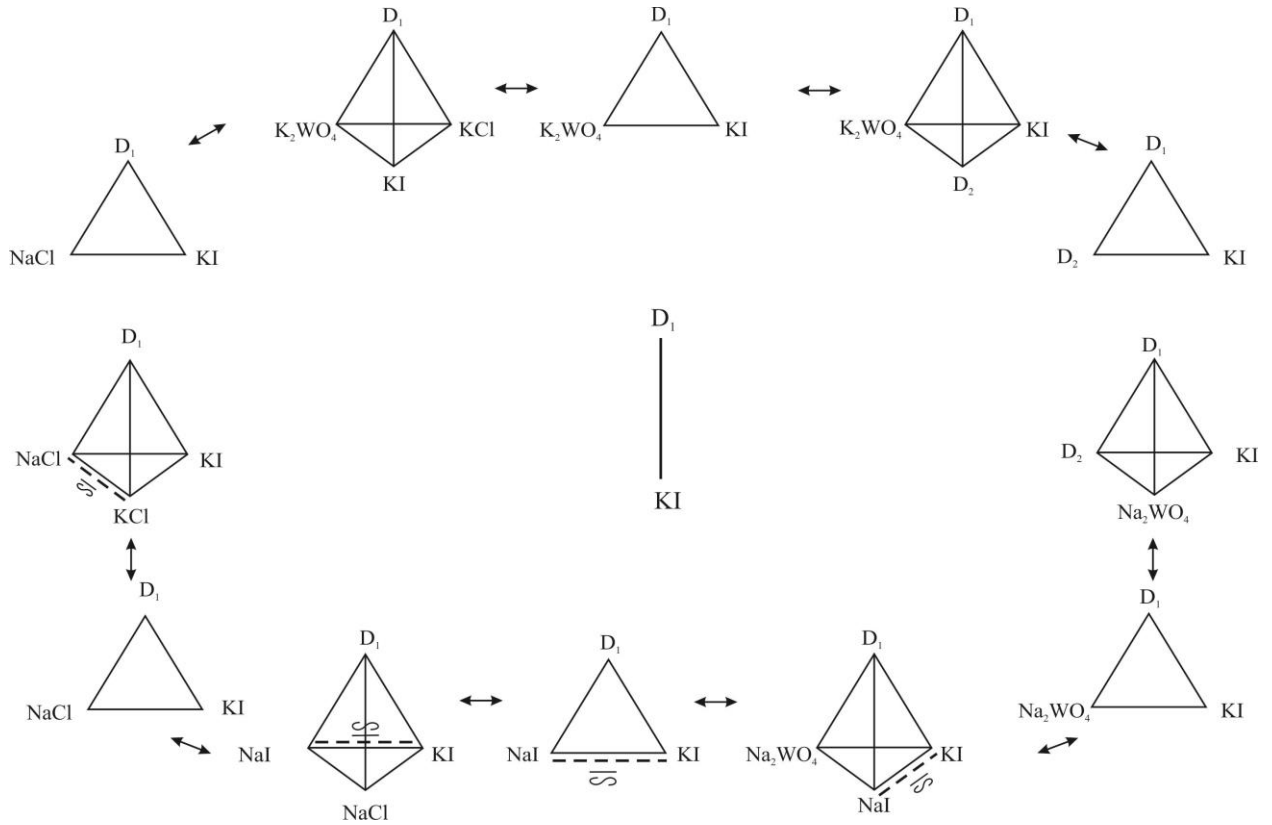


Рисунок 2.4 – Древо фаз системы Na⁺,K⁺||Cl⁻, I⁻,WO₄²⁻

2.2.3. Четырехкомпонентная взаимная система Na⁺,K⁺||Cl⁻, CrO₄²⁻,WO₄²⁻

Схема призмы составов и развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы Na⁺,K⁺||Cl⁻, CrO₄²⁻, WO₄²⁻ представлена на рис. 2.5. Для системы построены матрица смежности (табл. 2.4) и составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$ЛВ = (X_1+X_3X_5X_8) (X_2+X_6X_8)(X_3+X_6X_8)(X_5+X_6) = X_1X_2X_3X_5 + X_1X_2X_3X_6 + X_1X_6X_8 + X_2X_3X_5X_8 + X_3X_5X_6X_8$$

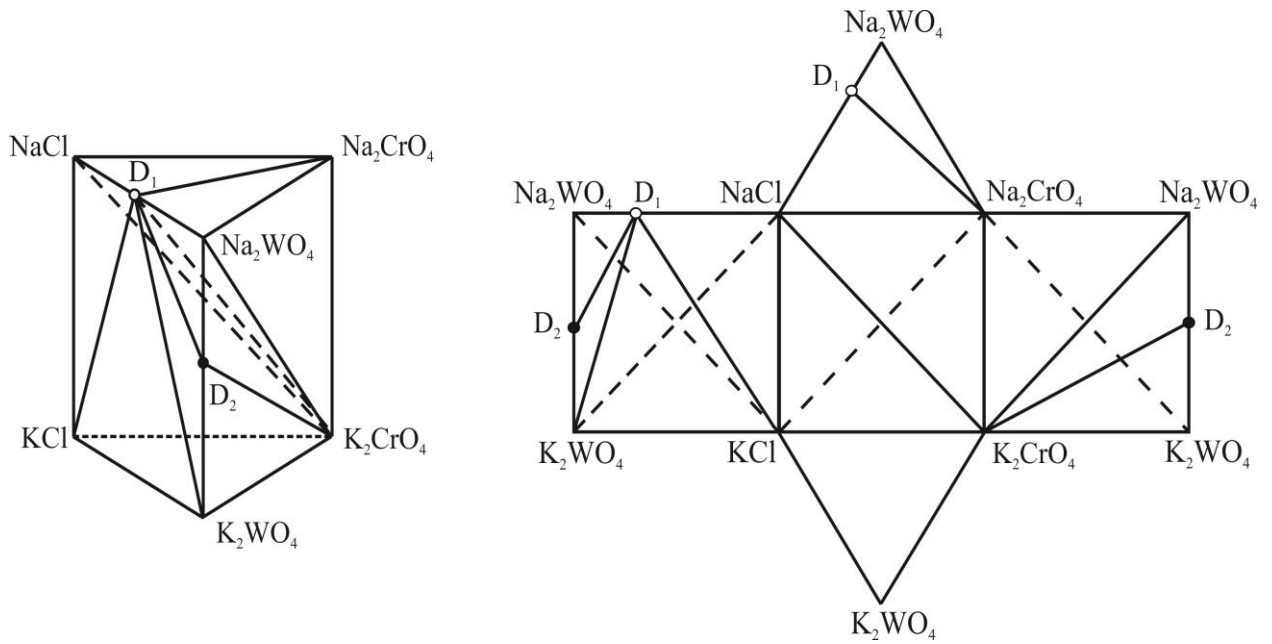


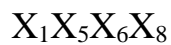
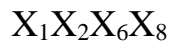
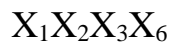
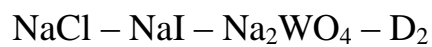
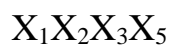
Рисунок 2.5 – Призма составов и развертка граневых элементов

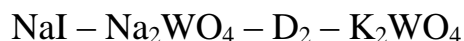
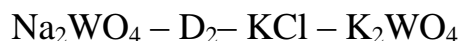
четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Таблица 2.4 – Матрица смежности системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

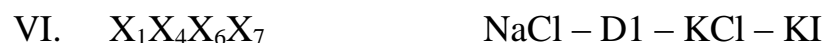
Вещества		NaCl	Na ₂ CrO ₄	Na ₂ WO ₄	D ₁	D ₂	KCl	K ₂ CrO ₄	K ₂ WO ₄
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈
NaCl	X ₁	1	1	0	1	0	1	1	0
Na ₂ CrO ₄	X ₂		1	1	1	1	0	1	0
Na ₂ WO ₄	X ₃			1	1	1	0	1	0
D ₁	X ₄				1	1	1	1	1
D ₂	X ₅					1	0	1	1
KCl	X ₆						1	1	1
K ₂ CrO ₄	X ₇							1	1
K ₂ WO ₄	X ₈								1

Решением логического выражения является совокупность несвязанных графов (нестабильный комплекс системы):





Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов, получена совокупность стабильных симплексов (треугольники, тетраэдры):



Стабильные секущие элементы $D_1 - K_2CrO_4 - K_2WO_4$, $D_1 - D_2 - K_2CrO_4$, $D_1 - KCl - K_2CrO_4$, $D_1 - NaCl - K_2CrO_4$ – являются общими для смежных симплексов. Исходя из проведенного разбиения четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , $K^+ || Cl^-$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} построено циклическое древо фаз (рис. 2.6) с внутренней секущей $D_1 - K_2CrO_4$. На основе древа фаз можно осуществить прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах системы с учетом образования непрерывных рядов твердых растворов на основе хлоридов натрия и калия, хроматов и вольфраматов натрия и калия.

Четыре стабильных тетраэдра и один стабильный пентатоп, связанные между собой четырьмя секущими треугольниками, представляют циклическое древо фаз системы Na^+ , $K^+ || Cl^-$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} . Так как древо фаз-циклическое, то стабильная секущая $D_1 - K_2CrO_4$ входит во все секущие и стабильные элементы четырехкомпонентной взаимной системы.

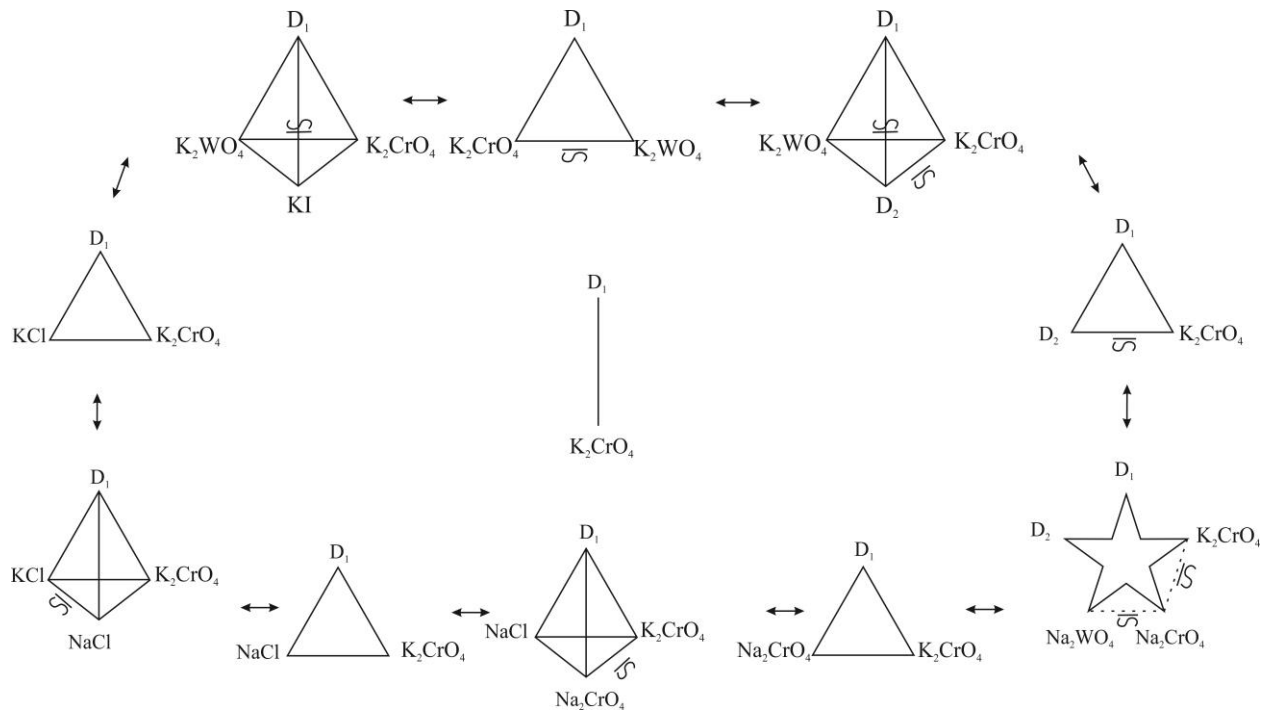


Рисунок 2.6 – Древо фаз системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

В стабильном треугольнике $D_1 - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{K}_2\text{CrO}_4$ кристаллизующимися фазами будут $\text{K}_2\text{W}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, и D_1 , так как между K_2WO_4 и K_2CrO_4 образуется непрерывный ряд твердых растворов. Аналогично в стабильных треугольниках будут кристаллизующиеся фазы: $D_1 - D_2 - \text{K}_2\text{CrO}_4$ ($D_1 + D_2$ (ОТР) + K_2CrO_4), $D_1 - \text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{K}_2\text{CrO}_4$ (НПТР $\text{K}_{2x}\text{Na}_{2(1-x)}\text{CrO}_4 + D_1$), в оставшихся стабильных треугольниках фазы соответствуют вершинам треугольников $D_1 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{CrO}_4$, $D_1 - \text{NaCl} - \text{K}_2\text{CrO}_4$. В четырех стабильных тетраэдрах прогнозируется кристаллизация фаз: $D_1 - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{KI} - \text{K}_2\text{WO}_4$ – фазы $D_1 + \text{KI} + \text{K}_2\text{W}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$; $D_1 - D_2 - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$ – фазы $D_1 + D_2$ (ОТР) + $\text{K}_2\text{W}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$; $D_1 - \text{KCl} - \text{NaCl} - \text{K}_2\text{CrO}_4$ – фазы $D_1 + \text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl} + \text{K}_2\text{CrO}_4$; $D_1 - \text{NaCl} - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$ – фазы $D_1 + \text{NaCl} + \text{K}_2\text{W}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$. В оставшемся пентатопе $D_1 - D_2 - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ – фазы $D_1 - D_2$ (ОТР) – $\text{K}_2\text{W}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ (ОТР).

Для подтверждения древа фаз и кристаллизующихся фаз в симплексах проведены экспериментальное исследование стабильной секущей $D_1 - \text{K}_2\text{CrO}_4$.

2.2.4 Пятикомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

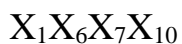
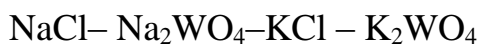
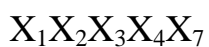
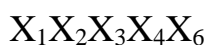
Разбиение системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ на симплексы реализовано с помощью теории графов [71]. На рис. 2.7 приведены схемы тригональной бипризмы составов и развёртки граневых элементов системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. На основании данных по элементам ограничения и с учетом внутренних секущих $D_1 - \text{K}_2\text{CrO}_4$ и $D_1 - \text{KI}$ была построена матрица смежности (табл. 2.5) и составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин.

Таблица 2.5 – Матрица смежности системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Вещество индекс		NaCl	NaI	Na ₂ CrO ₄	Na ₂ WO ₄	D ₁	D ₂	KCl	KI	K ₂ CrO ₄	K ₂ WO ₄
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀
NaCl	X ₁	1	1	1	0	1	0	1	1	1	0
NaI	X ₂		1	1	1	1	0	0	1	1	0
Na ₂ CrO ₄	X ₃			1	1	1	1	0	1	1	0
Na ₂ WO ₄	X ₄				1	1	1	0	1	1	0
D ₁	X ₅					1	1	1	1	1	1
D ₂	X ₆						1	0	1	1	1
KCl	X ₇							1	1	1	1
KI	X ₈								1	1	1
K ₂ CrO ₄	X ₉									1	1
K ₂ WO ₄	X ₁₀										1

$$ЛВ = (X_1 + X_4X_6X_{10})(X_2 + X_6X_7X_{10})(X_3 + X_7X_{10})(X_4 + X_7X_{10})(X_6 + X_7).$$

Решением логического выражения получена совокупность несвязанных графов и соответствующий нестабильный комплекс:





Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов, получена совокупность симплексов, имеющая следующий вид:

(тетраэдры, пентатопы, гексатопы):



Подтверждение разбиения пятикомпонентной взаимной системы подтверждено исследованием стабильного треугольника $D_1 - KI - K_2CrO_4$ (см. раздел 3.5.2.).

Стабильные секущие элементы $D_1 - KI - K_2CrO_4 - K_2WO_4$; $D_1 - D_2 - KI - K_2CrO_4$; $D_1 - NaCl - KI - K_2CrO_4$; $D_1 - KCl - KI - K_2CrO_4$; $D_1 - KI - K_2CrO_4 - NaI - Na_2CrO_4$ и $D_1 - KI - K_2CrO_4 - NaI - Na_2CrO_4$ являются общими для смежных

симплексов. Исходя из проведенного разбиения пятикомпонентной взаимной системы $Na^+, K^+ || Cl^-, I^-, CrO_4, WO_4^{2-}$ построено циклическое древо фаз (рис. 2.8), в котором три стабильных гексатопа и четыре стабильных пентатопа связаны между собой четырьмя тетраэдрами.

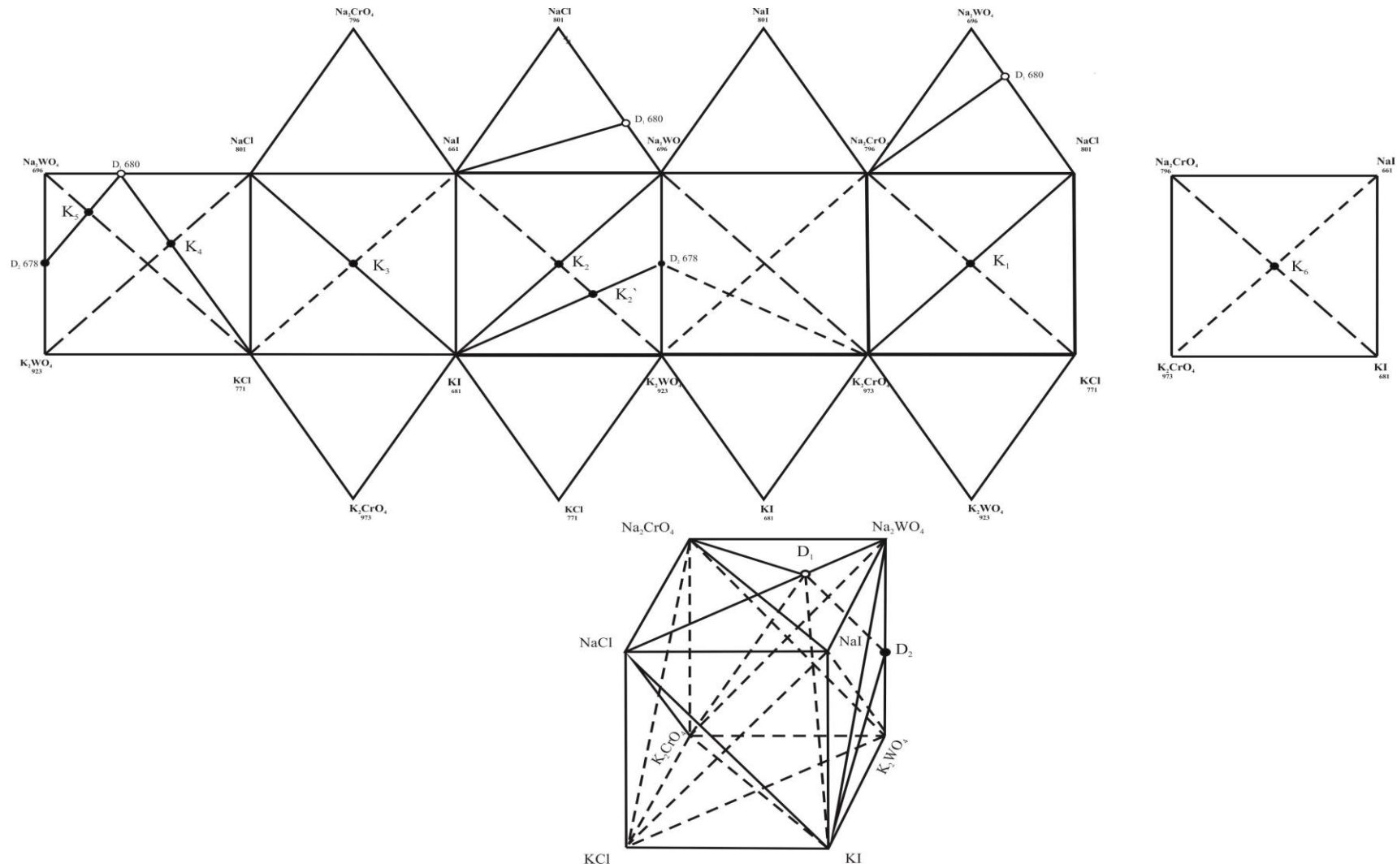
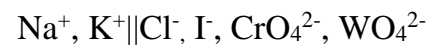


Рисунок 2.7 – Схема тригональной бипризмы составов пятикомпонентной взаимной системы



Стабильный треугольник $D_1 - KI - K_2CrO_4$ входит во все секущие и стабильные элементы. На основании его можно осуществить прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах системы с учетом образования непрерывных рядов твердых растворов на основе хлоридов натрия и калия, йодидов натрия и калия, хромата и вольфрамата натрия и калия, хроматов и вольфрамов калия и натрия.

В секущих стабильных тетраэдрах будут кристаллизоваться фазы: $D_1 - KI - K_2CrO_4 - K_2WO_4$ ($D_1 + KI + K_2W_xCr_{1-x}O_4$); $D_1 - D_2(OTP) + KI - K_2CrO_4$ ($D_1 + D_2(OTP) + KI + K_2CrO_4$); фазы в тетраэдрах $D_1 - KCl - KI - K_2CrO_4$; $D_1 - KI - K_2CrO_4 - NaCl$ соответствуют их вершинам. В секущих стабильных пентатопках прогнозируются кристаллизующиеся фазы: $D_1 - D_2(OTP) - KI - K_2CrO_4 - K_2WO_4$ ($D_1 + D_2(OTP) + KI + K_2W_xCr_{1-x}O_4$); $D_1 - KI - NaI - K_2CrO_4 - Na_2CrO_4$ ($D_1 + K_xNa_{1-x}I + K_{2x}Na_{2(1-x)}CrO_4$); $D_1 - KI - NaCl - KCl - K_2CrO_4$ ($D_1 + (KI)_{ss} + (NaCl)_{ss} + K_2CrO_4$). В стабильных гексатопках прогнозируются фазы: $D_1 - KI - K_2CrO_4 - Na_2CrO_4 - NaI - Na_2WO_4$ ($D_1 + K_xNa_{1-x}I + K_{2x}Na_{2(1-x)}CrO_4 + Na_2WO_4(OTP)$); $D_1 - KI - NaI - NaCl - K_2CrO_4 - Na_2CrO_4$ ($D_1 + K_xNa_{1-x}I + K_{2x}Na_{2(1-x)}CrO_4 + (NaCl)_{ss}$).

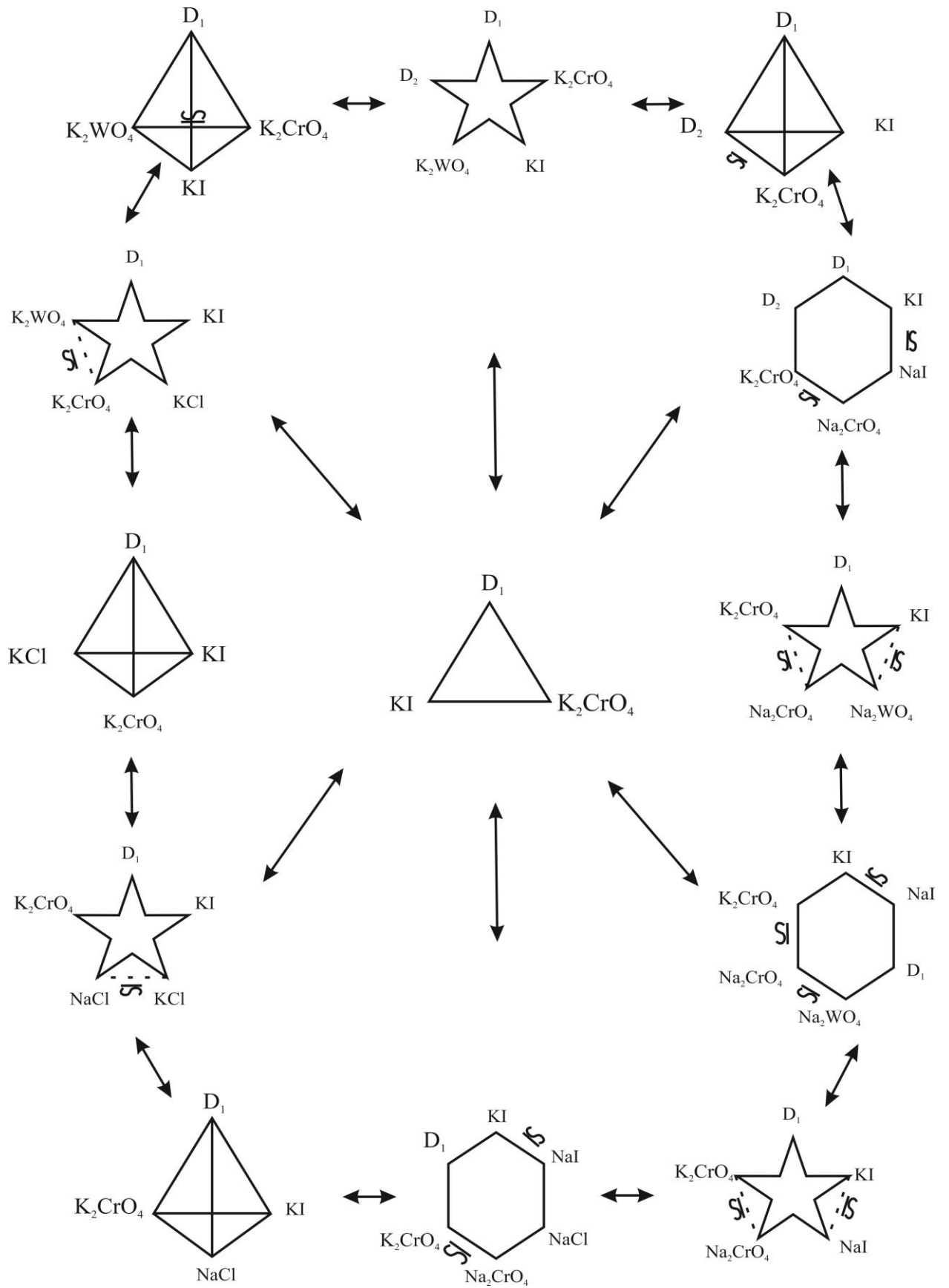
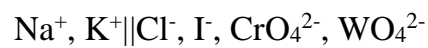


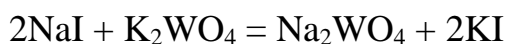
Рисунок 2.9 – Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы



2.3. Химическое взаимодействие в трехкомпонентных взаимных системах методом ионного баланса

2.3.1. Описание химического взаимодействия в системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Основные реакции, протекающие в системе:



Построим древо фаз. Древо фаз рис. 2.9 представлено тремя стабильными треугольниками $\text{NaI} - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{KI}$, $\text{KI} - \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KI} - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$, соединяющимися между собой двумя стабильными секущими $\text{KI} - \text{Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{KI} - \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$.

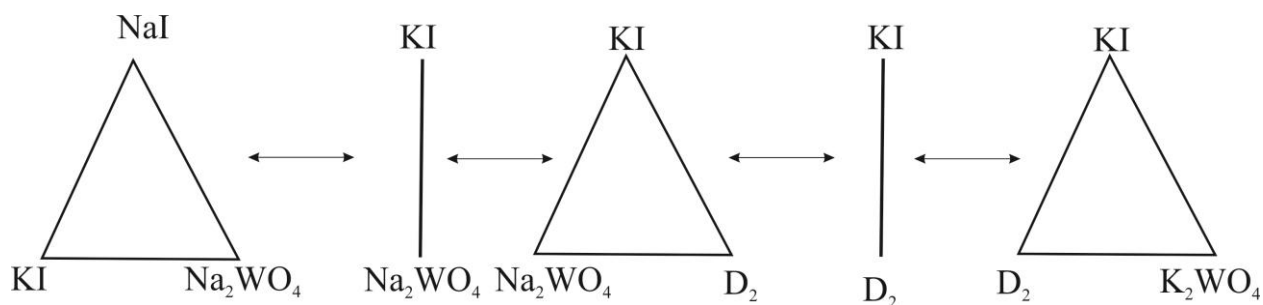


Рисунок 2.9 – Древо фаз системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$

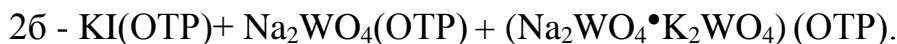
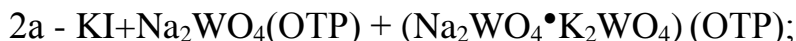
Проведем прогнозирование кристаллизующихся фаз в стабильных секущих элементах на основе древа фаз. Продуктами кристаллизации из расплава $\text{KI} - \text{Na}_2\text{WO}_4$ могут быть следующие фазы – $\text{KI} + \text{Na}_2\text{WO}_4$ (ОТР) или KI (ОТР) + Na_2WO_4 (ОТР). Кристаллизующиеся фазы из расплава $\text{KI} - \text{NaKWO}_4$ (ОТР), $\text{KI} + \text{NaKWO}_4$ (ОТР).

Анализ образующихся фаз.

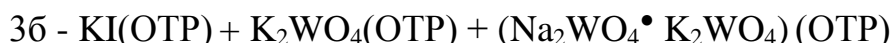
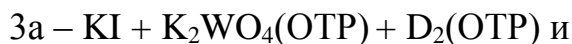
Треугольник 1: $\text{NaI} - \text{KI} - \text{Na}_2\text{WO}_4$ –возможны два варианта.

1а: непрерывные твердые растворы - $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{I}$ не распадаются, то кристаллизующимися фазами будут $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{I} + \text{Na}_2\text{WO}_4$ (ОТР). 1б: твердые растворы $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{I}$ имеют разрыв сплошности, то кристаллизующимися фазами будут NaI (ОТР) + KI (ОТР) + Na_2WO_4 (ОТР).

Треугольник 2: $KI + Na_2WO_4 + (Na_2WO_4 \cdot K_2WO_4)$ – кристаллизующимися фазами могут быть:



Треугольник 3: $KI + K_2WO_4 + (Na_2WO_4 \cdot K_2WO_4)$ – кристаллизующимися фазами могут быть:



2.3.2. Химическое взаимодействие в системе $Na^+, K^+ || I^-, WO_4^{2-}$

Вариант 1. Исходная смесь представлена следующим соотношением солей:



Рассмотрим симплекс (рис. 2.9) $KI - (Na_2WO_4 \cdot K_2WO_4) - K_2WO_4$ и запишем реакции с неопределенными коэффициентами в правой части:



Определим коэффициенты a_1, b_1, c_1 из систем уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 + 2b_1 + 2c_1 = 8 - K^+ \quad a_1 = 2, b_1 = 4, c_1 = -1 \\ 2b_1 = 8 - Na^+ \\ b_1 = 4 \\ a_1 = 2 - I^- \end{array} \right.$$

$c_1 < 0$, поэтому состав не попадает после кристаллизации в данный симплекс.

Рассмотрим симплекс $KI - Na_2WO_4 - (Na_2WO_4 \cdot K_2WO_4)$ и составим уравнение



$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 + 2c_1 = 8 - K^+ \quad a_1 = 2, c_1 = 3, b_1 = 1 \\ 2b_1 + 2c_1 = 8 - Na^+ \\ a_1 = 2 - I^- \end{array} \right.$$

Проверяем для иона WO_4^{2-} : $b_1+2c_1=7$; $1 + 2 \cdot 3=7$, $7+7$.

Брутто реакция выглядит следующим образом:



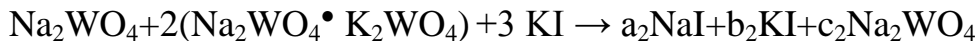
Все коэффициенты положительные, поэтому после расплавления и кристаллизации состав попадает в фазовый треугольник $\text{KI-Na}_2\text{WO}_4\text{-(Na}_2\text{WO}_4 \bullet \text{K}_2\text{WO}_4)$.

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -11,771 \text{ кДж} \text{ и } \Delta_r G^\circ_{298} = -13,829 \text{ кДж}$$

Приведенную брутто-реакцию разложим на более простые реакции:



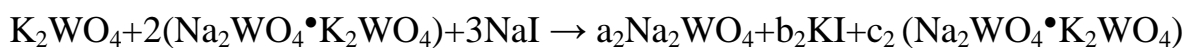
Вариант 2. Возьмем еще три соли $\text{K}_2\text{WO}_4 + 2(\text{Na}_2\text{WO}_4 \bullet \text{K}_2\text{WO}_4) + 3 \text{NaI}$ и рассмотрим симплекс $\text{NaI-KI-Na}_2\text{WO}_4$.



$$\left\{ \begin{array}{l} a_2 + 2c_2 = 5 - \text{Na}^+ \quad b_2 = 4, c_2 = 3, a_2 = -1 \\ b_2 = 4 - \text{K}^+ \\ c_2 = 3 - \text{WO}_4^{2-} \\ a_2 + b_2 = 3 - \text{I}^- \end{array} \right.$$

Коэффициент $a < 0$, поэтому состав не попадает после расплавления и кристаллизации в выбранный симплекс.

Рассмотрим симплекс $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-KI-(Na}_2\text{WO}_4 \bullet \text{K}_2\text{WO}_4)$.

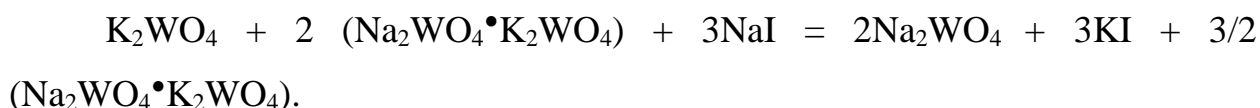


$$\left\{ \begin{array}{l} 2a_2 + c_2 = 5 - \text{Na}^+ \quad b_2 = 3, a_2 = 2, c_2 = 1 \\ b_2 + c_2 = 5 - \text{K}^+ \\ b_2 = 3 - \text{I}^- \\ a_2 + c_2 = 3 - \text{WO}_4^{2-} \end{array} \right.$$

Все коэффициенты положительные, поэтому после кристаллизации из расплава состав принадлежит симплексу $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-KI-(Na}_2\text{WO}_4\bullet\text{K}_2\text{WO}_4)$.

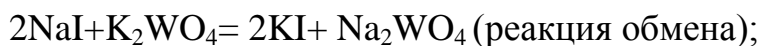
Кристаллизующиеся возможные фазы из расплава указаны для фазового треугольника 2.

Брутто- реакция имеет вид:



$$\Delta_r H^\circ_{298} = - 73,125 \text{ кДж} \text{ и } \Delta_r G^\circ_{298} = - 72,113 \text{ кДж}.$$

Приведенное уравнение брутто-реакции разложим на более простые реакции:



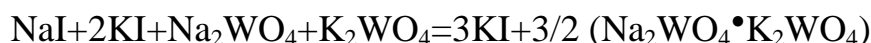
$2(\text{Na}_2\text{WO}_4\bullet\text{K}_2\text{WO}_4) - 1/2(\text{Na}_2\text{WO}_4\bullet\text{K}_2\text{WO}_4) = 3/2\text{Na}_2\text{K}_2(\text{WO}_4)_2$ (растворение за счет взаимодействия).

Вариант 3. Возьмем четыре соли: $\text{NaI} + 2\text{KI} + \text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{K}_2\text{WO}_4$ и рассмотрим симплекс $\text{KI} + (\text{Na}_2\text{WO}_4\bullet\text{K}_2\text{WO}_4) + \text{K}_2\text{WO}_4$



$$\left\{ \begin{array}{l} 2b_3 = 3 - \text{Na}^+ \quad c_3 = 0, \quad b_3 = 3/2, \quad a_3 = 3 \\ a_3 + 2b_3 + 2c_3 - 6 = \text{K}^+ \\ a_3 = 3 - \text{I}^- \end{array} \right.$$

Состав после расплавления и кристаллизации попадает на стабильную секущую $\text{KI} - (\text{Na}_2\text{WO}_4\bullet\text{K}_2\text{WO}_4)$. Приведенное уравнение брутто-реакции:



$$\Delta_r H^\circ_{298} = - 1603,654 \text{ кДж} \text{ и } \Delta_r G^\circ_{298} = - 1484,973 \text{ кДж}$$

разложим на более простые реакции

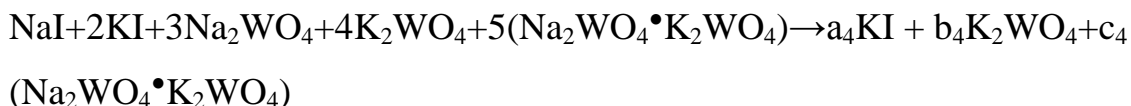




Вариант 4. Возьмем пять солей:



Рассмотрим симплекс $\text{KI} + \text{K}_2\text{WO}_4 + (\text{Na}_2\text{WO}_4 \bullet \text{K}_2\text{WO}_4)$

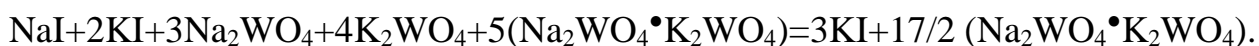


$$\begin{cases} a_4 + 2b_4 + 2c_4 - \text{K}^+ & a_4 = 3, c_4 = 17/2, b_4 = 0 \\ c_4 = 17 - \text{Na}^+ \\ a_4 = 3 - \text{I}^- \end{cases}$$

Проверка по иону WO_4^{2-} : $2c_4 + b_4 = 2 \cdot 17/2 + 0 = 17$

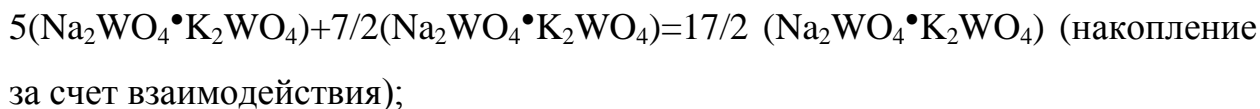
После кристаллизации расплава состав попадает на стабильную секущую $\text{KI} + (\text{Na}_2\text{WO}_4 \bullet \text{K}_2\text{WO}_4)$.

Уравнение брутто-реакции имеет вид:



$$\Delta_r H^\circ_{298} = -23,358 \text{ кДж} \text{ и } \Delta_r G^\circ_{298} = -24,028 \text{ кДж}$$

Приведенное уравнение представим в виде простых уравнений:



2.3.2. Описание химического взаимодействия в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$

В работах [120] приведены данные по системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$, которые позволили построить древо фаз. Древо фаз имеет линейное строение и включает в себя четыре стабильных треугольника соединяющихся между собой тремя стабильными секущими (рис. 2.10).

Древо фаз позволяет провести прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных треугольниках:

D_1 - D_2 - Na_2WO_4 – это ОТП на основе Na_2WO_4 , ОТП ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \bullet \text{K}_2\text{WO}_4$) и D_1 (Na_3ClWO_4);

D_1 - D_2 - K_2WO_4 – это кристаллизующиеся фазы K_2WO_4 (ОТП) + ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \bullet \text{K}_2\text{WO}_4$) + D_1 (Na_3ClWO_4);

D_1 - K_2WO_4 - KCl – это кристаллизующиеся фазы KCl (ОТП) + K_2WO_4 (ОТП) + D_1 (Na_3ClWO_4);

D_1 - KCl - NaCl – это кристаллизующиеся фазы D_1 (Na_3ClWO_4) + NaCl (ОТП) + KCl (ОТП).

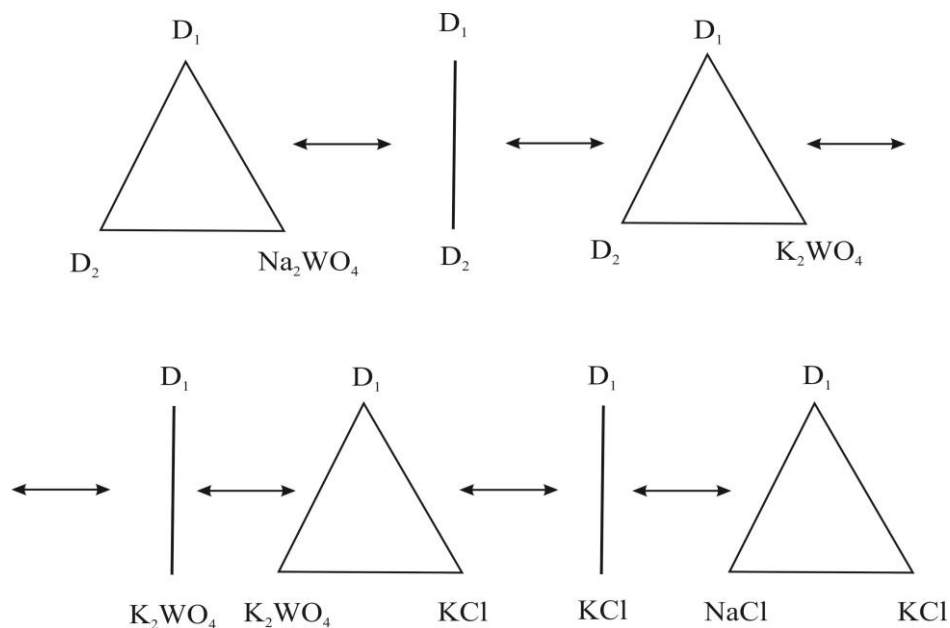


Рисунок 2.10 – Древо фаз трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Вследствие адиагонального типа с разбиения истемы можно провести расчеты для смесей, отвечающих точкам пересечения нестабильных и стабильных секущих и записать следующие реакции обмена:

Реакция обмена 1. $4\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons (\text{Na}_2\text{WO}_4 \bullet \text{K}_2\text{WO}_4) + 2(\text{NaCl} \bullet \text{Na}_2\text{WO}_4)$;

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 17,657 \text{ кДж} \text{ и } \Delta_r G^\circ_{298} = 20,743 \text{ кДж}$$

Реакция обмена 2. $3\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons 2(\text{NaCl} \bullet \text{Na}_2\text{WO}_4) + \text{K}_2\text{WO}_4$;

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 17,657 \text{ кДж} \text{ и } \Delta_r G^\circ_{298} = 20,743 \text{ кДж}$$

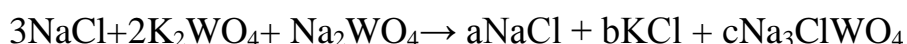
Реакция обмена 3. $\text{K}_2\text{WO}_4 + 3\text{NaCl} \rightleftharpoons (\text{NaCl} \bullet \text{Na}_2\text{WO}_4) + 2\text{KCl}$;

$$\Delta_r H^\circ_{298} = - 17,657 \text{ кДж} \text{ и } \Delta_r G^\circ_{298} = - 20,743 \text{ кДж}$$

Используя древо фаз (рис.2.10) опишем химическое взаимодействие методом ионного баланса для различных сочетаний исходных солей и двойных соединений.

Вариант 1. Исходная смесь представлена следующим соотношением солей:
 $3\text{NaCl} + \text{K}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$.

Возьмем для анализа симплекс $D_1\text{-KCl-NaCl}$ и запишем уравнение реакции в общем виде:

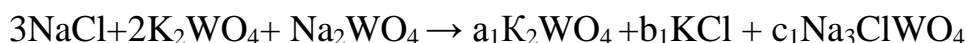


Составим систему линейных уравнений для определения коэффициентов a, b, c .

$$\begin{cases} a + 3c = 5 - \text{Na}^+ \\ b = 4 - \text{K}^+ \\ a + b + c = 3 - \text{Cl}^- \end{cases}$$

$a + c = -1$, так как сумма коэффициентов $a + c < 0$, смесь после расплавления и кристаллизации не попадает в выбранный симплекс.

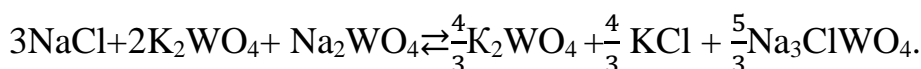
Возьмем другой симплекс $D_1\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-KCl}$ и запишем уравнение в общем виде и определим коэффициенты в правой части уравнения реакции:



$$\begin{cases} 2a_1 + b_1 = 4 - \text{K}^+ \\ 3c_1 = 5 - \text{Na}^+ \\ b_1 + c_1 = 3 - \text{Cl}^- \end{cases}$$

$$c_1 = \frac{5}{3}; b_1 = \frac{4}{3}; a_1 = \frac{4}{3}$$

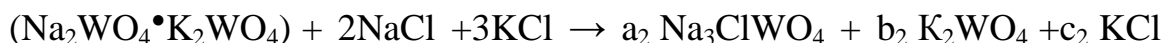
т.к. все коэффициенты положительные, то симплекс реализуется и брутто-реакцию можно записать так:



Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -11,771 \text{ кДж} \text{ и } \Delta_r G^\circ_{298} = -13,829 \text{ кДж}.$$

Вариант 2. Исходная смесь представлена следующим соотношением солей: $(\text{Na}_2\text{WO}_4 \bullet \text{K}_2\text{WO}_4) + 2\text{NaCl} + 3\text{KCl}$. Рассмотрим симплекс $D_1\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-KCl}$ и запишем уравнение реакции:



$$\begin{cases} 3a_2 = 4 - \text{Na}^+ \\ 2b_2 + c_2 = 5 - \text{K}^+ \\ a_2 + b_2 = 2 - \text{WO}_4^{2-} \end{cases} \text{ Проверим по иону } \text{Cl}^- : a_2 + c_2 = \frac{4}{3} + \frac{11}{3} = \frac{15}{3}, 5=5.$$

$$a_2 = \frac{4}{3}; b_2 = \frac{2}{3}; c_2 = \frac{11}{3}$$

т.к. все коэффициенты положительные, то симплекс реализуется и брутто-реакцию можно записать так:

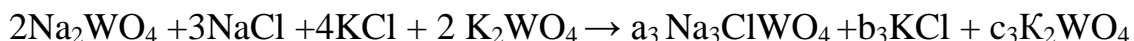


Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -5,786 \text{ кДж} \text{ и } \Delta_r G^\circ_{298} = -6,815 \text{ кДж}$$

Вариант 3. Исходная смесь состоит из следующего соотношения солей:

$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 3\text{NaCl} + 4\text{KCl} + 2\text{K}_2\text{WO}_4$. Рассмотрим симплекс $D_1\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-KCl}$ и запишем реакции.



$$\begin{cases} 3a_3 = 7 - \text{Na}^+ \\ b_3 + 2c_3 = 8 - \text{K}^+ \\ a_3 + b_3 = 7 - \text{Cl}^- \end{cases}$$

$$c_3 = \frac{5}{3}; b_3 = \frac{14}{3}; a_3 = \frac{7}{3}$$

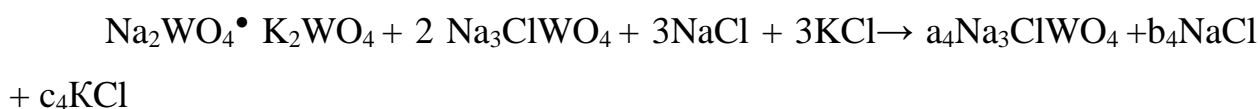
Коэффициенты для симплекса положительные, брутто-реакция выглядит следующим образом:



Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -5,886 \text{ кДж} \text{ и } \Delta_r G^\circ_{298} = -6,914 \text{ кДж}$$

Вариант 4. Исходная смесь состоит из следующего соотношения солей: $2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 3\text{NaCl} + 4\text{KCl} + 2\text{K}_2\text{WO}_4$. Рассмотрим симплекс $D_1\text{-NaCl-KCl}$ и запишем реакции.



$$\begin{cases} 3a_4 + b_4 = 10 - \text{Na}^+ \\ c_4 = 4 - \text{K}^+ \\ a_4 + b_4 + c_4 = 8 - \text{Cl}^- \end{cases}$$

$$c_4 = 4; b_4 = 1; a_4 = 3$$

Коэффициенты для симплекса положительные, брутто-реакция выглядит следующим образом:

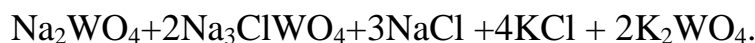


Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

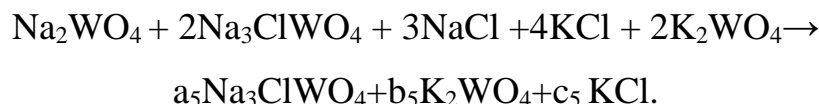
$$\Delta_r H^\circ_{298} = 0,000 \text{ кДж} \text{ и } \Delta_r G^\circ_{298} = 0,000 \text{ кДж}.$$

Реакции обмена 1,2 и варианта 4 возможны при температуре плавления исходных смесей, что подтверждается разбиением на симплексы.

Вариант 5. Исходная смесь состоит из следующего соотношения солей:



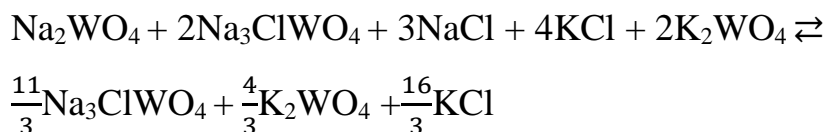
Рассмотрим симплекс D_1 - K_2WO_4 - KCl и запишем реакции к нему:



$$\begin{cases} 3a_5 = 11 - \text{Na}^+ \\ 2b_5 + c_5 = 8 - \text{K}^+ \\ a_5 + c_5 = 9 - \text{Cl}^- \end{cases}$$

$$c_5 = \frac{16}{3}; b_5 = \frac{4}{3}; a_5 = \frac{11}{3}$$

Коэффициенты для симплекса положительные, брутто реакция выглядит следующим образом:



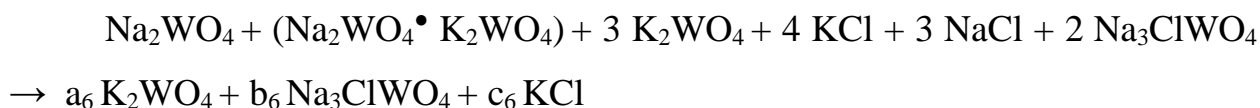
Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -11,771 \text{ кДж} \text{ и } \Delta_r G^\circ_{298} = -13,829 \text{ кДж}$$

Вариант 6. Исходная смесь состоит из следующего соотношения солей:



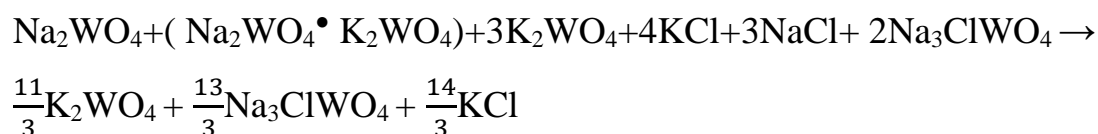
Возьмем следующий симплекс для рассмотрения и запишем коэффициенты к нему: $\text{K}_2\text{WO}_4 + D_1 + \text{KCl}$



$$\begin{cases} 3b_6 = 13 - \text{Na}^+ \\ 2a_6 + c_6 = 12 - \text{K}^+ \\ b_6 + c_6 = 9 - \text{Cl}^- \end{cases}$$

$$c_6 = \frac{14}{3}; b_6 = \frac{13}{3}; a_6 = \frac{11}{3}$$

Коэффициенты положительные, следовательно, при кристаллизации смесь попадает в симплекс. Запишем брутто реакцию:



Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^{\circ}_{298} = -1964,959 \text{ кДж} \text{ и } \Delta_r G^{\circ}_{298} = -1824,398 \text{ кДж.}$$

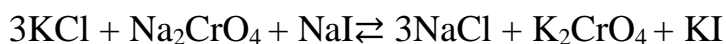
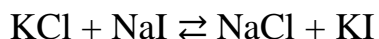
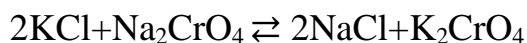
2.4. Химическое взаимодействие в четырехкомпонентных взаимных системах

2.4.1. Описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ конверсионным методом

Опишем химическое взаимодействие посредством конверсионного метода для системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Призма составов и точки конверсии представлены на рис. 2.11. Точки конверсии образуются пересечением стабильной и нестабильной диагоналей тройной взаимной системы:

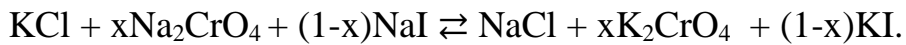


Суммируя реакции в смесях K_1 и K_2 получаем обменную реакцию в смеси, отвечающей центральной точке линии конверсии $K_1 - K_2$



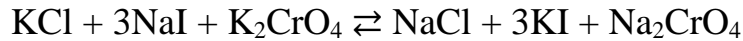
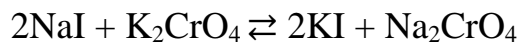
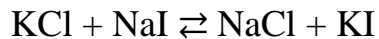
$$\Delta_r H^{\circ}_{298} = -43,560 \text{ кДж, } \Delta_r G^{\circ}_{298} = -39,402 \text{ кДж}$$

Выразим количество компонентов в K_1 через x , а в K_2 через $1-x$. Далее получим уравнение реакции обмена для любой точки линии $K_1 - K_2$



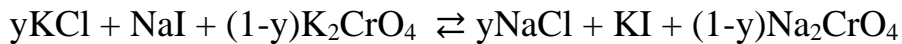
Кристаллизующиеся фазы для смесей линии конверсии K_1-K_2 : $NaCl$, K_2CrO_4 , KI .

Суммируем реакции в смесях K_2 и K_3 , также получаем обменную реакцию для линии $K_2 - K_3$



$$\Delta_r H^0_{298} = -43,620 \text{ кДж}, \Delta_r G^0_{298} = -42,738 \text{ кДж}$$

Выразим количество компонентов в K_2 через y , а в K_3 через $1-y$. Далее получим уравнение реакции обмена для любой точки линии $K_2 - K_3$

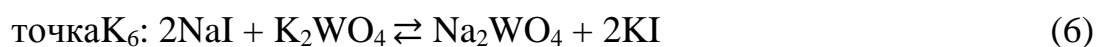
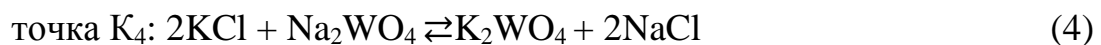


Кристаллизующиеся фазы для составов линии конверсии K_2-K_3 : $NaCl$, твердые растворы $Na_xK_{(1-x)}I$, $Na_xK_{(1-x)}CrO_4$.

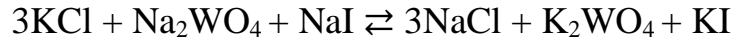
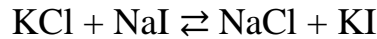
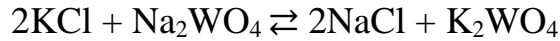
2.4.2. Описание химического взаимодействия в системе

$Na^+, K^+ || Cl^-, I^-, WO_4^{2-}$ конверсионным методом

Описание химического взаимодействия для системы $Na^+, K^+ || Cl^-, I^-, WO_4^{2-}$ представленной на рис. 2.12, посредством конверсионного метода проходило со следующими реакциями обмена:

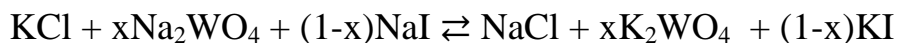


Суммируя реакции (4) и (5) составов K_4 и K_5 получаем обменную реакцию, отвечающую линии конверсии $K_4 - K_2$

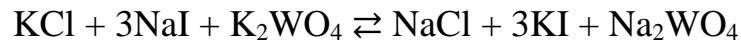
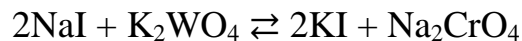
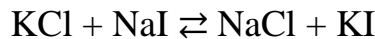


$$\Delta_r H_{298}^0 = 3,127 \text{ кДж}, \Delta_r G_{298}^0 = 7,086 \text{ кДж}$$

Выразим количество компонентов в K_4 через x , а в K_2 через $1-x$. Далее получим уравнение реакции обмена для любой точки линии $K_1 - K_2$

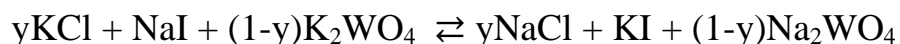


Кристаллизующиеся фазы для составов линии конверсии K_4-K_5 : NaCl , K_2WO_4 , KI . Суммируем реакции следующие (5) и (6), так же получаем обменную реакцию для линии K_2-K_6



$$\Delta_r H_{298}^0 = -70,901 \text{ кДж}, \Delta_r G_{298}^0 = -58,714 \text{ кДж}$$

Выразим количество компонентов в K_5 через y , а в K_6 через $1-y$. Далее получим уравнение реакции обмена для любой точки линии K_2-K_6



Кристаллизующиеся фазы для составов линии конверсии K_2-K_6 : KI , твердые растворы на основе хлоридов и йодидов, вольфраматов натрия и калия.

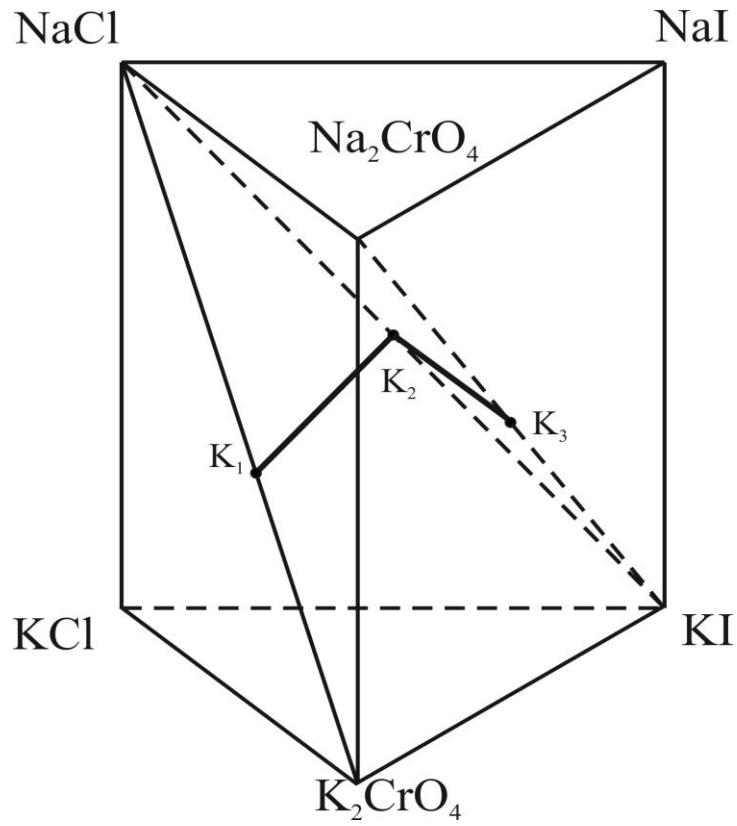


Рисунок 2.11 – Призма составов $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и расположение точек конверсии

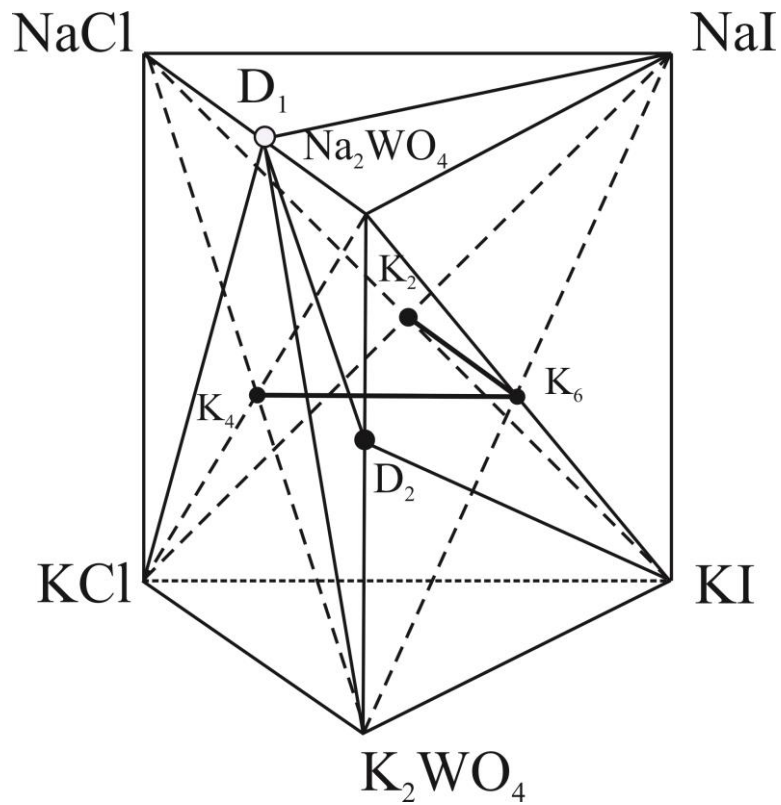


Рисунок 2.12 – Призма составов и точки конверсии системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$

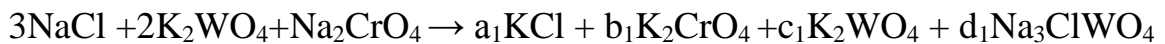
2.4.3. Описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-}

Используя древо фаз (рис. 2.6) опишем химическое взаимодействие методом ионного баланса для различных сочетаний исходных солей и двойных соединений.

Вариант 1. Исходная смесь состоит из следующего соотношения солей:



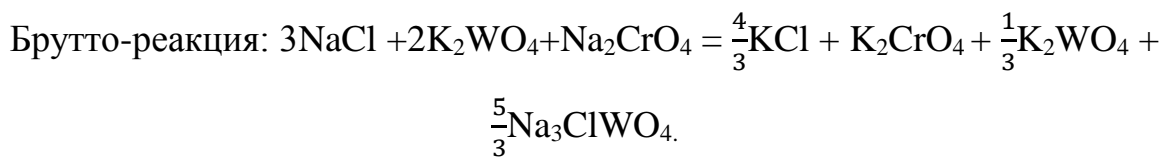
Возьмем симплекс $\text{KCl} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$ для рассмотрения и запишем коэффициенты к нему.



$$\begin{cases} a_1 + 2b_1 + 2c_1 = 4 - \text{K}^+ \\ 3d_1 = 5 - \text{Na}^+ \\ a_1 + d_1 = 3 - \text{Cl}^- \\ c_1 + d_1 = 2 - \text{WO}_4^{2-} \end{cases}$$

$$d_1 = \frac{5}{3}; c_1 = \frac{1}{3}; b_1 = 1; a_1 = \frac{4}{3}$$

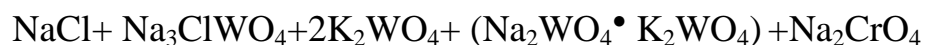
Смесь после расплавления и кристаллизации попадает в стабильный тетраэдр $\text{KCl}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$.



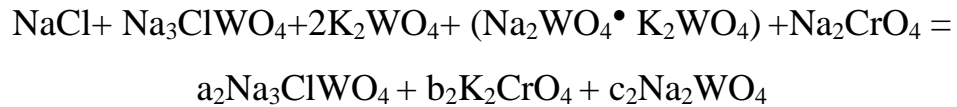
Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 20,864 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{298} = 13,944 \text{ кДж}.$$

Вариант 2. Исходная смесь состоит из следующего соотношения солей:



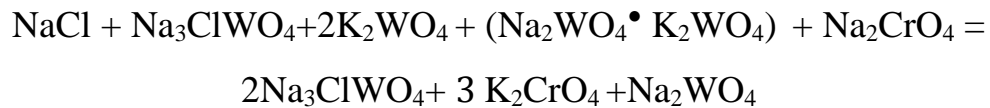
Рассмотрим симплекс $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$ и запишем коэффициенты к нему.



$$\begin{cases} 3a_2 + 2c_2 = 8 - \text{Na}^+ \\ a_2 = 2 - \text{Cl}^- \\ 2b_2 = 6 - \text{K}^+ \end{cases}$$

$$c_2=1; b_2=3; a_2=2$$

Из уравнения видно, что отрицательные коэффициенты отсутствуют. Уравнение в общем виде запишется следующим образом:

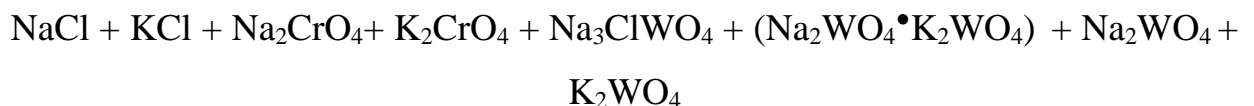


Смесь после расплавления и кристаллизации попадает в симплекс K_2CrO_4 - K_2WO_4 - Na_3ClWO_4 .

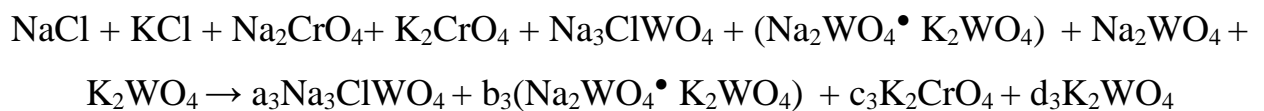
Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 312,543 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{298} = 286,059 \text{ кДж.}$$

Вариант 3. Исходная смесь содержит восемь солей



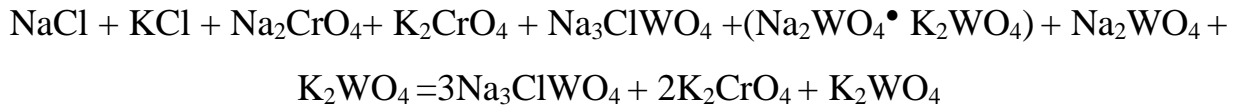
Рассмотрим симплекс Na_3ClWO_4 - $(\text{Na}_2\text{WO}_4 \bullet \text{K}_2\text{WO}_4)$ - K_2CrO_4 - K_2WO_4 и запишем уравнение в общем виде:



$$\begin{cases} 3a_3 + 2b_3 = 9 - \text{Na}^+ \\ 2b_3 + 2c_3 + 2d_3 = 6 - \text{K}^+ \\ c_3 = 2 - \text{CrO}_4^{2-} \\ a_3 = 3 - \text{Cl}^- \end{cases}$$

$$d_3=1; c_3=2; b_3=0; a_3=3$$

Все коэффициенты положительные. Брутто реакция запишется так:



Смесь после расплавления и кристаллизации принадлежит симплексу стабильному треугольнику $\text{Na}_3\text{ClWO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$.

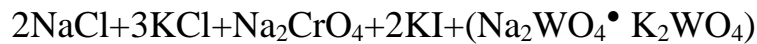
Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 1540,590 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{298} = 1421,190 \text{ кДж}.$$

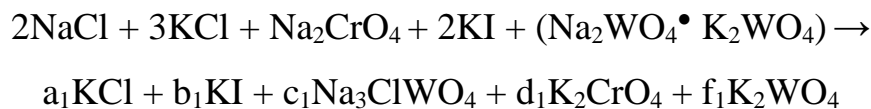
Все реакции возможны при температуре полного расплавления исходных смесей, что подтверждается разбиением системы на симплексы.

2.5. Описание химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Вариант 1. Исходная смесь состоит из следующего соотношения солей:



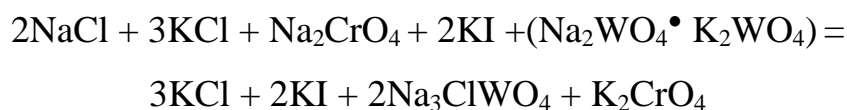
Рассмотрим симплекс $\text{KCl-KI-Na}_3\text{ClWO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ и запишем уравнение в общем виде:



$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 + b_1 + 2d_1 + 2f_1 = 7 - \text{K}^+ \\ 3c_1 = 6 - \text{Na}^+ \\ a_1 + c_1 = 5 - \text{Cl}^- \\ d_1 = 1 - \text{CrO}_4^{2-} \\ c_1 + f_1 = 2 - \text{WO}_4^{2-} \end{array} \right.$$

$$f_1=0; d_1=1; c_1=2; b_1=2; a_1=3$$

Все коэффициенты положительные. Брутто-реакция запишется в виде:

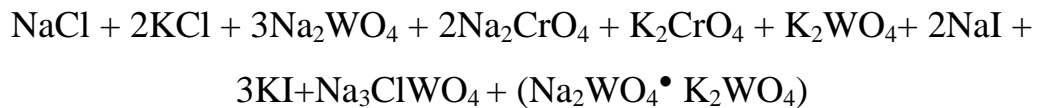


Смесь после расплавления и кристаллизации попадает в стабильный тетраэдр: $\text{KCl-KI-Na}_3\text{ClWO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$.

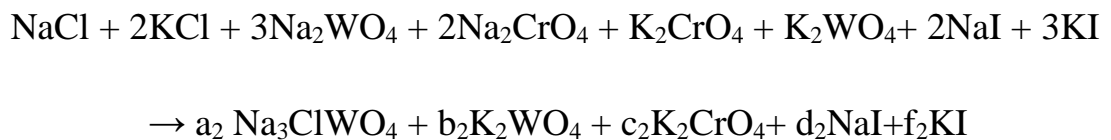
Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -32,217 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{298} = -36,167 \text{ кДж}.$$

Вариант 2. Исходная смесь состоит из следующего соотношения солей:



Рассмотрим симплекс: $\text{KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$ и запишем уравнение реакции в общем виде:



$$\left\{ \begin{array}{l} 3a_2 + d_2 = 13 - \text{Na}^+ \\ 2b_2 + 2c_2 + f_2 = 10 - \text{K}^+ \\ d_2 + f_2 = 5 - \text{I}^- \\ c_2 = 3 - \text{CrO}_4^{2-} \\ a_2 = 4 - \text{Cl}^- \end{array} \right.$$

$$f_2 = 4; d_2 = 1; c_2 = 3; b_2 = 0; a_2 = 4$$

Все коэффициенты положительные. Брутто-реакция запишется в следующем виде: $\text{NaCl} + 3\text{KCl} + 3\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaI} + 3\text{KI} = \\ = 6 \text{Na}_3\text{ClWO}_4 + 3\text{K}_2\text{CrO}_4 + 3\text{KI} + \text{K}_2\text{WO}_4$.

Смесь после расплавления и кристаллизации принадлежит осевому стабильному треугольнику: $\text{KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$.

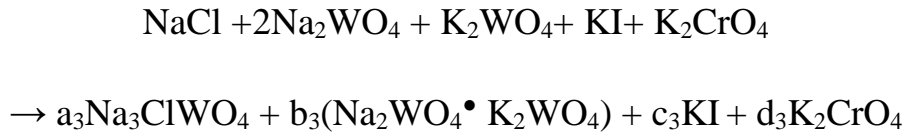
Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 1\,486,593 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{298} = 1\,365,421 \text{ кДж}.$$

Вариант 3. Исходная смесь состоит из следующего соотношения солей:



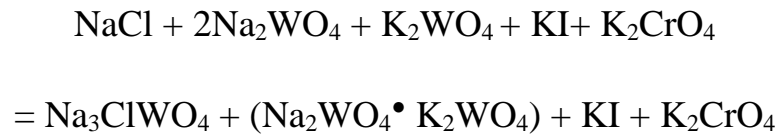
Рассмотрим симплекс: D_1 - D_2 - KI - K_2CrO_4 и запишем уравнение реакции в общем виде:



$$\begin{cases} 3a_3 + 2b_3 = 5 - Na^+ \\ 2b_3 + c_3 + 2d_3 = 5 - K^+ \\ c_3 = 1 - I^- \\ d_3 = 1 - CrO_4^{2-} \end{cases}$$

$$d_3=1; c_3=1; b_3=1; a_3=1$$

Брутто – реакция запишется в следующем виде:

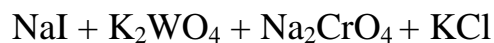


Все коэффициенты положительные, поэтому смесь после расплавления и кристаллизации принадлежит симплексу D_1 - D_2 - KI - K_2CrO_4 .

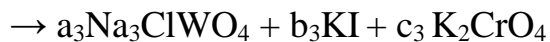
Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 0,000 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{298} = 0,000 \text{ кДж.}$$

Вариант 4. Исходная смесь состоит из следующего соотношения солей:



Рассмотрим симплекс: D_1 - KI - K_2CrO_4 и запишем уравнение реакции в общем виде:



$$\begin{cases} 3a_4 = 3 - Na^+ \\ b_4 + 2c_4 = 3 - K^+ \\ b_4 = 1 - I^- \end{cases}$$

$$\text{Проверка по иону } WO_4^{2-}, a_4=WO_4^{2-} = 1, 1=1; \text{ по иону } CrO_4^{2-}, c_4 = 1 \cdot 1=1; \\ c_4=1; b_4=1; a_4=1$$

Брутто – реакция запишется в следующем виде:



Все коэффициенты положительные, поэтому смесь после расплавления и кристаллизации принадлежит осевому стабильному треугольнику $D_1\text{--KI--K}_2\text{CrO}_4$.

Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -46,747 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{298} = -49,824 \text{ кДж}.$$

Вариант 5. Исходная смесь состоит из следующего соотношения солей:



Рассмотрим симплекс: $D_1\text{--}D_2\text{--K}_2\text{CrO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--KI}$ и запишем уравнение реакции в общем виде:



$$\left\{ \begin{array}{l} 3a_5 + 2b_5 = 10 - Na^+ \\ 2b_5 + 2c_5 + 2d_5 + f_5 = 14 - K^+ \\ f_5 = 2 - I^- \\ d_5 = 2 - CrO_4^{2-} \\ a_5 = 2 - Cl^- \end{array} \right.$$

$$f_5 = 2; d_5 = 2; c_5 = 2; b_5 = 2; a_5 = 2$$

Все коэффициенты положительные, поэтому смесь после расплавления и кристаллизации принадлежит симплексу $D_1\text{--}D_2\text{--K}_2\text{CrO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--KI}$.

Брутто – реакция запишется в следующем виде:



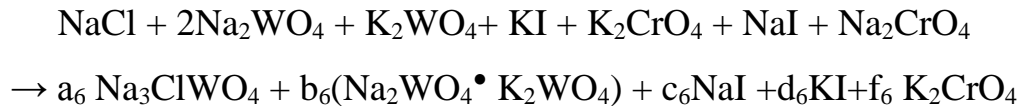
Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 0,000 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{298} = 0,000 \text{ кДж}.$$

Вариант б. Исходная смесь состоит из следующего соотношения солей:



Рассмотрим симплекс: D_1 – D_2 – NaI – KI – K_2CrO_4 и запишем уравнение реакции в общем виде:

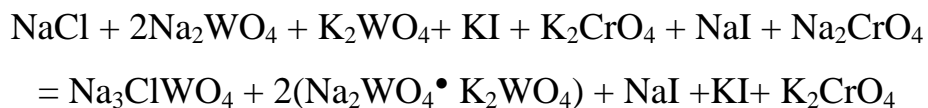


$$\left\{ \begin{array}{l} 3a_6 + 2b_6 = 8 - \text{Na}^+ \\ 2b_6 + d_6 + 2f_6 = 5 - \text{K}^+ \\ c_6 + d_6 = 2 - \text{I}^- \\ 2f_6 = 2 - \text{CrO}_4^{2-} \\ a_6 = 1 - \text{Cl}^- \end{array} \right.$$

$$f_6 = 1; d_6 = 1; c_6 = 1; b_6 = 2; a_6 = 1.$$

Все коэффициенты положительные, поэтому смесь после расплавления и кристаллизации принадлежит симплексу D_1 – D_2 – NaI – KI – K_2CrO_4 .

Брутто – реакция запишется в следующем виде:



Энтальпия и энергия Гиббса брутто-реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -1784,893 \text{ кДж}; \Delta_r G^\circ_{298} = -1658,152 \text{ кДж}.$$

Реакции 2, 3, 5 возможны при температуре плавления исходных смесей, что подтверждается разбиением на симплексы.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Инструментарий, методы исследования, реактивы

Экспериментальная работа, связанная с поиском информации о фазовых равновесиях в МКС из солей натрия, калия невозможна без современных инструментальных методов. Основополагающим методом исследования служил дифференциально термический анализ (ДТА). В качестве контрольного и идентификационного метода выступал рентгенофазовый анализ (РФА), а потеря массы фиксировалась с помощью методов термогравиметрии (ТГ).

3.1.1. Дифференциальный термический анализ

Кривые нагревания и охлаждения образцов снимали на установке ДТА с верхним подводом термопар. Схема установки ДТА представлена на рис. 3.1.

Работа осуществлялась в печи шахтного типа (2). Сама печь состоит из алундового стакана, вдоль стенок, которого обмотана вольфрамовая спираль нагрева (3). Спираль в свою очередь соединена с автотрансформатором типа ЛАТР от чего происходит нагрев стенок стакана (1). Внутри печи устанавливается кварцевый стакан, между стаканом и стенками печи засыпается герметичный и нейтральный материал.

В печь помещаются два платиновых тигля: первый с исследуемой навеской (4), второй – с индифферентным веществом (5). В каждый тигель сверху опускаются термопары (6) (спай комбинированный платина-платинородиевый по ГОСТ 10821-64), концы термопар опускают в сосуд Дьюара (7). В момент эксперимента в сосуде Дьюара присутствует тающий лед. Сигнал от термопар поступает в виде аналогового сигнала на АЦП (8), где преобразовывается в цифровой сигнал и далее следует на компьютер (9). На компьютере с помощью специальной программы фиксируются данные в виде температурных и дифференциальных кривых [141-143].

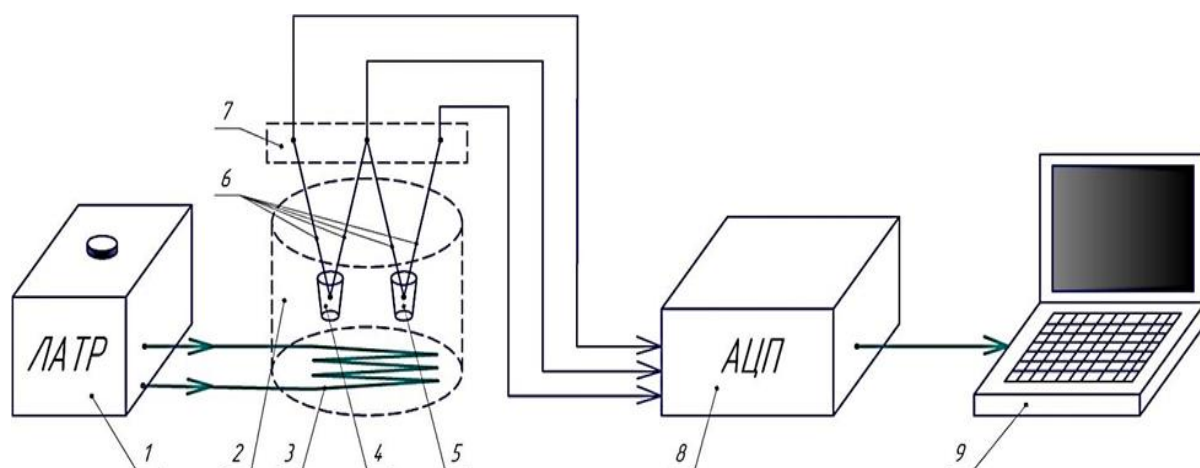


Рисунок 3.1 – Принципиальная схема установки ДТА с верхним подводом термопар и с выводом данных на компьютер: 1 – лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), 2 – сложноорганизованный корпус печи шахтного типа, 3 – спираль нагрева, 4 – тигель с образцом, 5 – тигель с эталоном, 6 – комбинированная термопара; 7 – сосуд Дьюара с тающим льдом, 8 – аналого-цифровой преобразователь (АЦП) – интерфейс ДТА, 9 – компьютер с установленной программой DSC Tool 2.0

Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляет 10-15 град/мин. Веществом сравнения служит свежепрокаленный оксид алюминия квалификации "чда". Градуировку термопар проводят на основе характеристик (температуры плавления, температуры фазовых переходов или полиморфных превращений веществ) безводных неорганических солей (табл. 3.1) [101, 127-131]. Точность измерения температуры составляет $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$, при точности взвешивания навесок $\pm 0,0001$ г на аналитических весах Shimadzu AUX 220. Электронные весы Shimadzu AUX 220 имеют встроенную функцию автоматической внутренней калибровки. Время стабилизации 3 секунды [144].

Изображение диаграмм состояния и их разрезов проводили в графических редакторах [91-95], а расчеты осуществляли в электронных таблицах свободного пакета Apache OpenOffice. Составы всех смесей, представленные в работе, выражены в мол. и экв. %, температура - $^{\circ}\text{C}$.

Таблица 3.1 – Вещества для калибровки установки ДТА [100, 127-131]

№	Вещество	Фазовый переход	Температура, °С
1	LiNO ₃	плавление	253
2	NaNO ₃	плавление	306.5
3	KNO ₃	плавление	334.5
4	K ₂ Cr ₂ O ₇	плавление	397
5	CsCl	полиморфное превращение	470
6	PbCl ₂	плавление	494
7	K ₂ SO ₄	полиморфное превращение	584
8	LiCl	плавление	610
9	CsCl	плавление	645
10	RbCl	плавление	723
11	KCl	плавление	771
12	NaCl	плавление	801
13	Na ₂ SO ₄	плавление	884
14	BaCl ₂	плавление	961
15	NaF	плавление	996
16	K ₂ SO ₄	плавление	1069

3.1.2. Рентгенофазовый анализ

РФА [105, 146] осуществлен на дифрактометре ARL X'TRA. Дифрактометры рентгеновские ARL X'TRA предназначены для определения интенсивности и углов дифракции рентгеновского излучения, дифрагированного на кристаллическом объекте при решении задач рентгенодифракционного и рентгеноструктурного анализа материалов [147].

Использовали излучение $\text{CuK}\alpha$, монохроматизация осуществляли с использованием β -никелевого фильтра ($I=15 \text{ mA}$, $U=30 \text{ kV}$). Дифрактограммы получали при следующих настройках: скорость регистрации 1 град/мин, пределы измерения – $2 \cdot 10^3$ имп/сек, постоянная времени – 2. Пробы готовили ниже температур конечного затвердевания расплавов на $10\text{--}20^\circ\text{C}$ в течение 4 часов, помещали их в платиновые тигли, закаляли на льду, перетирали в агатовой ступке и помещали в стеклянные бюксы.

Дифрактометры оснащены автономным ПО, которое управляет работой прибора и отображает, обрабатывает и хранит полученные данные [147].

Идентификацию максимумов проводили по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям J/J_0 (%) рефлексов с использованием картотеки ASTM и программы XRAYAN™ 1.80. Пределы допускаемой абсолютной погрешности при измерении углов положений дифракционных минимумов $\pm 0,015$ градус [147].

Съемка рентгенограмм проведена в лаборатории рентгеновской дифрактометрии, электронной и зондовой микроскопии СамГТУ [147-149].

3.1.3. Энтальпии фазовых превращений

Для ряда эвтектических составов, выявленных в процессе исследования, методом количественного ДТА определяли удельную энтальпию плавления [99, 145]. Снимали по пять кривых нагревания (охлаждения) сплавов эвтектических составов со скоростью 15 К/мин и наиболее близкого по температуре эталонного вещества (табл. 3.1). Площади пиков дифференциальных кривых ДТА ограничивали в соответствии с рекомендациями международного комитета по стандартизации в термическом анализе [145]. Расчёт удельной энтальпии плавления проводился по формуле (1):

$$\Delta_m H_E = \Delta_m H_{ЭТ} \cdot \frac{S_E}{S_{ЭТ}} \cdot \frac{T_E}{T_{ЭТ}} \text{ кДж/кг}, \quad (3.1)$$

где: $\Delta_m H_{ЭТ}$ – удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, сравнимого с температурой фазового перехода эвтектики, кДж/кг; S_E , $S_{ЭТ}$ – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающие фазовому переходу эвтектики (минимума) и эталонного вещества соответственно; T_E , $T_{ЭТ}$ – температуры фазовых переходов эвтектики (минимума) и эталонного вещества соответственно, К.

$$\Delta_m H_E = \Delta_m H_{ЭТ} \cdot K \cdot \frac{S_E}{S_{ЭТ}} \text{ кДж/кг}, \quad (3.2)$$

где: $\Delta_m H_{ЭТ}$ – удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, сравнимого с температурой фазового перехода эвтектики (минимума), кДж/кг; $K=1+0.00052 \cdot \Delta T$, $\Delta T=T_{(образца)}-T_{(эталона)}$; S_E , $S_{ЭТ}$ – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающие фазовому переходу эвтектики (минимума) и эталонного вещества соответственно; $T_{(образца)}$, $T_{(эталона)}$ – температуры фазовых переходов эвтектики (минимума) и эталонного вещества соответственно, К.

$$\Delta_m H_E = T_{(образца)} \cdot 25,1 \pm 4 \text{ кДж/моль} \quad (3.3)$$

где: $T_{(образца)}$ – температуры фазовых переходов эвтектики (минимума) и эталонного вещества соответственно, К.

3.2. Исходные вещества для эксперимента

Для проведения экспериментальных исследований использовались различные химические реактивы (табл. 3.2). Важным требованием, предъявляемым к химическим реактивам, является их чистота, которая регламентируется в ТУ и ГОСТ.

Все исходные вещества были предварительно высушены и/или прокалены в сушильном шкафу, гигроскопичные соли были переплавлены в

печи, затем помещались в сухие бюксы и хранились в эксикаторах с осушителем.

Таблица 3.2 – Квалификации используемых для исследований реактивов

Исходный реактив (наименование)	Квалификация реактива	ГОСТ или ТУ
NaCl	чда	ГОСТ 4463-76
KCl	хч	ГОСТ 20848-75
NaI	хч	ГОСТ 8422-76
KI	хч	ГОСТ 4232-77
Na ₂ CrO ₄	чда	ТУ 6-09-91-84
K ₂ CrO ₄	хч	ГОСТ 4459-75
Na ₂ WO ₄	чда	ГОСТ 18289-78
K ₂ WO ₄	чда	ТУ 6-09-01-322-76

3.3. Трехкомпонентные системы

3.3.1 Трехкомпонентная система NaI-Na₂CrO₄-Na₂WO₄

Система NaI-Na₂CrO₄-Na₂WO₄ изучена методом ДТА [134, 137, 138]. Элементами ограничения трехкомпонентной системы являются три двухкомпонентные системы NaI-Na₂WO₄ [98,135], NaI-Na₂CrO₄ [134, 135] и Na₂WO₄-Na₂CrO₄ [136]. Для экспериментального исследования трехкомпонентной системы NaI-Na₂CrO₄-Na₂WO₄ выбран политермический разрез А[70% NaI+ 30% Na₂CrO₄] В[70% NaI + 30% Na₂WO₄] (рис. 3.2). Т-х-диаграмма разреза А-В подтвердила наличие непрерывных рядов твердых растворов в трехкомпонентной системе. Характер ветвей вторичной кристаллизации показал минимальную температуру плавления твердых растворов смеси, отвечающей точке М₂ 499°(рис. 3.3).

Изучением разреза, выходящего из вершины NaI и проходящего через направление на минимум M_2 (рис. 3.4), определено содержание компонентов в минимуме твердых растворов: NaI-53.0%, Na_2CrO_4 -19.0%, Na_2WO_4 -28.0% [127].

Фазовые реакции, протекающие в системе приведены в табл. 3.3.

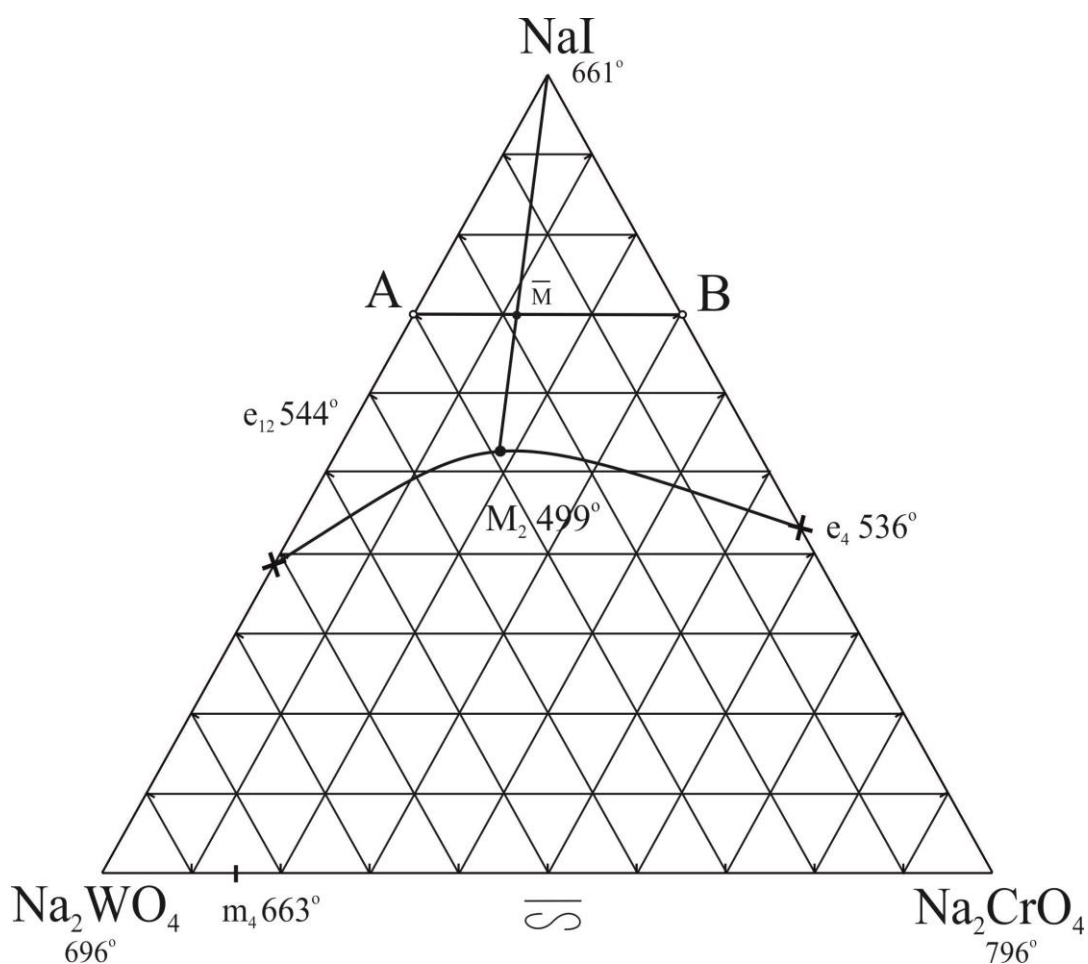


Рисунок 3.2 – Проекция фазового комплекса системы

$\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ на треугольник составов

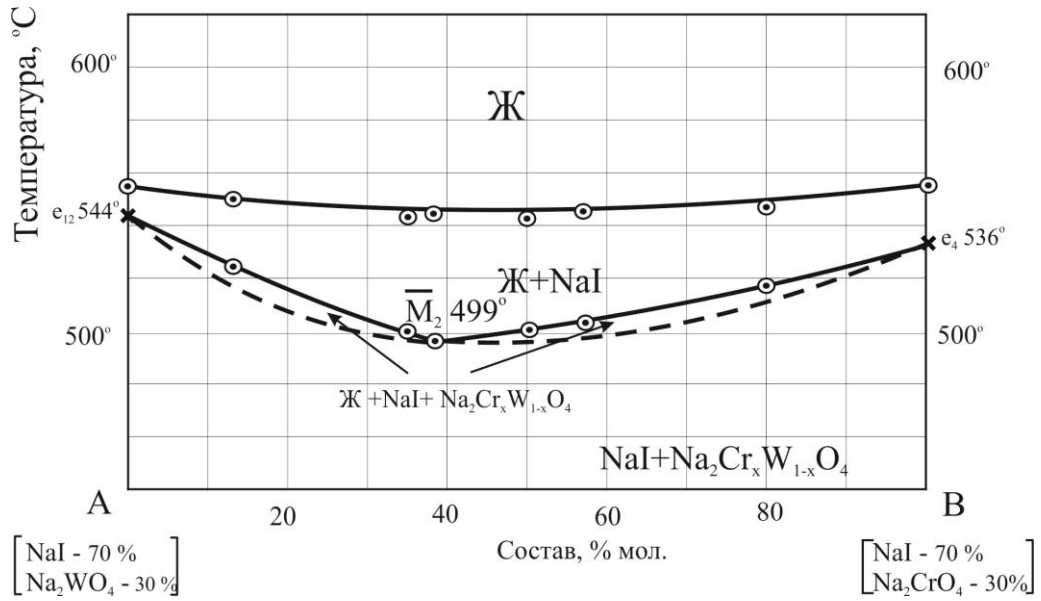


Рисунок 3.3 – T - x -диаграмма разреза АВ трехкомпонентной системы NaI-
Na₂CrO₄-Na₂WO₄

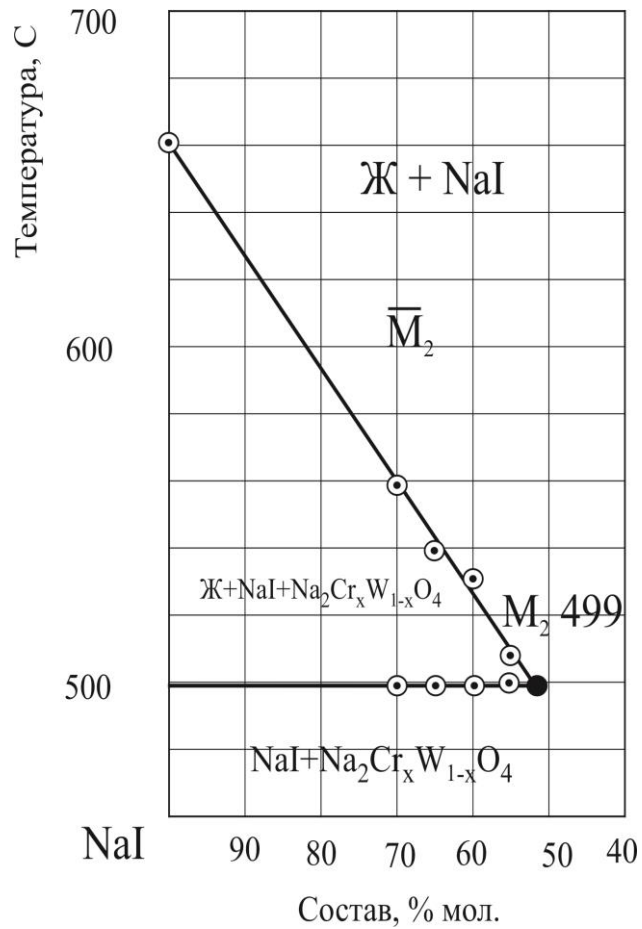


Рисунок 3.4 – T - x -диаграмма разреза NaI- M_2 трехкомпонентной системы NaI-
Na₂CrO₄-Na₂WO₄

Таблица 3.3 – Фазовые реакции, протекающие в системе $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
$\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$	моновариантная линия: $e_{12} - e_4$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI} + \text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
	точка M_2	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI} + \text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$

Удельная энтальпия плавления сплава минимума твердых растворов в системе $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ определена методом сравнения с энтальпией плавления эталонного вещества PbCl_2 (табл. 3.1) и составила 201 ± 7 кДж/кг. Молярная энтальпия плавления равна $19,00 \pm 0,65$ кДж/моль.

3.3.2 Трехкомпонентная система $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$

Элементами ограничения трехкомпонентной системы являются три двухкомпонентные системы $\text{KCl-K}_2\text{WO}_4$ [133], $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4$ [134,135] и $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$ [135]. Для экспериментального исследования выбран политермический разрез $\text{C}[60\% \text{ KCl} + 40\% \text{ K}_2\text{CrO}_4]$ $\text{D}[60\% \text{ KCl} + 40\% \text{ K}_2\text{WO}_4]$ (рис. 3.5). T - x -диаграмма разреза C-D подтвердила наличие НРТР без экстремумов (рис. 3.6) [127]. Фазовые реакции, протекающие в системе представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – Фазовые реакции, протекающие в системе $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
$\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$	моновариантная линия $e_{11} - e_2$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{K}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$

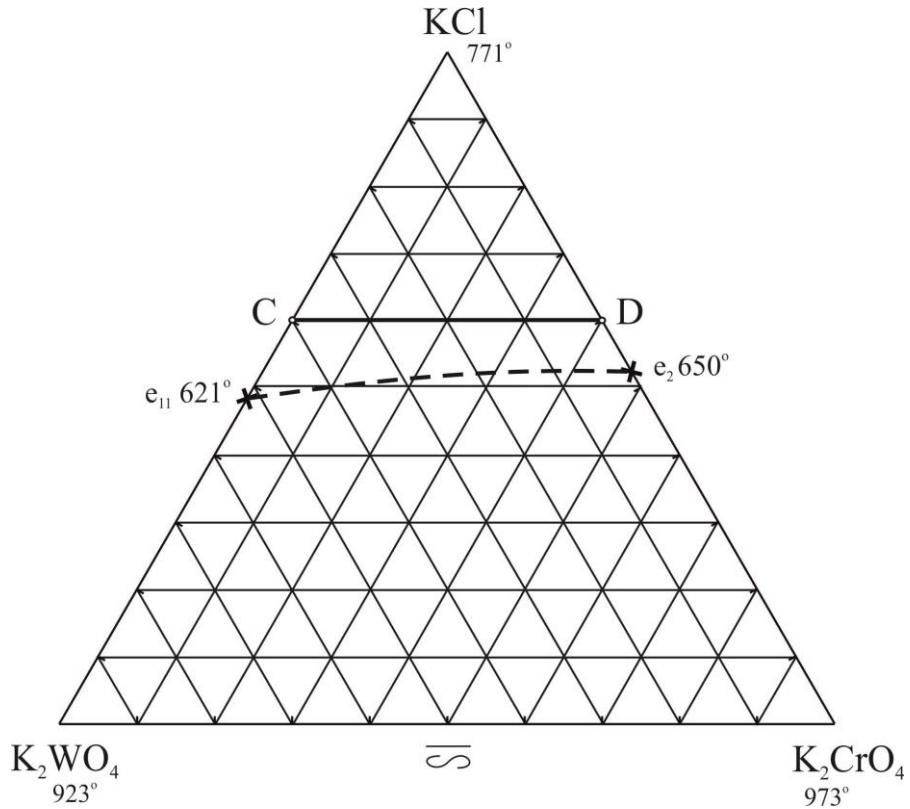


Рисунок 3.5 – Проекция фазового комплекса системы KCl-K₂CrO₄-K₂WO₄ на треугольник составов и расположение политермического разреза CD

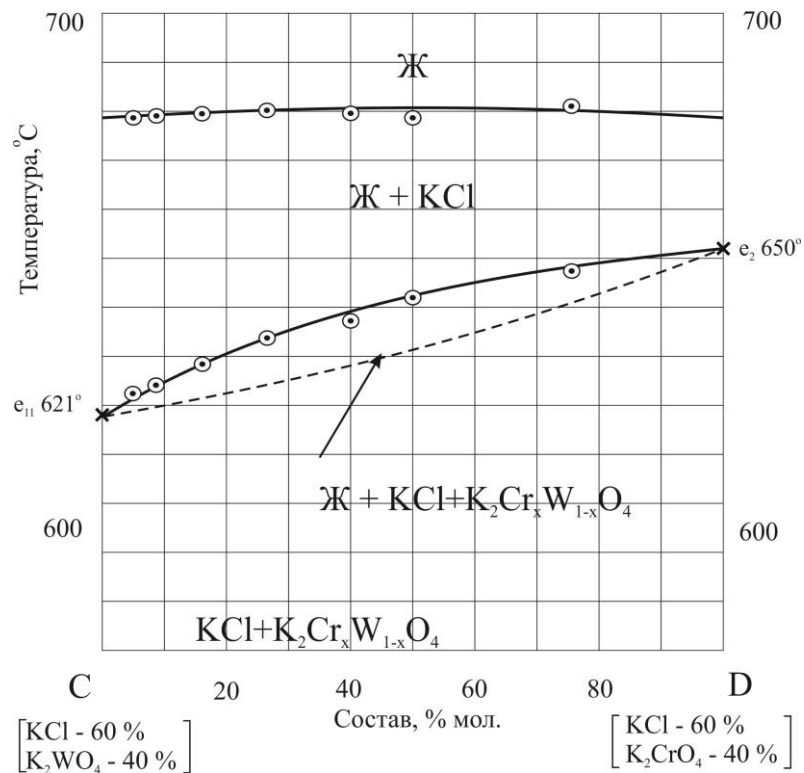


Рисунок 3.6 – T-x-диаграмма разреза CD трехкомпонентной системы KCl-K₂CrO₄-K₂WO₄

3.3.3 Трехкомпонентная система NaCl-NaI-Na₂CrO₄

Элементами ограничения троюкомпонентной системы являются три двухкомпонентные системы NaCl-NaI [98], NaI-Na₂CrO₄ [134,135], NaCl-Na₂CrO₄ [132] эвтектического типа. Для экспериментального исследования выбран политермический разрез I[50% NaCl + 50% Na₂CrO₄]G[50% NaCl + 50%NaI] в поле кристаллизации NaCl (рис. 3.7). Экспериментальное исследование разреза IG (рис. 3.8) позволило определить направление на трехкомпонентную эвтектическую точку \bar{E}_{13} и ее температуру плавления 481°C. Изучением разреза, выходящего из вершины NaCl и проходящего через точку \bar{E}_{13} , определены характеристики трехкомпонентной эвтектики (рис. 3.9): E_{13} 481 °C при содержании компонентов 16.0% NaCl, 32.0% NaI, 52.0% Na₂CrO₄ [128] . Термоэффекты на кривой охлаждения при температуре 423±5°C соответствуют полиморфному переходу α/β -Na₂CrO₄.

Удельная энтальпия плавления сплава эвтектического состава в системе NaCl-NaI-Na₂CrO₄ определена методом сравнения с энтальпией плавления эталонного вещества PbCl₂ (табл. 3.1) и составила 144±5 кДж/кг. Молярная энтальпия плавления равна 14±4 кДж/моль.

Для подтверждения состава кристаллизующихся фаз был проведен РФА эвтектической смеси (рис. 3.10). Фазовые реакции, протекающие в системе NaCl-NaI-Na₂CrO₄ представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Фазовые реакции, протекающие в системе NaCl-NaI-Na₂CrO₄

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
NaCl-NaI-Na ₂ CrO ₄	точка E ₁	$J \rightleftharpoons NaCl + NaI + \beta_1 - Na_2CrO_4$
	моновариантные линии: e ₄ - E ₁₃	$J \rightleftharpoons \beta_1 - Na_2CrO_4 + NaI$
	e ₅ - E ₁₃	$J \rightleftharpoons \beta_1 - Na_2CrO_4 + NaCl$
	e ₆ - E ₁₃	$J \rightleftharpoons NaCl + NaI$

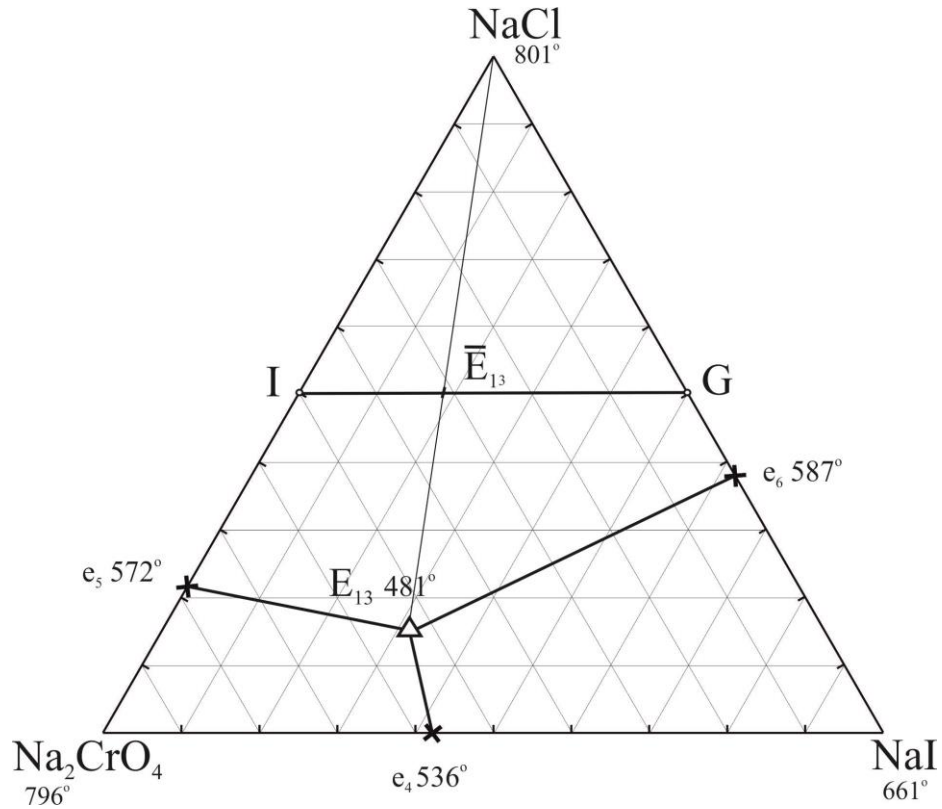


Рисунок 3.7 – Проекция фазового комплекса системы $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$ на треугольник составов и расположение политермического разреза IG

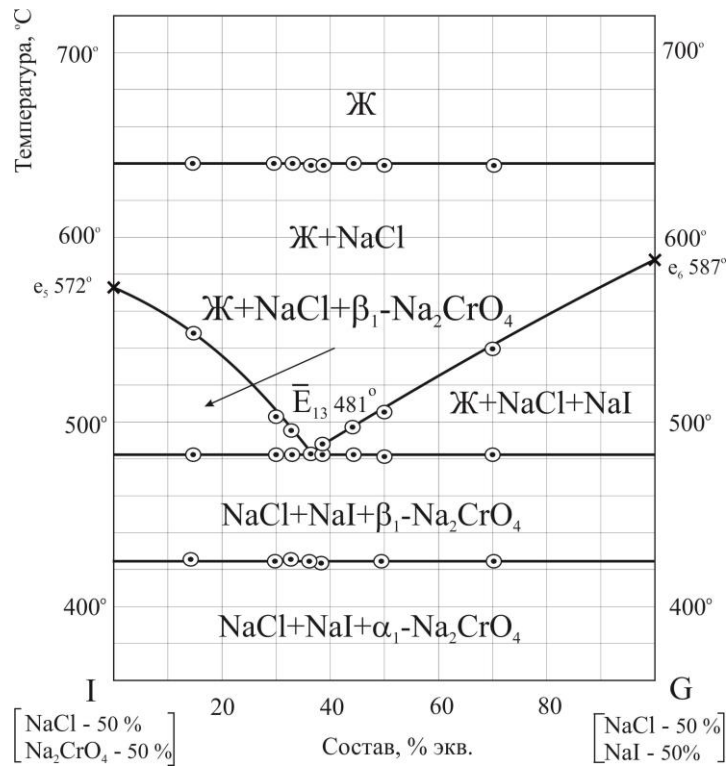


Рисунок 3.8 – T - x -диаграмма разреза IG трехкомпонентной системы $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$

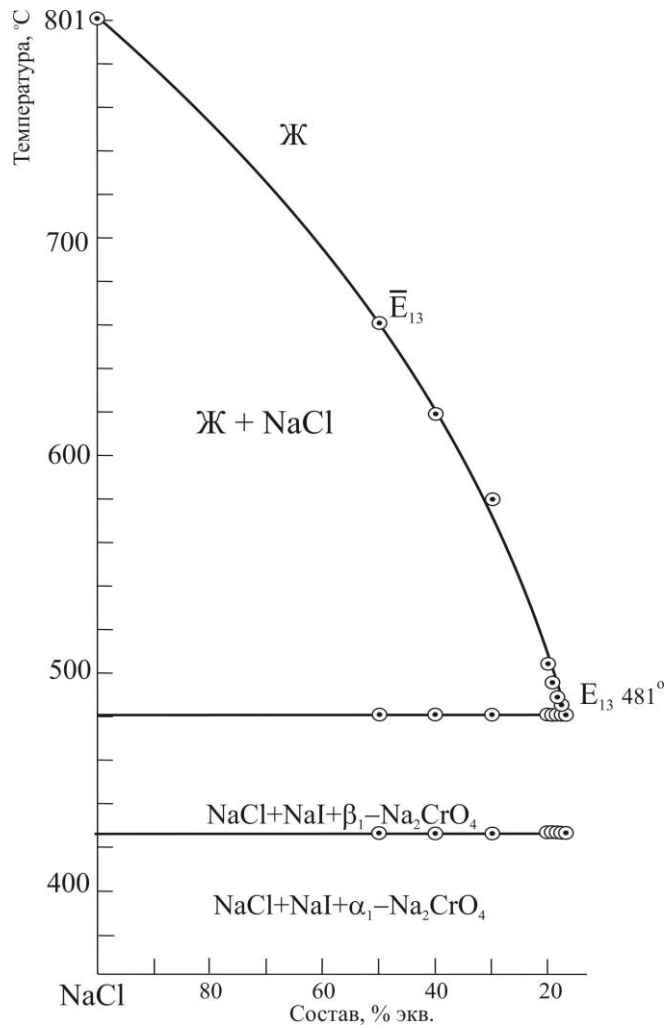


Рисунок 3.9 – T - x -диаграмма разреза $\text{NaCl} \rightarrow \bar{E}_{13} \rightarrow E_{13}$ трехкомпонентной системы $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$

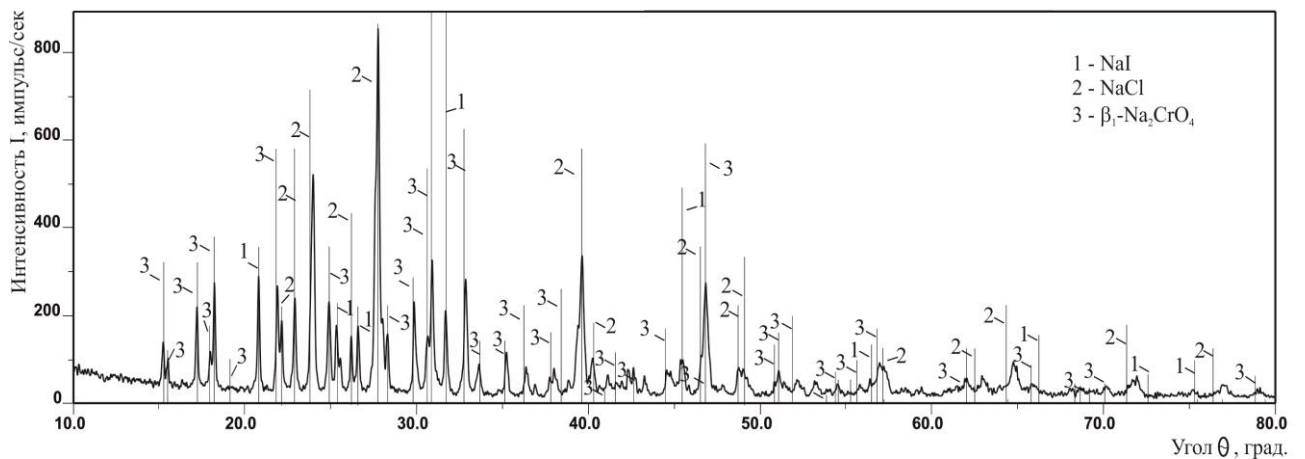


Рисунок 3.10 – Дифрактограмма образца эвтектического состава

$\text{NaCl-16.0\%, NaI-32.0\%, Na}_2\text{CrO}_4\text{-52.0\%}$

3.3.4 Трехкомпонентная система NaCl-Na₂CrO₄-Na₂WO₄

Элементами ограничения трехкомпонентной системы NaCl-Na₂CrO₄-Na₂WO₄ являются двухкомпонентная эвтектическая система NaCl-Na₂CrO₄ [133], двухкомпонентная система с НРТР без экстремумов Na₂CrO₄-Na₂WO₄ [135] и система NaCl-Na₂WO₄, в которой присутствует двухкомпонентное соединение NaCl·Na₂WO₄ (D₁) конгруэнтного плавления [134, 135].

Для экспериментального исследования трехкомпонентной системы NaCl-Na₂CrO₄-Na₂WO₄ выбран политермический разрез H[60% NaCl+ 40% Na₂WO₄] N[60% NaCl + 40% Na₂CrO₄], проходящий через два поля кристаллизации компонентов: хлорида натрия и соединения Na₃ClWO₄ (D₁) (рис. 3.11). На *T-x*-диаграмме разреза HN (рис. 3.12) зафиксированы термоэффекты при постоянной температуре 563°C, что указывает на образование в системе точки невариантного равновесия – выклинивания. Изучение дополнительного разреза в поле хромата натрия доказало, что трехкомпонентные эвтектические точки в системе не образуются. Из *T-x*-диаграммы HN установлено соотношение двух компонентов – хромата и вольфрамата натрия в точке выклинивания \bar{R}_1 563°C и определена точка *l* пересечения разреза HN с линией моновариантного равновесия, отвечающей совместной кристаллизации хлорида натрия и соединения Na₃ClWO₄ (D₁). Изучением политермического разреза, выходящего из вершины NaCl и проходящего через направление \bar{R}_1 , определено содержание третьего компонента хлорида натрия в точке выклинивания R₁ 563°C (рис. 3.13). Состав данного сплава: 43% NaCl, 41% Na₂CrO₄, 16% Na₂WO₄ в мол.% [127]. Фазовые реакции, протекающие в трехкомпонентной системе, представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6 – Фазовые реакции, протекающие в трехкомпонентной системе
 $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
$\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$	точка R_1	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{D}_1 + \text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
	Моновариантные линии: $e_9 - R_1$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{D}_1 + \text{NaCl}$
	$e_8 - R_1$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{D}_1 + \text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
	$e_5 - R_1$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$

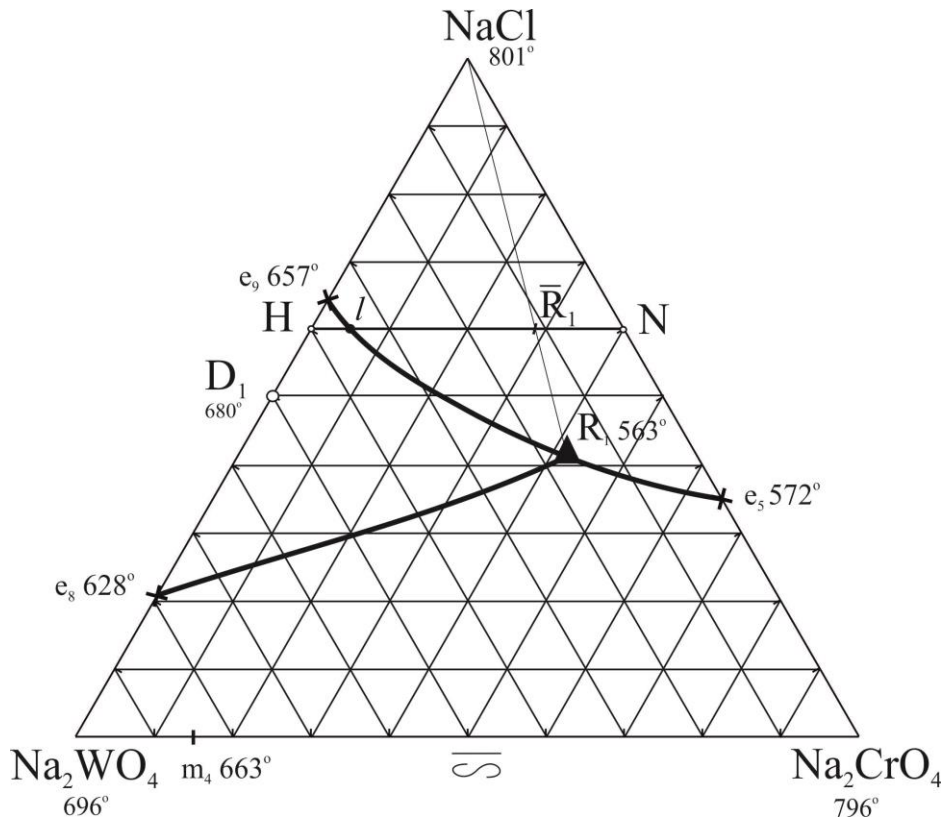


Рисунок 3.11 – Проекция фазового комплекса системы $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ на треугольник составов и расположение политермического разреза HN

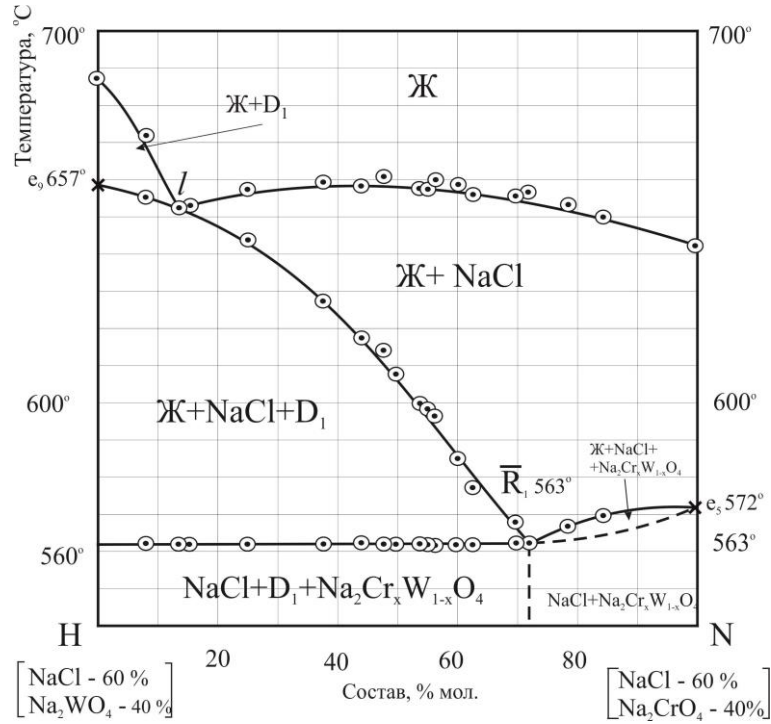


Рисунок 3.12 – T - x -диаграмма разреза HN трехкомпонентной системы NaCl-
Na₂CrO₄-Na₂WO₄

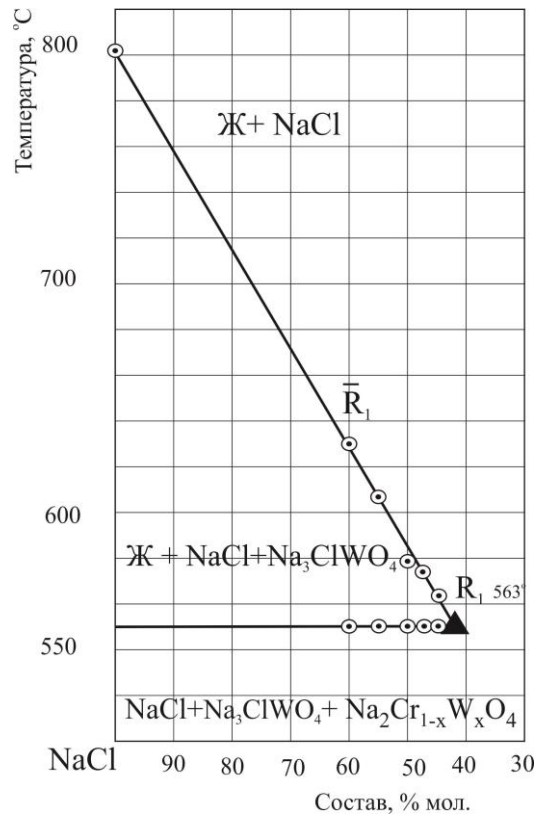


Рисунок 3.13 – T - x -диаграмма разреза NaCl – R_1 трехкомпонентной системы
NaCl-Na₂CrO₄-Na₂WO₄

3.3.5 Трехкомпонентная система KCl-KI-K₂CrO₄

Элементами ограничения тройной системы являются три двухкомпонентные системы KCl-KI [98], KI-K₂CrO₄ [134, 135], KCl-K₂CrO₄ [132] эвтектического типа. Для экспериментального исследования выбран политермический разрез O[60% KCl + 40% K₂CrO₄] S[60% KCl + 40% KI] в поле кристаллизации KCl (рис. 3.14). Экспериментальное исследование разреза OS (рис. 3.15) позволило определить направление на трехкомпонентную эвтектическую точку \bar{E}_{16} и ее температуру плавления 552 °С. Изучением разреза, выходящего из вершины KCl и проходящего через точку \bar{E}_{16} , определены характеристики трехкомпонентной эвтектики (рис. 3.16): $E_{16} t_{пл} = 552^{\circ}\text{C}$ при содержании компонентов KCl-37.0%, KI-39.5%, K₂CrO₄-23.5% [128]. Термоэффекты на кривых охлаждения соответствуют полиморфному переходу α/β -K₂CrO₄.

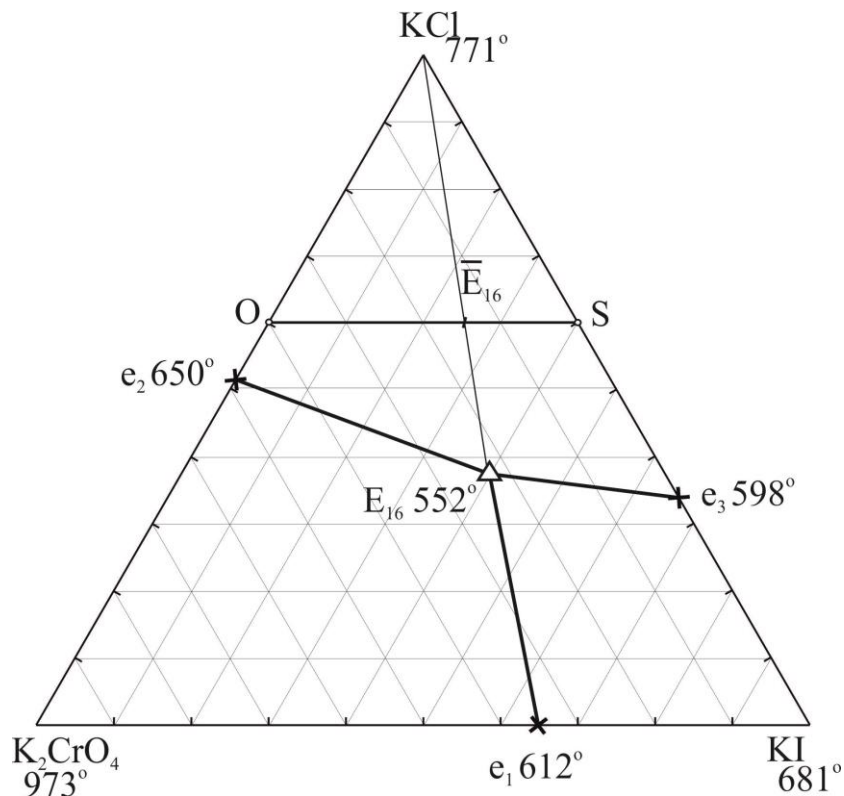


Рисунок 3.14 – Проекция фазового комплекса системы KCl-KI-K₂CrO₄ на треугольник составов и расположение политермического разреза OS

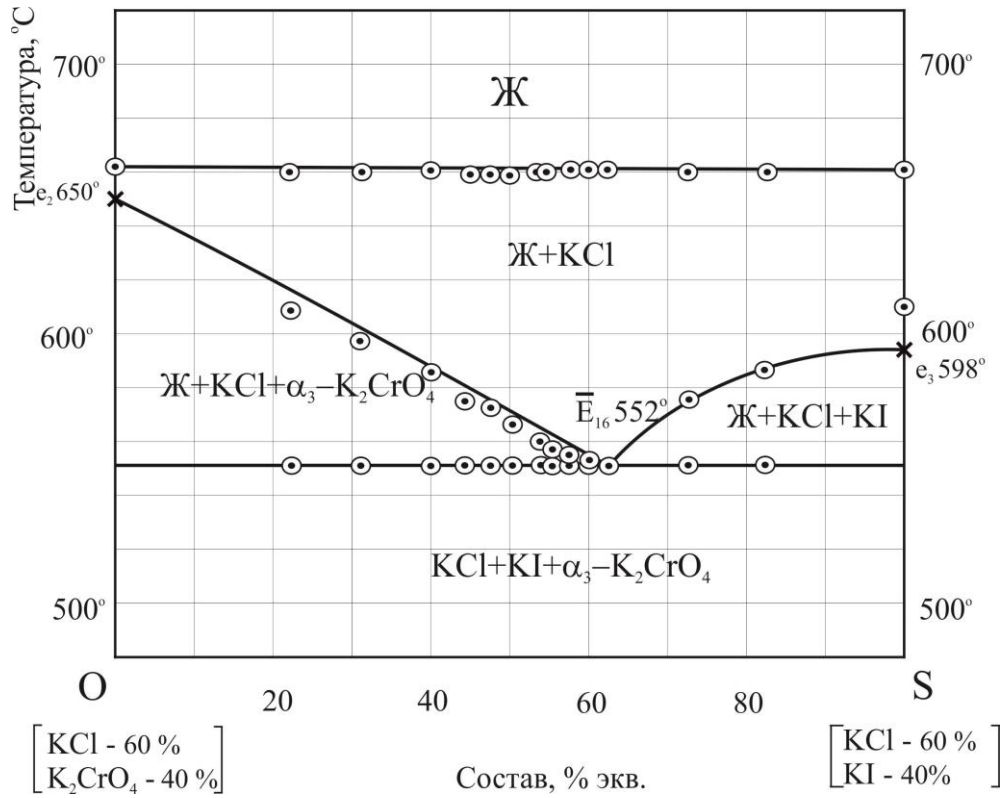


Рисунок 3.15 – T - x -диаграмма разреза OS трехкомпонентной системы KCl-KI-K₂CrO₄

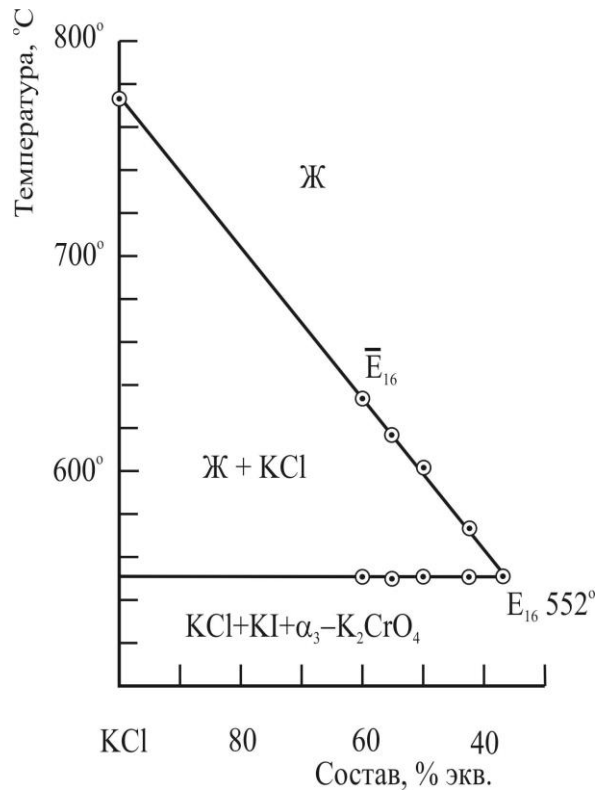


Рисунок 3.16 – T - x -диаграмма разреза KCl → \bar{E}_{16} → E_{16} системы KCl-KI-K₂CrO₄

Для подтверждения состава кристаллизующихся фаз был проведен РФА эвтектической смеси (рис. 3.17). Фазовые реакции, протекающие в трехкомпонентной системе, представлены в табл. 3.7.

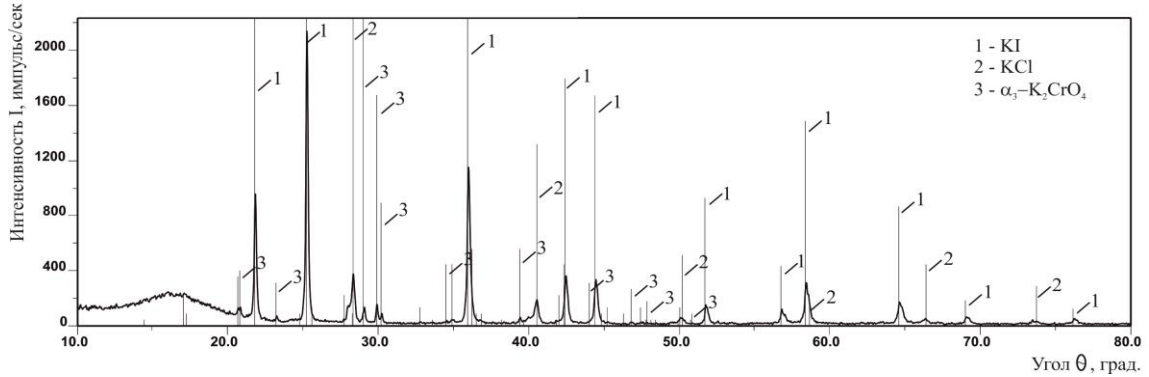


Рисунок 3.17 – Дифрактограмма образца эвтектического состава KCl-37.0%, KI-39.5%, K₂CrO₄-23.5%

Таблица 3.7 – Фазовые реакции в трехкомпонентной системе KCl-KI-K₂CrO₄

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
KCl-KI-K ₂ CrO ₄	точка E ₂	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{KI} + \alpha_3\text{-K}_2\text{CrO}_4$
	моновариантные линии: e ₂ – E ₁₆	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha_3\text{-K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl}$
	e ₃ – E ₁₆	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{KI}$
	e ₁ – E ₁₆	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha_3\text{-K}_2\text{CrO}_4 + \text{KI}$

3.4. Четырехкомпонентные взаимные системы

3.4.1 Четырехкомпонентная взаимная система Na⁺,K⁺||Cl⁻,I⁻,CrO₄²⁻

Чертеж–развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы Na⁺,K⁺||Cl⁻,I⁻,CrO₄²⁻ представлен на рис. 3.18. Треугольная призма данной системы включает в себя подсистемы: девять двухкомпонентных, две трехкомпонентных и три трехкомпонентных взаимных системы. Из литературных источников взяты данные по системам Na⁺,K⁺||I⁻,CrO₄²⁻ [134, 135], Na⁺,K⁺||Cl⁻,CrO₄²⁻ [137], Na⁺,K⁺||Cl⁻,I⁻ [138,150]. Системы NaCl-NaI-Na₂CrO₄ и KCl-KI-K₂CrO₄ – исследованы экспериментально в данной работе. В них определены составы и температуры плавления точек невариантных равновесий [150,151].

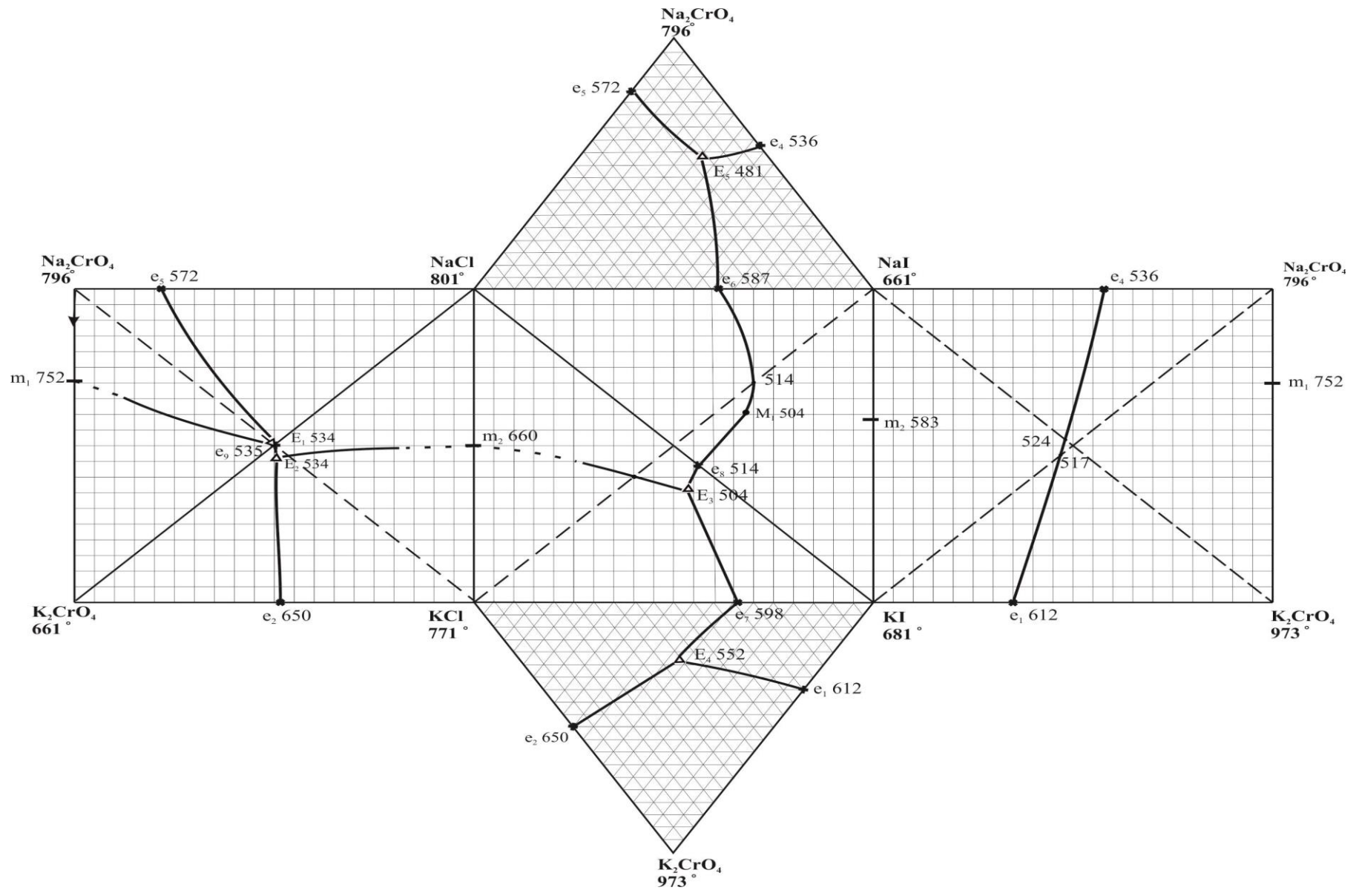


Рисунок 3.18 – Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

3.4.1.1 Стабильный треугольник NaCl-KI-K₂CrO₄

Экспериментально исследован стабильный треугольник NaCl-KI-K₂CrO₄ (рис. 3.19). Ограничивающие двухкомпонентные системы являются эвтектическими KI-K₂CrO₄ [134, 135, 150], NaCl-K₂CrO₄ [138], NaCl-KI [138, 139]. Для исследования выбран политермический разрез W[70% KI + 30% K₂CrO₄] V[70% KI + 30% NaCl], *T*-*x*-диаграмма которого представлена на рис. 3.20. Из разреза было определено соотношение хромата калия и хлорида натрия в трехкомпонентной эвтектической точке. Изучением разреза KI → \bar{E}_{18} → E₁₈ (рис. 3.21) найдены состав и температура плавления тройной эвтектики: E₁₈ 455°C, NaCl-42.5 %, K₂CrO₄-26.5 %, KI-31.0 % [153]. Термоэффекты на кривой охлаждения соответствуют полиморфному переходу α/β -K₂CrO₄. Фазовые равновесия для системы NaCl-KI-K₂CrO₄ представлены в табл. 3.8.

Для подтверждения состава кристаллизующихся фаз был проведен РФА эвтектической смеси (рис. 3.22).

Удельная энтальпия плавления тройной эвтектики, определённая методом сравнения с удельной энтальпией плавления эталонного вещества (PbCl₂, плавление при 495 °C, 85,88 кДж/кг) по формуле (3.1) по результатам пяти измерений, составила 185,0±6,50 кДж/кг. Мольная энтальпия плавления равна 18,00±0,63 кДж/моль.

Таблица 3.8 – Фазовые равновесия для системы NaCl-KI-K₂CrO₄

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
NaCl-KI-K ₂ CrO ₄	точка E ₃	$J \rightleftharpoons NaCl + KI + \alpha_4 - K_2CrO_4$
	моновариантные линии: e ₃ – E ₁₈	$J \rightleftharpoons \alpha_4 - K_2CrO_4 + NaCl$
	e ₇ – E ₁₈	$J \rightleftharpoons NaCl + KI$
	e ₁ – E ₁₈	$J \rightleftharpoons \alpha_4 - K_2CrO_4 + KI$

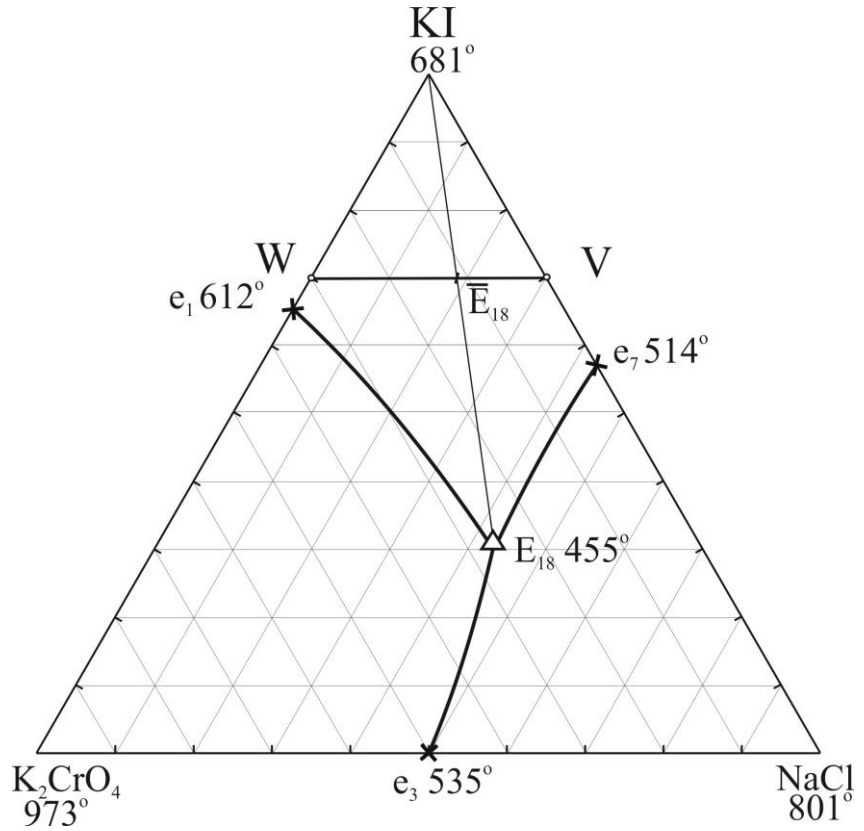


Рисунок 3.19 – Стабильный треугольник NaCl-KI-K₂CrO₄ и расположение политермического разреза WV

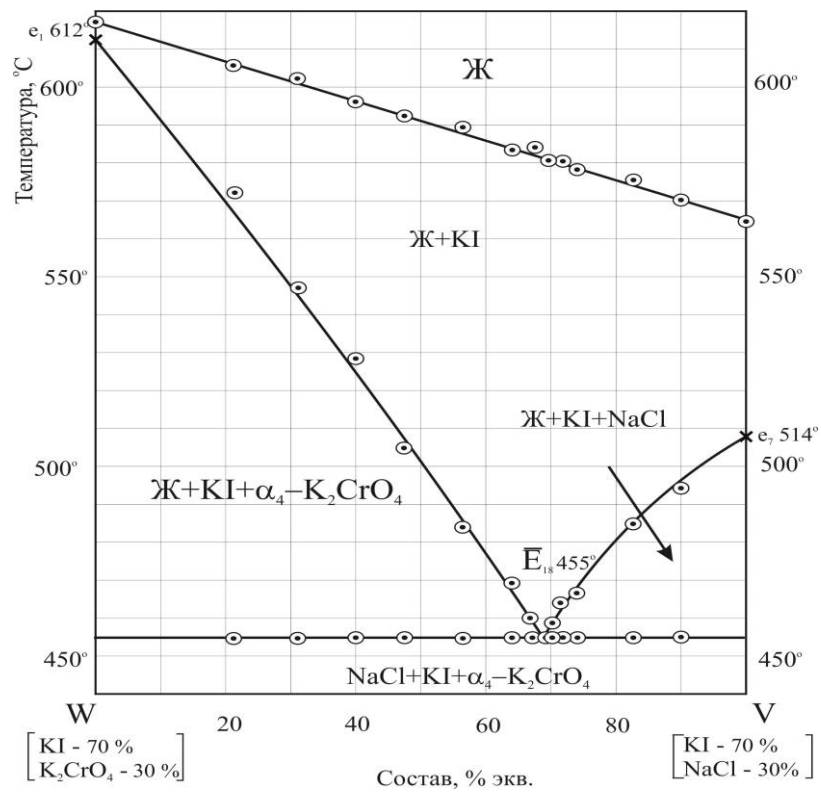


Рисунок 3.20 – T-x-диаграмма разреза WV трехкомпонентной системы NaCl-KI-K₂CrO₄

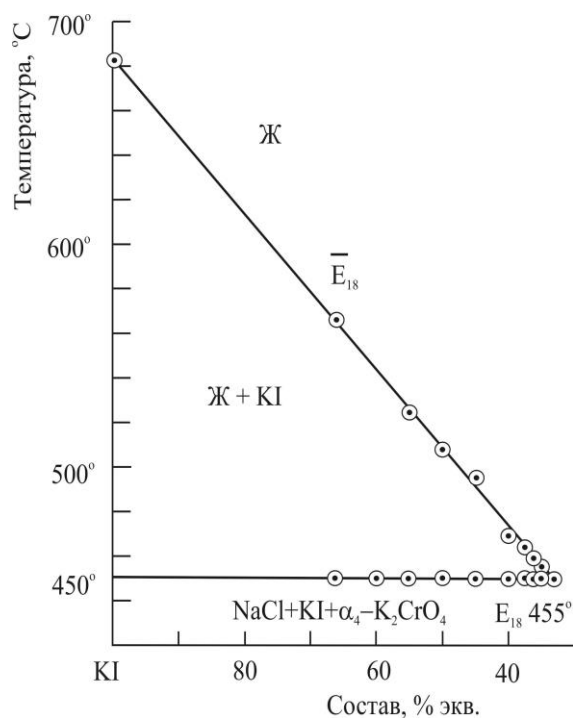


Рисунок 3.21 – T - x -диаграмма разреза $KI \rightarrow \bar{E}_{18} \rightarrow E_{18}$
трехкомпонентной системы $NaCl-KI-K_2CrO_4$

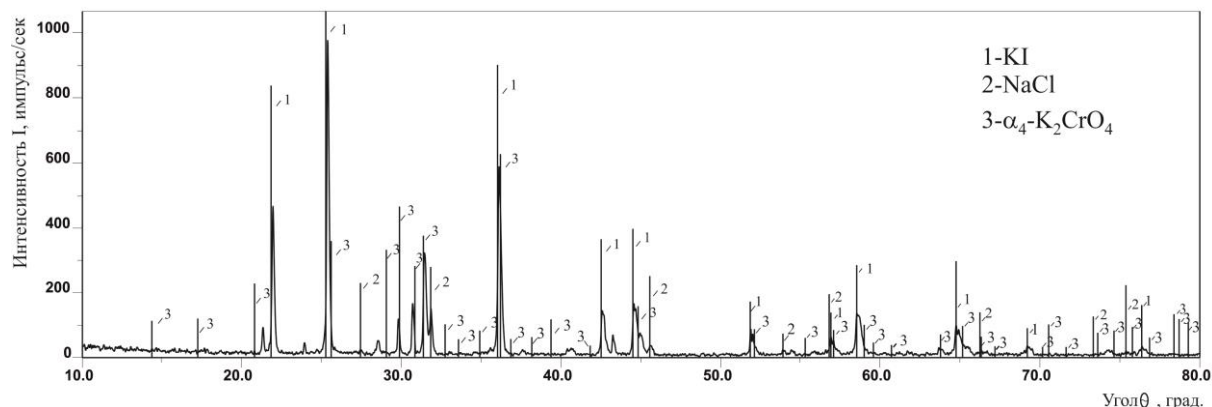


Рисунок 3.22 – Дифрактограмма эвтектического состава
 $NaCl-42.5\%$, $K_2CrO_4-26.5\%$, $KI-31.0\%$

3.4.1.2 Стабильный тетраэдр $NaCl-KCl-KI-K_2CrO_4$

Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра $NaCl-KCl-KI-K_2CrO_4$ и расположение политермического сечения jkl представлены на рис. 3.23. Для определения характеристик эвтектической смеси в объеме йодида калия выбрано треугольное сечение j [70% KI + 30% $NaCl$] - k [70% KI + 30% K_2CrO_4] - l [70% KI + 30% KCl]. Запись кривых ДТА образцов составов, соответствующих сечению jkl , показала, что кристаллизация в

тетраэдре заканчивается при температуре четырехкомпонентной эвтектики (рис. 3.24).

T - x -диаграмма разреза YU представлена на рис. 3.25. Изучением данного разреза определено соотношение двух компонентов - хлоридов натрия и калия, в четырехкомпонентной эвтектике, которое на рис. 3.26 соответствует пересечению двух ветвей третичной кристаллизации и обозначено \bar{E}^{\square}_1 451 °С. Изучением разреза, выходящего из вершины сечения k и проходящего через направление на проекцию четырехкомпонентной эвтектики \bar{E}^{\square}_1 451 °С, определено соотношение трех компонентов в четырехкомпонентной эвтектике: хлорида калия, хлорида натрия и хромата калия. Дальнейшим изучением разреза, выходящего из вершины йодида калия и проходящего через проекцию на эвтектику \bar{E}^{\square}_1 451 °С (рис. 3.27) определено содержание четвертого компонента йодида калия в системе NaCl-KCl-KI-K₂CrO₄. Таким образом, в эвтектике кристаллизуются 0.25% KCl + 42.40% NaCl + 30.92 % KI + 26.43% K₂CrO₄ [154]. Термоэффекты на кривой охлаждения соответствуют полиморфному переходу α/β -K₂CrO₄. Система NaCl-NaI характеризуется наличием ограниченных твердых растворов (ОТР) с содержанием 25 и 96 экв. % NaCl, в двухкомпонентной эвтектике e_6 587 кристаллизуются фазы (NaCl)_{ss} и (NaI)_{ss} – твердые растворы на основе хлорида и йодида натрия соответственно. Фазовые реакции представлены в таблице 3.9. Для подтверждения состава кристаллизующихся фаз был проведен РФА эвтектической смеси (рис. 3.28).

Удельная энтальпия плавления четырехкомпонентной эвтектики, определена методом сравнения с удельной энтальпией плавления эталонного вещества (PbCl₂, плавление при 495 °С, 85,88 кДж/кг) по формуле (3.1) по результатам пяти измерений, составила 258,0±9,0 кДж/кг. Мольная энтальпия плавления равна 26,00±0,91 кДж/моль.

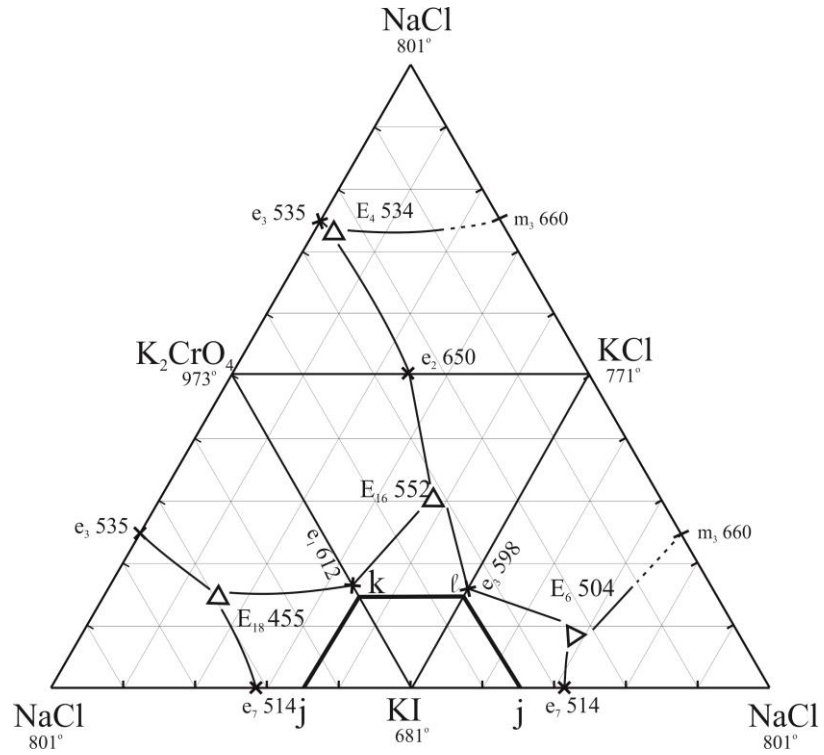


Рисунок 3.23 – Развертка стабильного тетраэдра NaCl-KCl-KI-K₂CrO₄ и расположение политермического сечения *jkl*

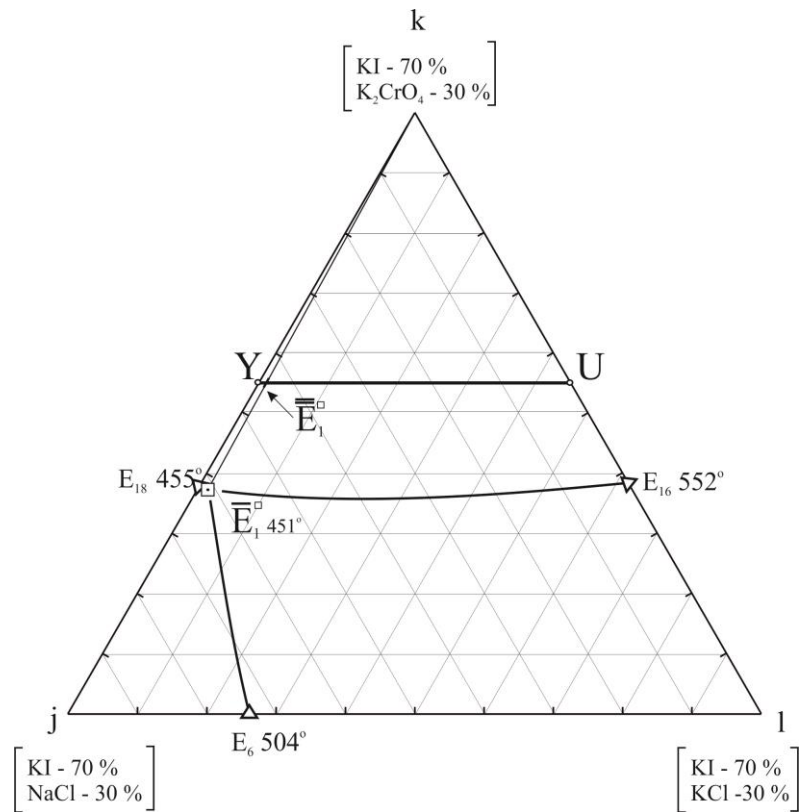


Рисунок 3.24 – Треугольное сечение *jkl* и расположение разреза YU четырехкомпонентной системы NaCl-KCl-KI-K₂CrO₄

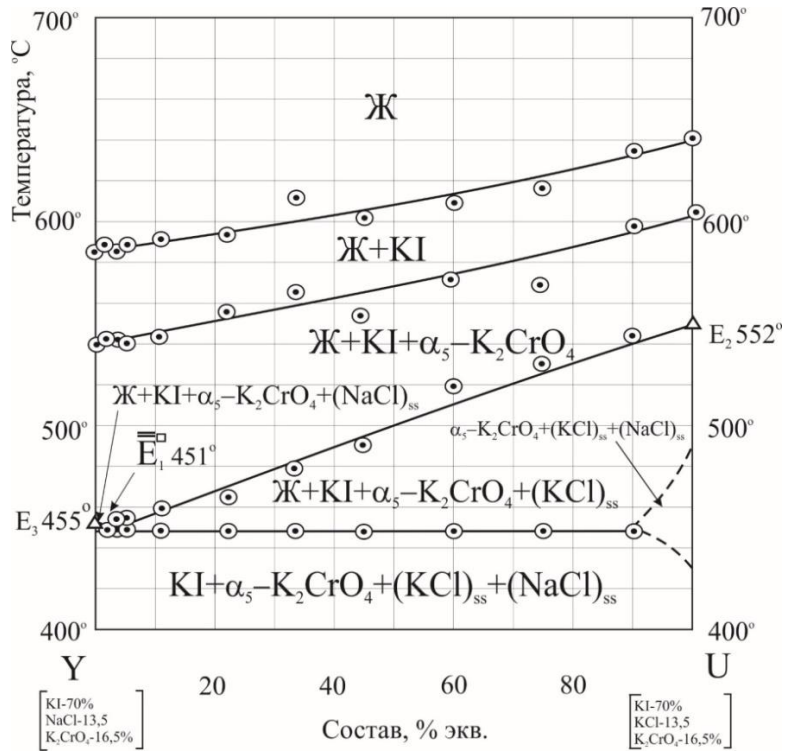


Рисунок 3.25 – *T-x*-диаграмма разреза YU
 четырехкомпонентной системы NaCl-KCl-KI-K₂CrO₄

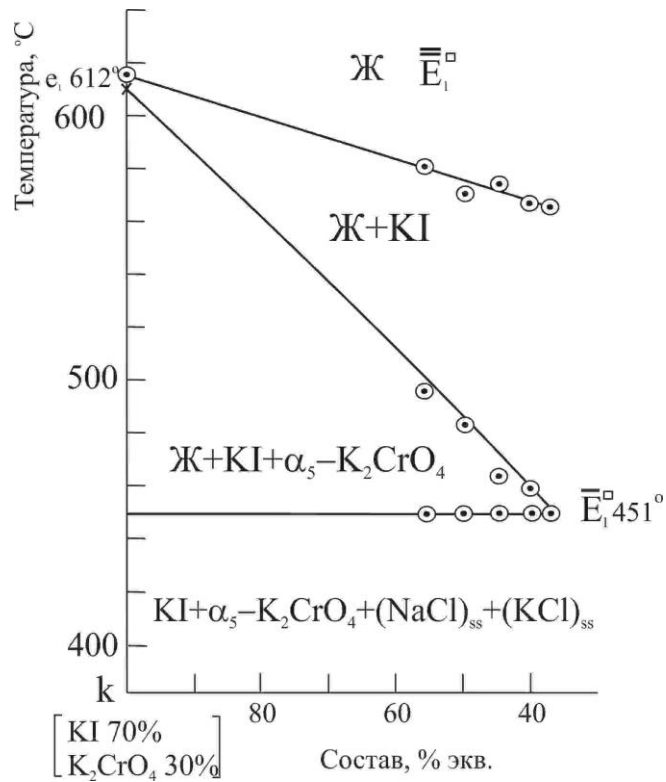


Рисунок 3.26 – *T-x*-диаграмма разреза $\text{KCl} \rightarrow \overline{E}_1 \rightarrow \overline{E}_1$
 системы NaCl-KCl-KI-K₂CrO₄

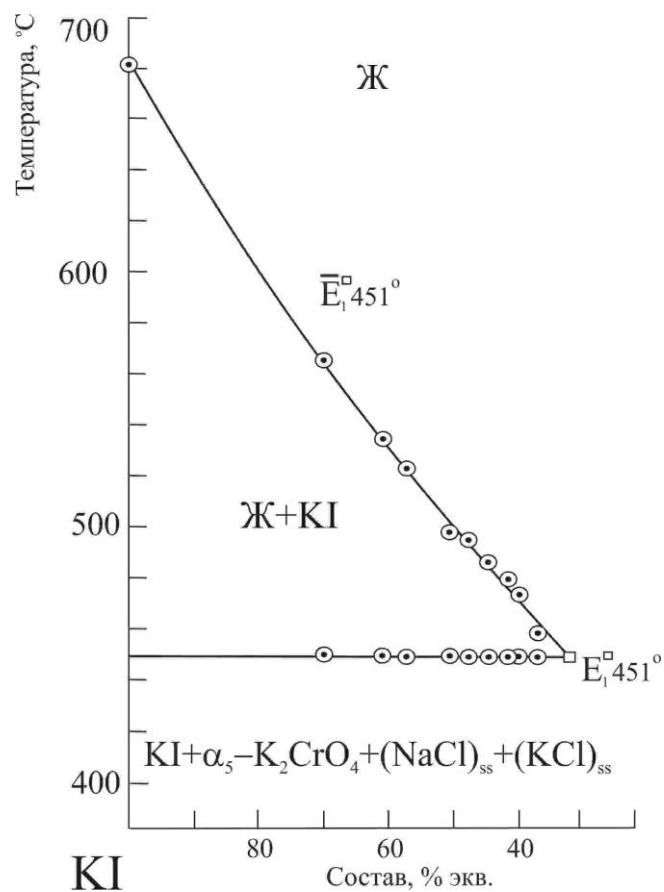


Рисунок 3.27 – T - x -диаграмма разреза KI→E₁[□]
системы NaCl-KCl-KI-K₂CrO₄

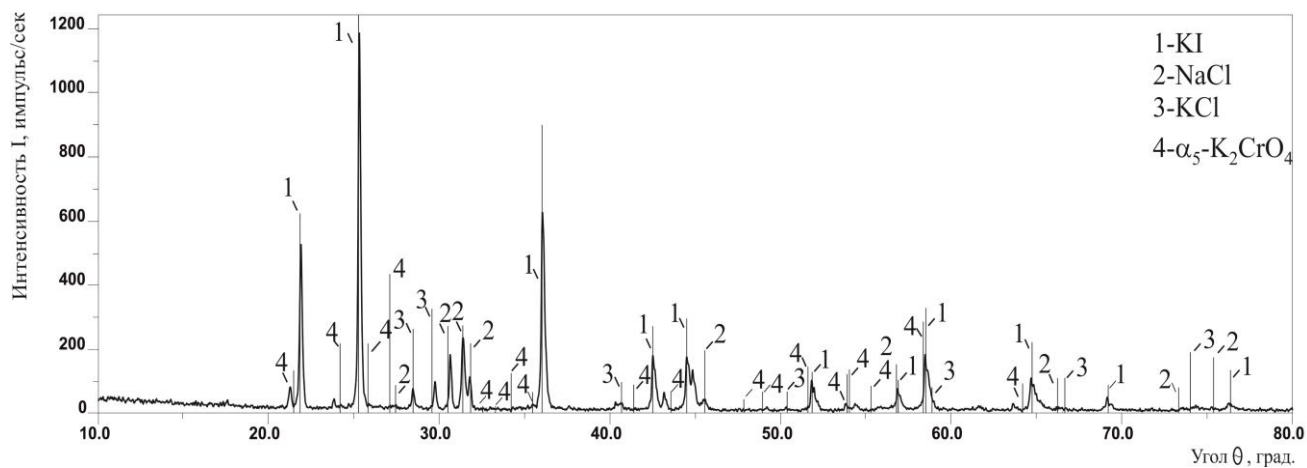


Рисунок 3.28 – Дифрактограмма эвтектического состава
KCl 0.25%, NaCl 42.40%, KI 30.92 %, K₂CrO₄ 26.43%

Таблица 3.9 – Фазовые реакции, протекающие в системе NaCl-KCl-KI-K₂CrO₄

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
NaCl-KCl-KI- K ₂ CrO ₄	точка E ₁ [□]	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaCl})_{\text{ss}} + (\text{KCl})_{\text{ss}} + \text{KI} + \alpha_5 - \text{K}_2\text{CrO}_4$
	моновариантные линии: E ₂ - E ₁ [□]	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{KCl})_{\text{ss}} + \text{KI} + \alpha_5 - \text{K}_2\text{CrO}_4$
	E ₃ - E ₁ [□]	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaCl})_{\text{ss}} + \text{KI} + \alpha_5 - \text{K}_2\text{CrO}_4$
	E ₆ - E ₁ [□]	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaCl})_{\text{ss}} + (\text{KCl})_{\text{ss}} + \text{KI}$

4.4.2. Четырехкомпонентная взаимная система Na⁺, K⁺ || Cl⁻, I⁻, WO₄²⁻

Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы Na⁺, K⁺ || Cl⁻, I⁻, WO₄²⁻ представлен на рис. 3.29. Треугольная призма данной системы включает в себя подсистемы: девять двухкомпонентных, четыре квазидвойных системы, две трехкомпонентные системы, где у одной имеется химическое соединение на бинарной стороне и три трехкомпонентные взаимные системы, которые делятся на самостоятельные объекты для исследования (D₁-KI-K₂WO₄, D₁-D₂-KI, D₁-KI-Na₂WO₄, D₁-KI-NaI, D₁-KI-NaCl) за счет квазидвойных систем (D₁-NaI, D₁-K₂WO₄, D₁-KCl, D₁-NaCl, D₁-Na₂WO₄, D₁-KI, D₁-D₂, D₂-KI) [157]. Из литературных источников взяты данные по системам Na⁺, K⁺ || I⁻, WO₄²⁻ [134, 135], Na⁺, K⁺ || Cl⁻, WO₄²⁻ [138], Na⁺, K⁺ || Cl⁻, WO₄²⁻ [129, 138]. Системы NaCl-NaI-Na₂WO₄ и KCl-KI-K₂WO₄ – исследованы экспериментально в данной работе. В них определены составы и температуры плавления точек невариантных равновесий [129, 155].

3.4.2.1. Трехкомпонентная система NaCl-NaI-Na₂WO₄

Экспериментально исследована трехкомпонентная система NaCl-NaI-Na₂WO₄ (рис. 3.30). Ограничивающие двухкомпонентные системы являются эвтектическими NaI-Na₂WO₄ [134, 135, 150], NaCl-Na₂WO₄ [138], NaCl-NaI [138, 139]. Система NaCl-NaI характеризуется наличием ограниченных твердых растворов (ОТР) с содержанием 25 и 96 экв. % NaCl, в двухкомпонентной эвтектике $e_6 587$ кристаллизуются фазы (NaCl)_{ss} и (NaI)_{ss} – твердые растворы на основе хлорида и йодида натрия соответственно. Для исследования выбран политермический разрез A[60% NaI + 40% Na₂WO₄] B[60% NaI + 40% NaCl] в поле кристаллизации йодида натрия, *T-x*-диаграмма которого представлена на рис. 3.31. На бинарной стороне йодида и вольфрамата натрия образуется соединение конгруэнтного плавления (D₁) и реализуется две эвтектические точки.

Присутствие соединения разделяет систему на два симплекса, каждый из которых следует рассматривать, как отдельные трехкомпонентные эвтектические системы. Из разреза было определено соотношение вольфрамата натрия и хлорида натрия в тройных эвтектических точках, а также температуры плавления их эвтектик 531°C и 542°C (рис. 3.31). Дальнейшие шаги исследования были такими: изучение разрезов рис. 3.32 и рис. 3.33 направленных из вершины йодида натрия и проходящие через точки пересечения ветвей вторичной кристаллизации и выявление содержания трех компонентов в эвтектиках E₁₄ и E₁₅.

Найдены составы и температуры плавления тройных эвтектик: E₁₄ 531°C, NaCl-6.0 %, Na₂WO₄-54.0 %, NaI-40.0 %, E₁₅ 542°C, NaCl-33.0 %, Na₂WO₄-18.0 %, NaI-49.0 % [129]. Фазовые равновесия для системы NaCl-NaI-Na₂WO₄ представлены в табл. 3.10.

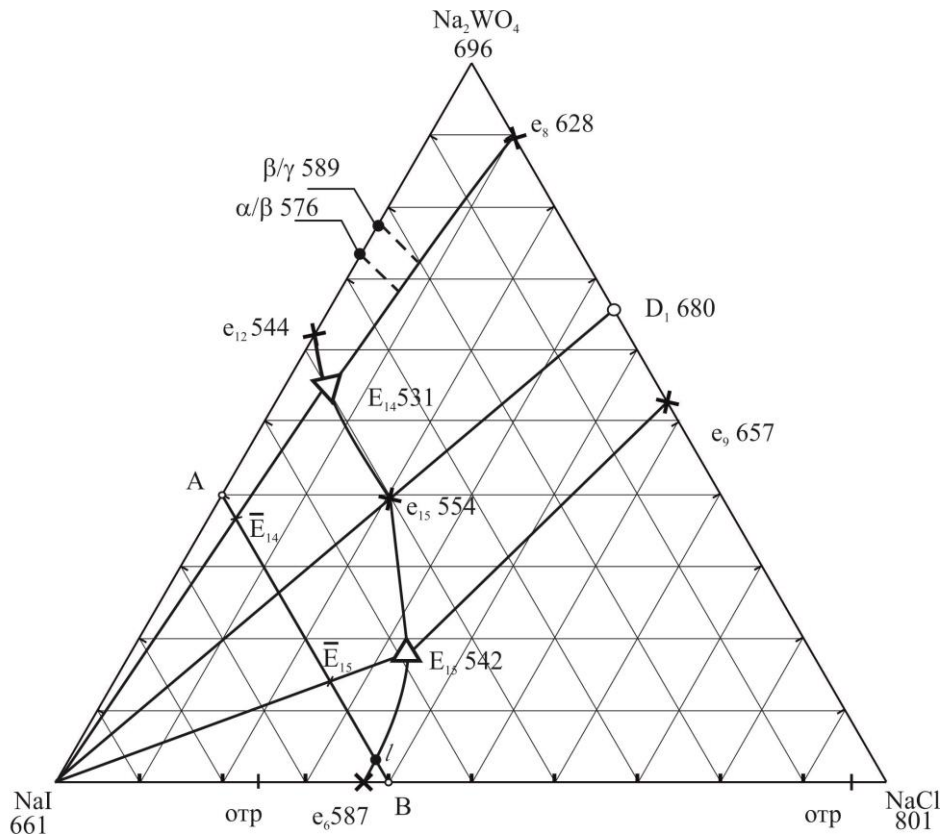


Рисунок 3.30 – Проекция фазового комплекса системы NaCl-NaI-Na₂WO₄ на треугольник составов и расположение политермического разреза АВ

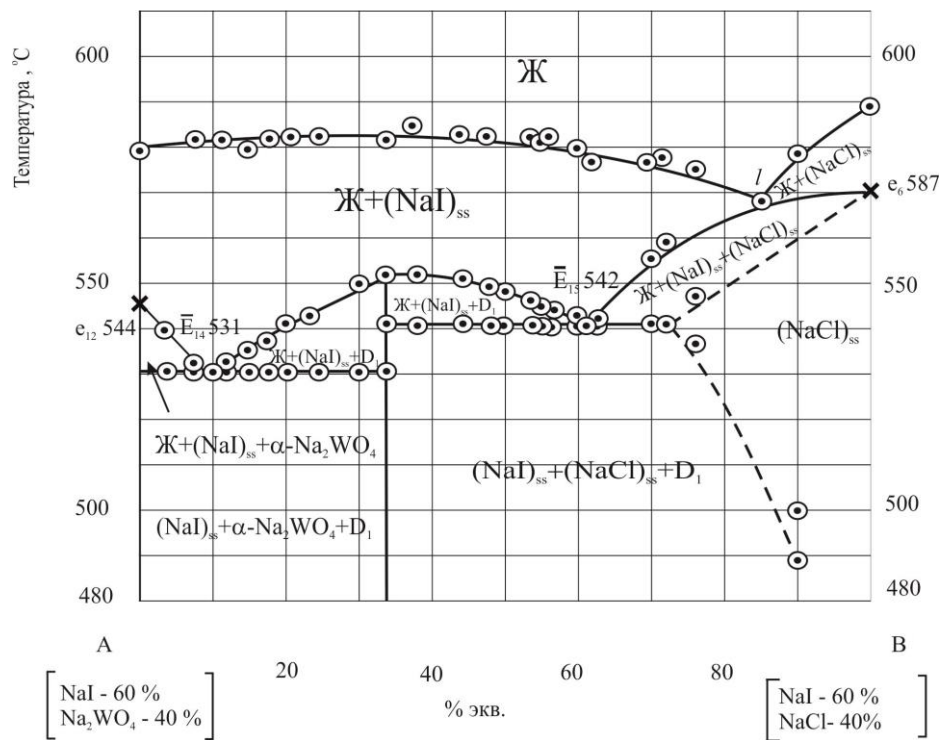


Рисунок 3.31 – T-x-диаграмма разреза АВ трехкомпонентной системы NaCl-NaI-Na₂WO₄

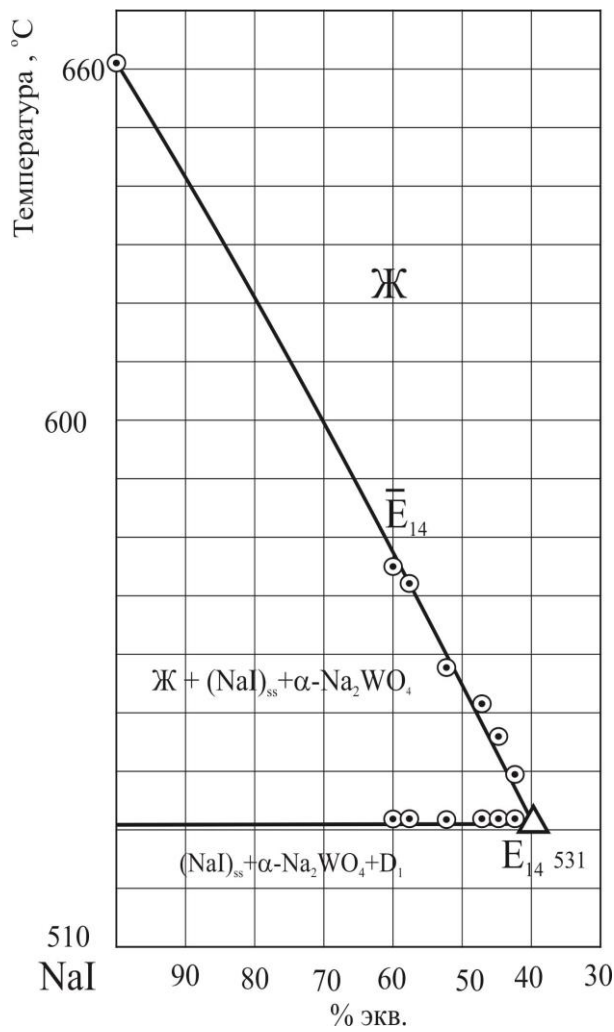


Рисунок 3.32 – T - x -диаграмма разреза NaI- E_{14} трехкомпонентной системы NaCl-NaI- Na_2WO_4

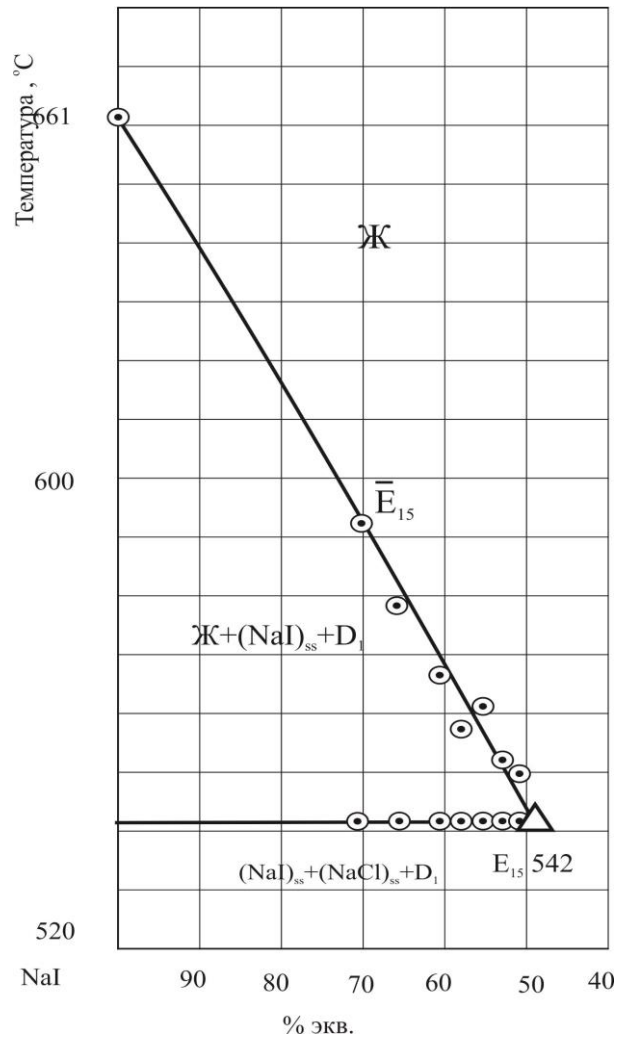


Рисунок 3.33 – T - x -диаграмма разреза NaI- E_{15} трехкомпонентной системы NaCl-NaI- Na_2WO_4

Таблица 3.10 – Фазовые реакции, протекающие в системе NaCl-NaI-Na₂WO₄

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
NaCl-NaI-Na ₂ WO ₄	точка E ₁₄	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaI})_{\text{ss}} + \alpha\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	точка E ₁₅	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaI})_{\text{ss}} + (\text{NaCl})_{\text{ss}} + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	моновариантные линии: e ₁₂ -E ₁₄	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaI})_{\text{ss}} + \alpha\text{-Na}_2\text{WO}_4$
	e ₈ -E ₁₄	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	e ₁₅ -E ₁₄	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaI})_{\text{ss}} + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	e ₉ - E ₁₅	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaCl})_{\text{ss}} + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	e ₆ - E ₁₅	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaCl})_{\text{ss}} + (\text{NaI})_{\text{ss}}$
	e ₁₅ -E ₁₅ [□]	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaI})_{\text{ss}} + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$

3.4.2.2. Трехкомпонентная система KCl-KI-K₂WO₄

Экспериментально исследована трехкомпонентная система KCl-KI-K₂WO₄ (рис. 3.34). Ограничивающие двухкомпонентные системы являются эвтектическими KI-K₂WO₄ [98,134], KCl-K₂WO₄ [133], KCl-KI [98]. Вследствие образования ограниченных твердых растворов (ОТР) с содержанием 40 и 96 экв. % KCl в системе KCl-KI кристаллизуются фазы (KCl)_{ss} и (KI)_{ss} – твердые растворы на основе хлорида и йодида калия соответственно.

Для исследования выбран политермический разрез G[55% KI + 45% K₂WO₄] F[55% KI + 45% KCl] в поле кристаллизации йодида калия, T-x-диаграмма которого представлена на рис. 3.35. Из разреза было определено соотношение вольфрамата калия и хлорида калия в трехкомпонентной эвтектической точке и температура плавления 525 °С (рис. 3.35).

Дальнейшие шаги исследования были такими: изучение разреза рис. 3.36 направленного из вершины йодида калия и проходящие через точку

пересечения ветвей вторичной кристаллизации, и выявление содержания трех компонентов в эвтектике E_{17} .

Найдены состав и температура плавления тройной эвтектики: E_{17} 525°C, KCl-36.0 %, K_2WO_4 -35.0 %, KI-29.0 % [129]. Фазовые равновесия для системы NaCl-NaI- Na_2WO_4 представлены в табл. 3.11.

Таблица 3.11 – Фазовые реакции, протекающие в системе KCl-KI- K_2WO_4

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
KCl-KI- K_2WO_4	точка E_{17}	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{KCl})_{\text{ss}} + (\text{KI})_{\text{ss}} + \gamma - \text{K}_2\text{WO}_4$
	моновариантные линии: e_{11} - E_{17}	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{KCl})_{\text{ss}} + \gamma - \text{K}_2\text{WO}_4$
	e_{13} - E_{17}	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{KI})_{\text{ss}} + \gamma - \text{K}_2\text{WO}_4$
	e_3 - E_{17}	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{KCl})_{\text{ss}} + (\text{KI})_{\text{ss}}$

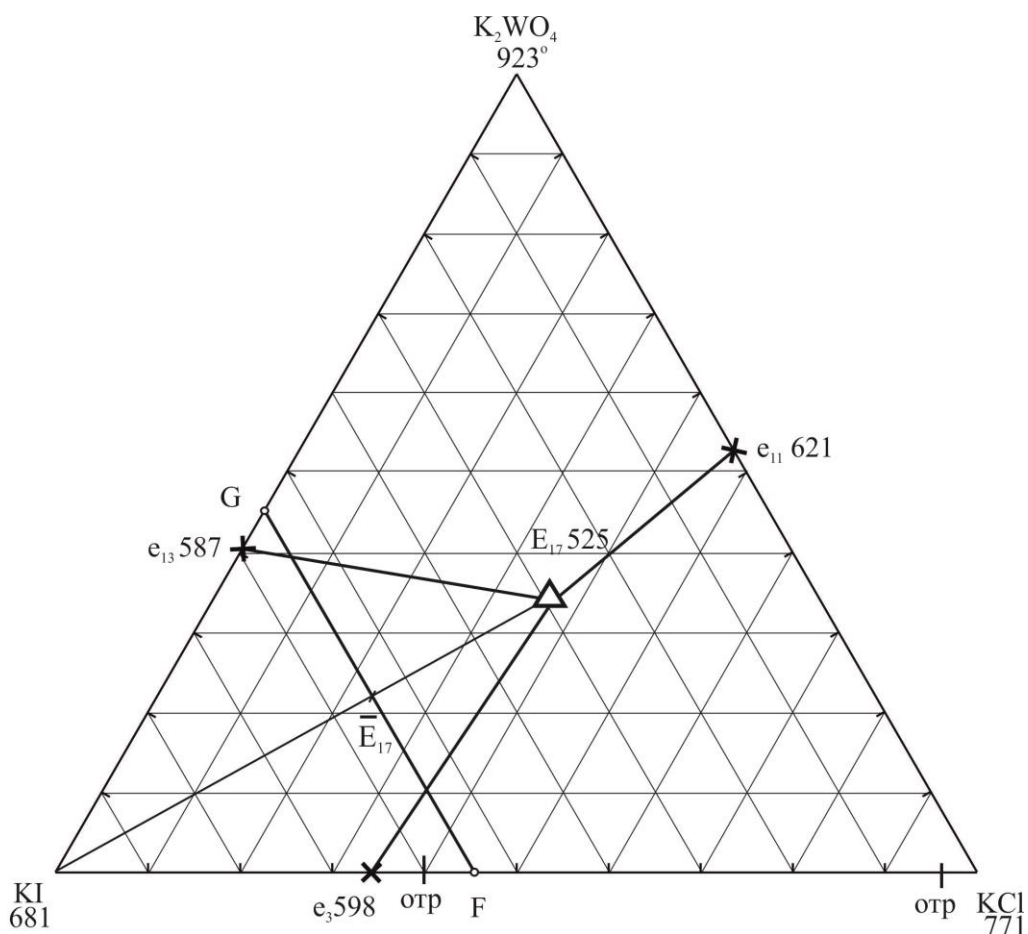


Рисунок 3.34 – Проекция фазового комплекса системы KCl-KI- K_2WO_4 на треугольник составов и расположение политермического разреза GF

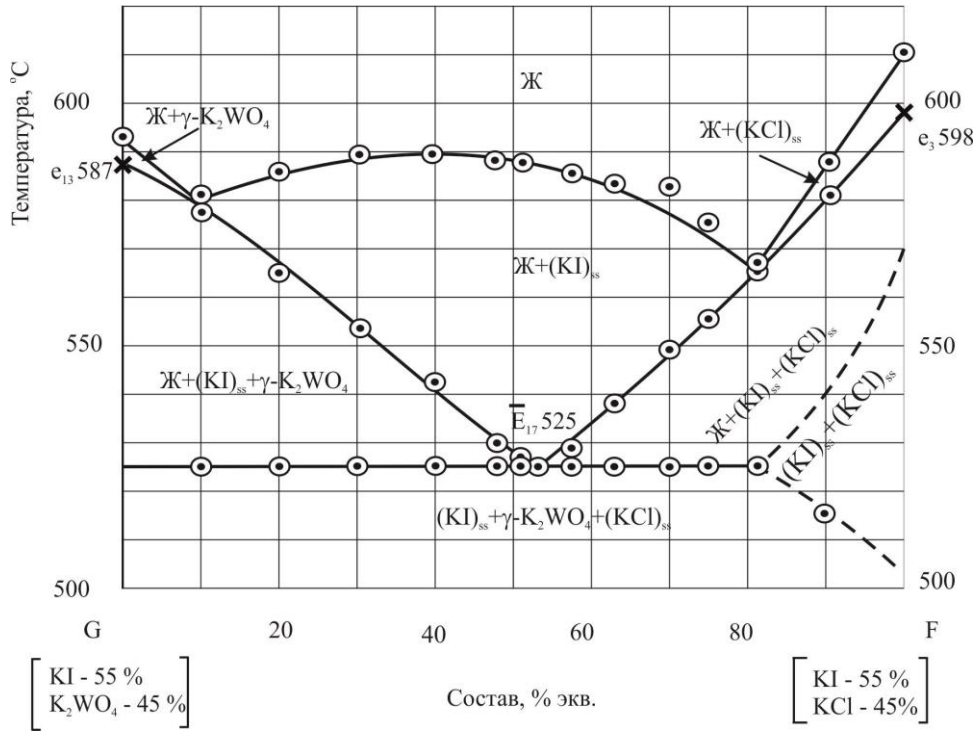


Рисунок 3.35 – *T-x*-диаграмма разреза GF трехкомпонентной системы KCl-KI-K₂WO₄

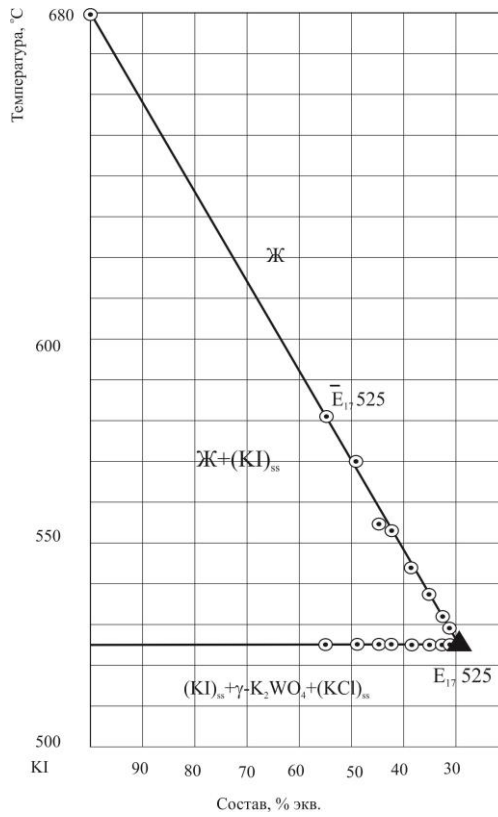


Рисунок 3.36 – *T-x*-диаграмма разреза KI-E₁₇ трехкомпонентной системы KCl-KI-K₂WO₄

3.5. Исследование стабильных элементов древ фаз в четырёхкомпонентных взаимных системах $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Для подтверждения разбиения четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ проведем экспериментальное исследование стабильных элементов в древа фаз рис.2.4.

3.5.1. Стабильный треугольник $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-KI}$

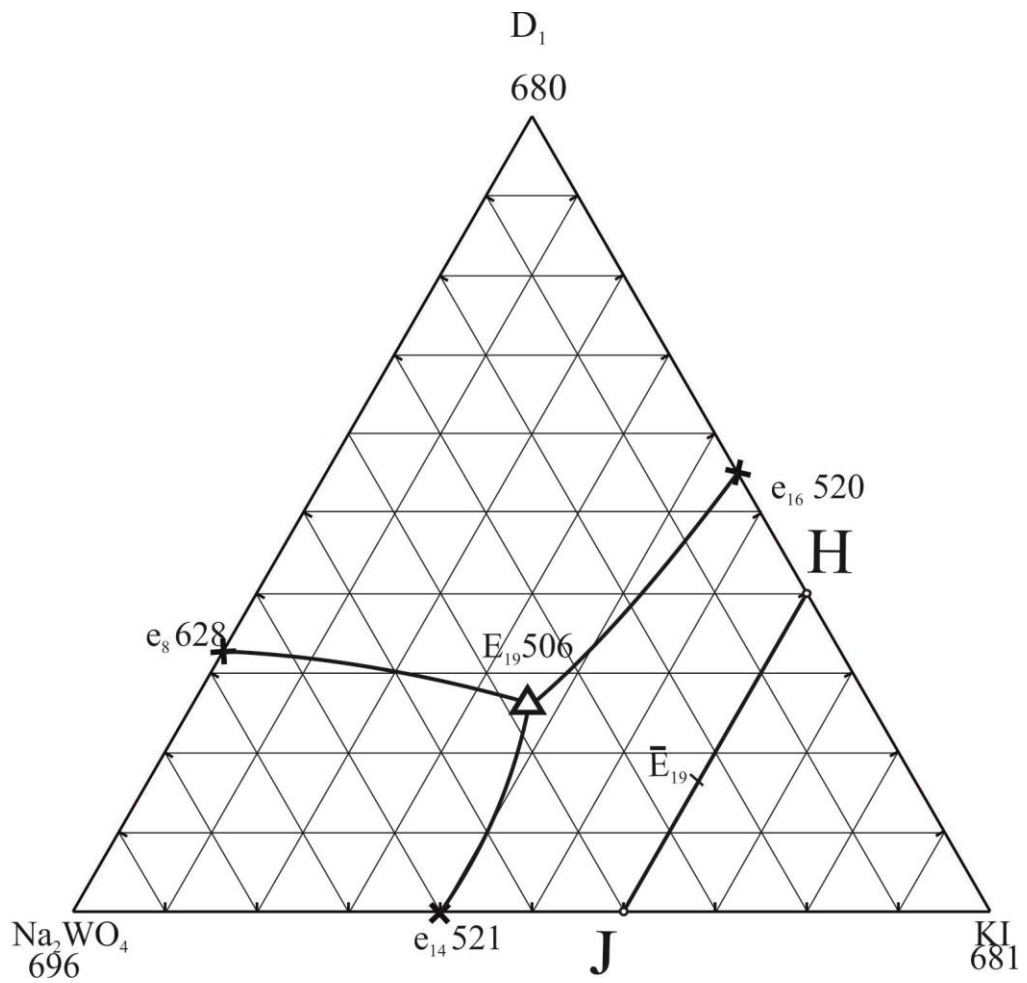
Экспериментально исследован стабильный треугольник $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-KI}$ (рис. 3.37). Ограничивающие двухкомпонентные системы являются эвтектическими $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-KI}$ [137, 138], $\text{D}_1\text{-Na}_2\text{WO}_4$ [138], $\text{D}_1\text{-KI}$ исследована в рамках данной работы (стр. 105). Для исследования выбран политермический разрез $\text{J}[60\% \text{ KI} + 40\% \text{ Na}_2\text{WO}_4] \text{ H}[60\% \text{ KI} + 40\% \text{ D}_1]$ в поле кристаллизации йодида калия, T - x - диаграмма которого представлена на рис. 3.38. Из разреза было определено соотношение вольфрамата натрия и конгруэнтного соединения Na_3ClWO_4 (D_1) в трехкомпонентной эвтектической точке и температура плавления 506°C (рис. 3.39).

Дальнейшие шаги исследования были такими: изучение разреза рис. 3.38 направленного из вершины йодида калия и проходящие через точку пересечения ветвей вторичной кристаллизации, и выявление содержания трех компонентов в эвтектике E_{19} .

Найдены состав и температура плавления тройной эвтектики: E_{19} 506°C , KI -37.0 %, Na_2WO_4 -37.0 %, D_1 -26.0 %. Для подтверждения состава кристаллизующихся фаз был проведен РФА эвтектической смеси (рис. 3.40). Фазовые равновесия для системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-KI}$ представлены в табл. 3.12.

Таблица 3.12 – Фазовые реакции, протекающие в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-KI}$

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-KI}$	точка E_{19}	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KI} + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	моновариантные линии: $e_8\text{-}\bar{E}_{19}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	$e_{16}\text{-}E_{19}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KI} + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	$e_{14}\text{-}E_{19}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KI} + \text{Na}_2\text{WO}_4$

Рисунок 3.37 – Треугольник составов стабильного треугольника $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-KI}$ и расположение политермического разреза JH

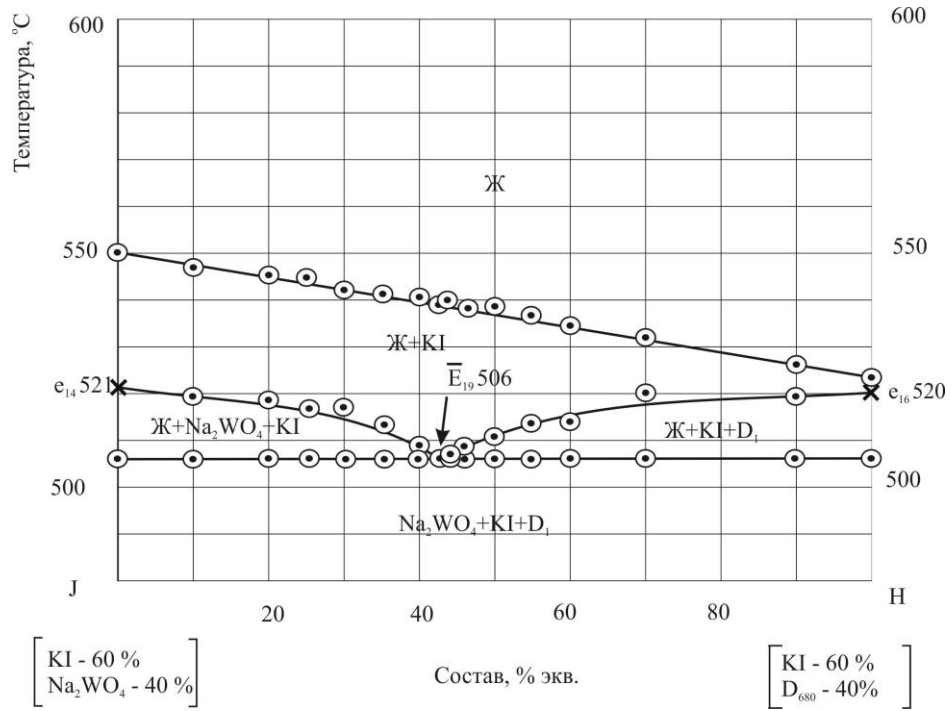


Рисунок 3.38 – *T-x*-диаграмма разреза JH
трехкомпонентной системы Na₂WO₄-D₁-KI

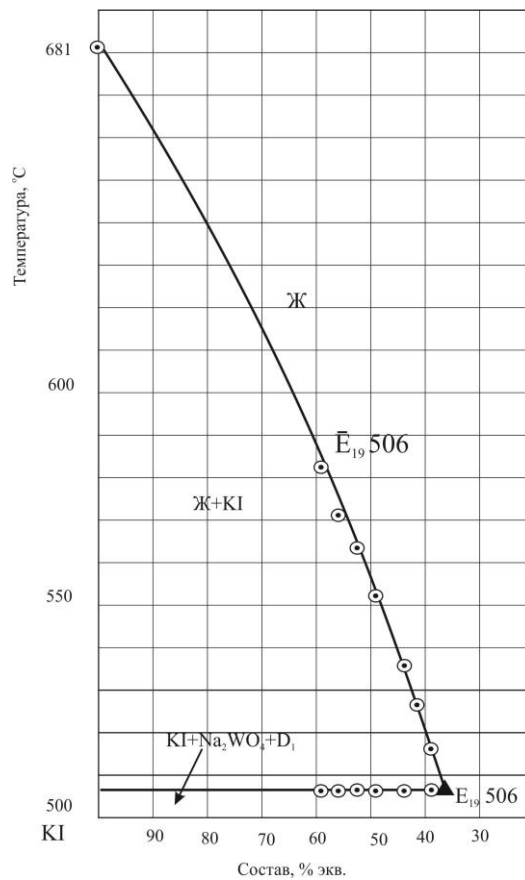


Рисунок 3.39 – *T-x*-диаграмма разреза KI - E₁₉
трехкомпонентной системы Na₂WO₄-D₁-KI

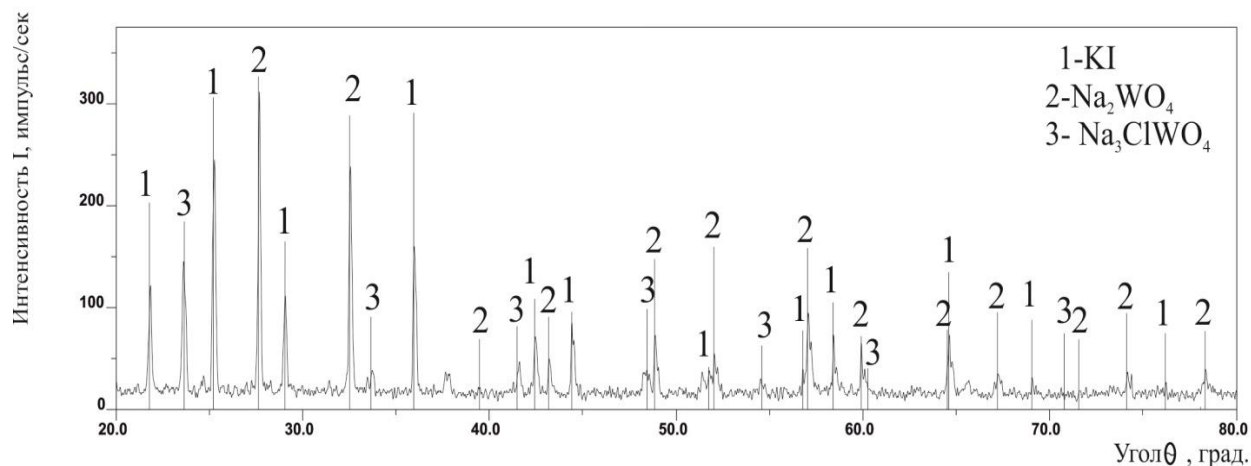


Рисунок 3.40 – Дифрактограмма образца эвтектического состава KI-37.0 %, Na_2WO_4 -37.0 %, D_1 -26.0 %.

3.5.2. Стабильный треугольник KI- K_2CrO_4 - D_1

Экспериментально исследован стабильный треугольник D_1 -KI- K_2CrO_4 (рис. 3.41). Ограничивающие двухкомпонентные системы являются эвтектическими K_2CrO_4 -KI [134, 135, 150], D_1 - K_2CrO_4 и D_1 -KI исследованы в рамках данной работы. Для исследования выбран политермический разрез $\text{L}[70\% \text{ KI} + 30\% \text{ K}_2\text{CrO}_4]$ $\text{R}[70\% \text{ KI} + 30\% \text{ D}_1]$ в поле кристаллизации йодида калия, T-x диаграмма которого представлена на рис. 3.42. Из разреза было определено соотношение хромата калия и соединения D_1 в трехкомпонентной эвтектической точке и температура плавления 455 °C.

Дальнейшие шаги исследования были такими: изучение разреза рис. 3.41 направленного из вершины йодида калия и проходящие через точку пересечения ветвей вторичной кристаллизации, и выявление содержания трех компонентов в эвтектике E_{20} .

Найдены состав и температура плавления тройной эвтектики: E_{20} 455°C, D_1 -46.0 %, KI-41.0 %, K_2CrO_4 -13.0 %. Фазовые равновесия для системы D_1 -KI- K_2CrO_4 представлены в табл. 3.13

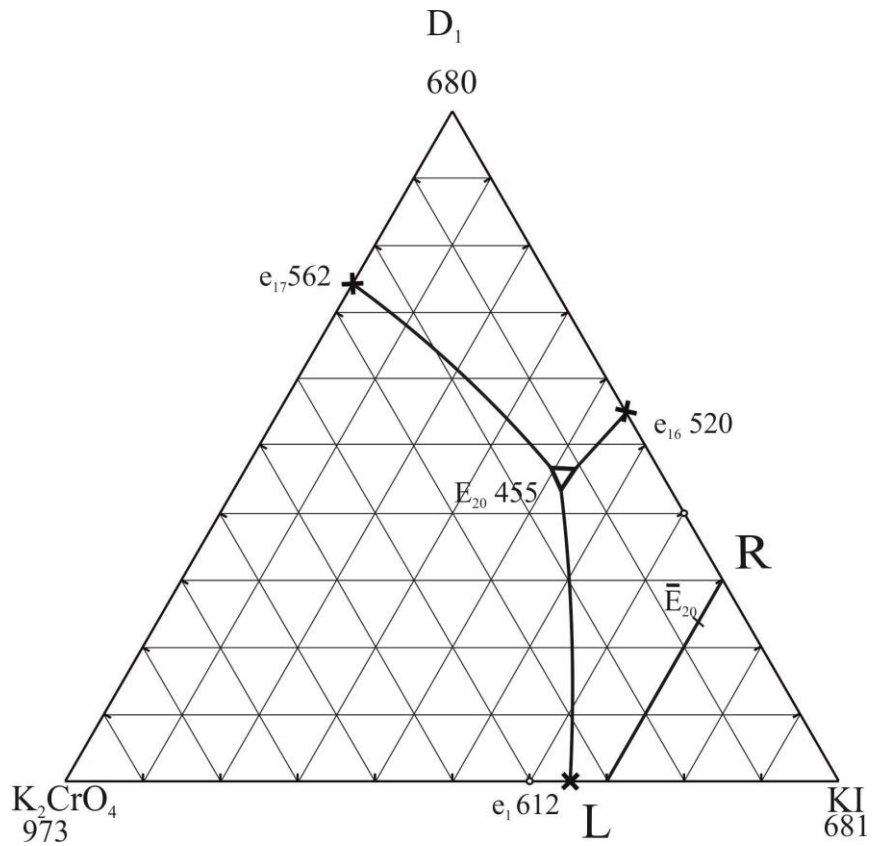


Рисунок 3.41 – Треугольник составов стабильного треугольника KI-K₂CrO₄-D₁ и расположение политермического разреза LR

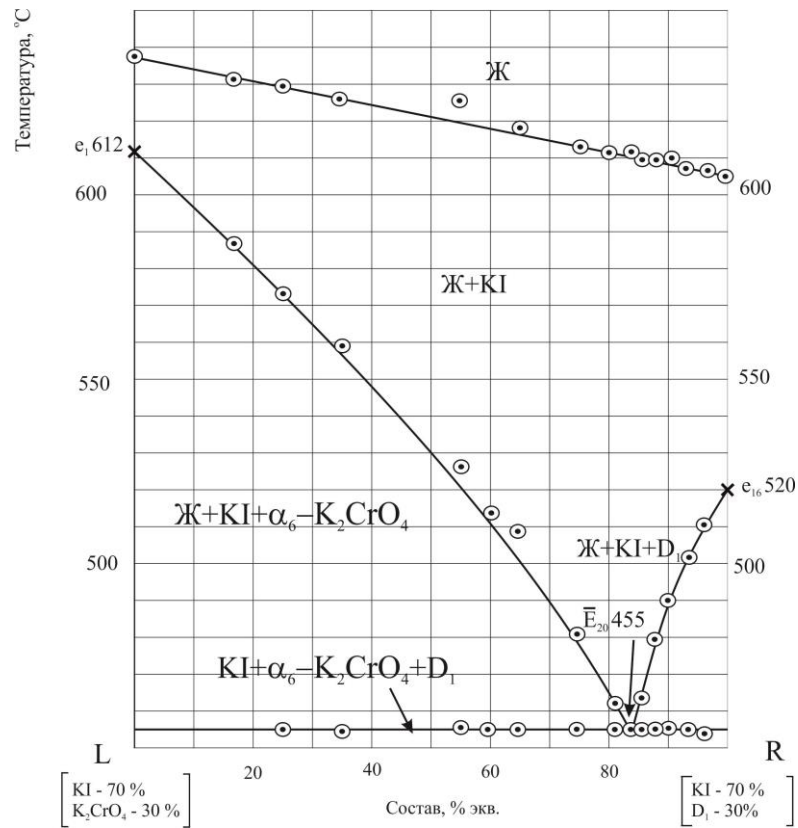


Рисунок 3.42 – T-x-диаграмма разреза LR трехкомпонентной системы KI-K₂CrO₄-D₁

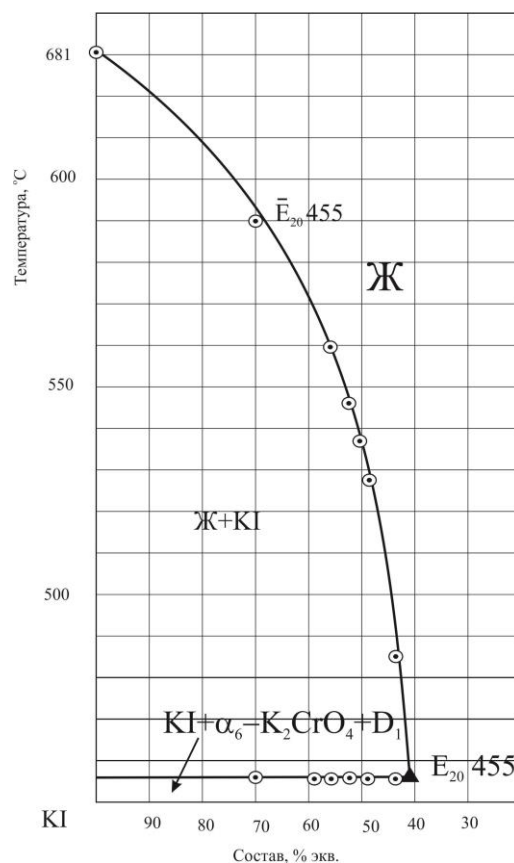


Рисунок 3.43 – T - x -диаграмма разреза KI – E₂₀ трехкомпонентной системы KI-K₂CrO₄-D₁

Таблица 3.13 – Фазовые реакции, протекающие в системе D₁-KI-K₂CrO₄

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
D ₁ -KI-K ₂ CrO ₄	точка E ₂₀	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4 + \text{KI} + \alpha_6 - \text{K}_2\text{CrO}_4$
	моновариантные линии: e ₁₇ -E ₂₀	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4 + \alpha_6 - \text{K}_2\text{CrO}_4$
	e ₁₆ -E ₂₀	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4 + \text{KI}$
	e ₁ -E ₂₀	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KI} + \alpha_6 - \text{K}_2\text{CrO}_4$

Na₃ClWO₄ - D₁

3.5.3. Квазидвойная система D₁-KI

Квазидвойная система D₁-KI принадлежит четырехкомпонентной взаимной системе Na⁺, K⁺||Cl⁻, I⁻, WO₄²⁻ и пятикомпонентной взаимной системе Na⁺, K⁺||Cl⁻, I⁻, CrO₄²⁻, WO₄²⁻. Экспериментально исследована квазидвойная

система представленная на рис. 3.44 и определено соотношение компонентов и температура плавление в эвтектической точке: e_{16} 520 °С, D_1 -56.0%, KI -44.0% [156].

Для подтверждения состава кристаллизующихся фаз был проведен РФА эвтектической смеси (рис. 3.45). Фазовые равновесия для системы D_1 - KI представлены в табл. 3.13.

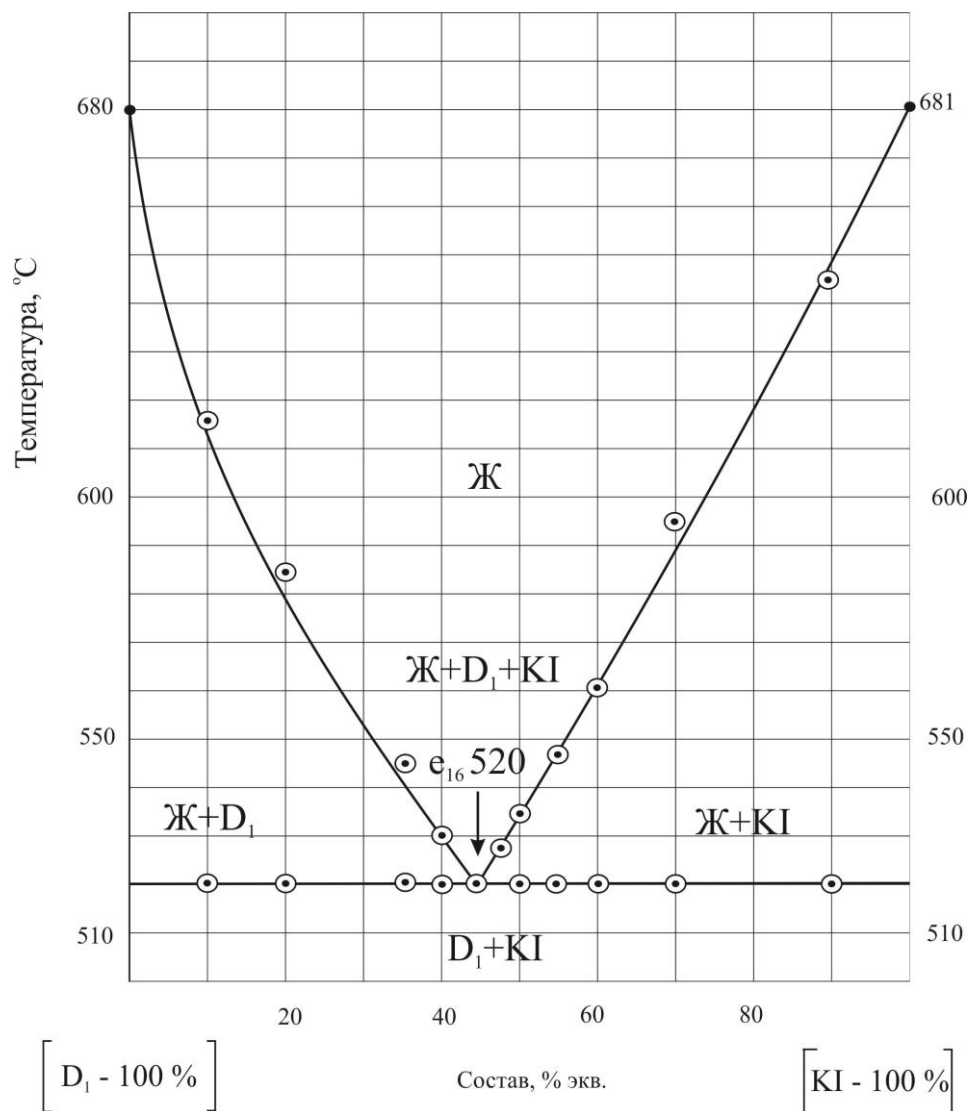


Рисунок 3.44 T - x -диаграмма квазидвойной системы D_1 - KI

Таблица 3.13 – Фазовые реакции, протекающие в системе D_1 - KI

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
D_1 - KI	точка e_{16}	$Ж \rightleftharpoons Na_3ClWO_4 + KI$

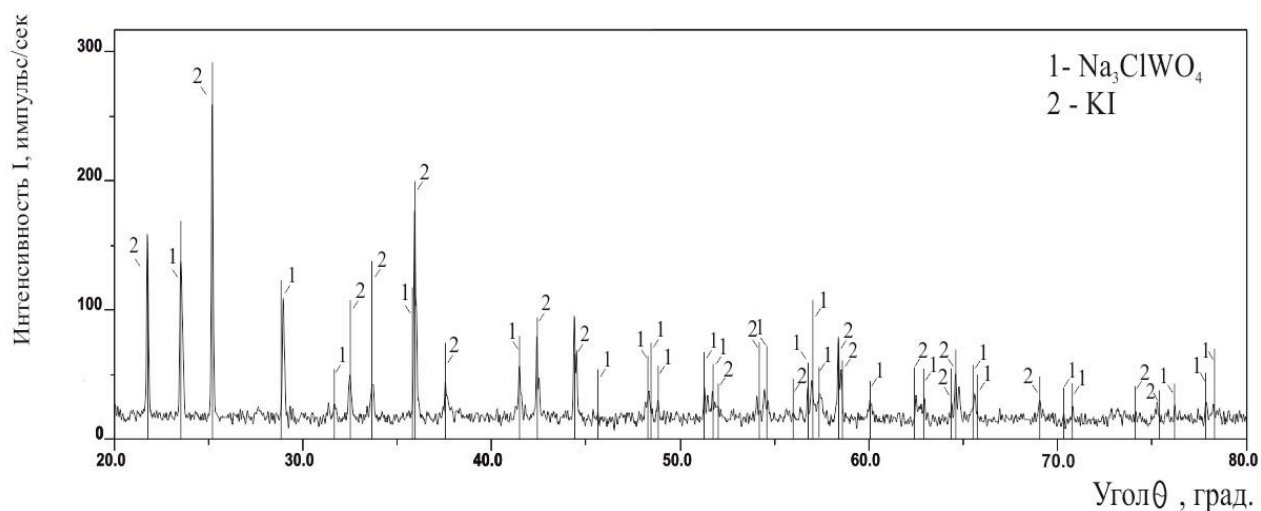


Рисунок 3.45 – Дифрактограмма образца эвтектического состава

D_1 -56.0%, KI-44.0%

3.5.4 . Квазидвойная система D_1 -NaI

Квазидвойная система D_1 -NaI принадлежит $NaCl$ - NaI - Na_2WO_4 входящую в четырехкомпонентную взаимную систему Na^+ , $K^+||Cl^-, I^-, WO_4^{2-}$ и пятикомпонентную взаимную систему Na^+ , $K^+||Cl^-, I^-, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$. Экспериментально исследована квазидвойная система представленная на рис.3.46, определено соотношение компонентов и выявлена температура плавления в эвтектической точке: e_{15} 554 °C, D_1 -59.0%, NaI-41.0%. Фазовые равновесия для системы D_1 -NaI представлены в табл. 3.14.

Таблица 3.14 – Фазовые реакции, протекающие в системе D_1 -NaI

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
D_1 -NaI	точка e_{15}	$Ж \rightleftharpoons Na_3ClWO_4 + NaI$

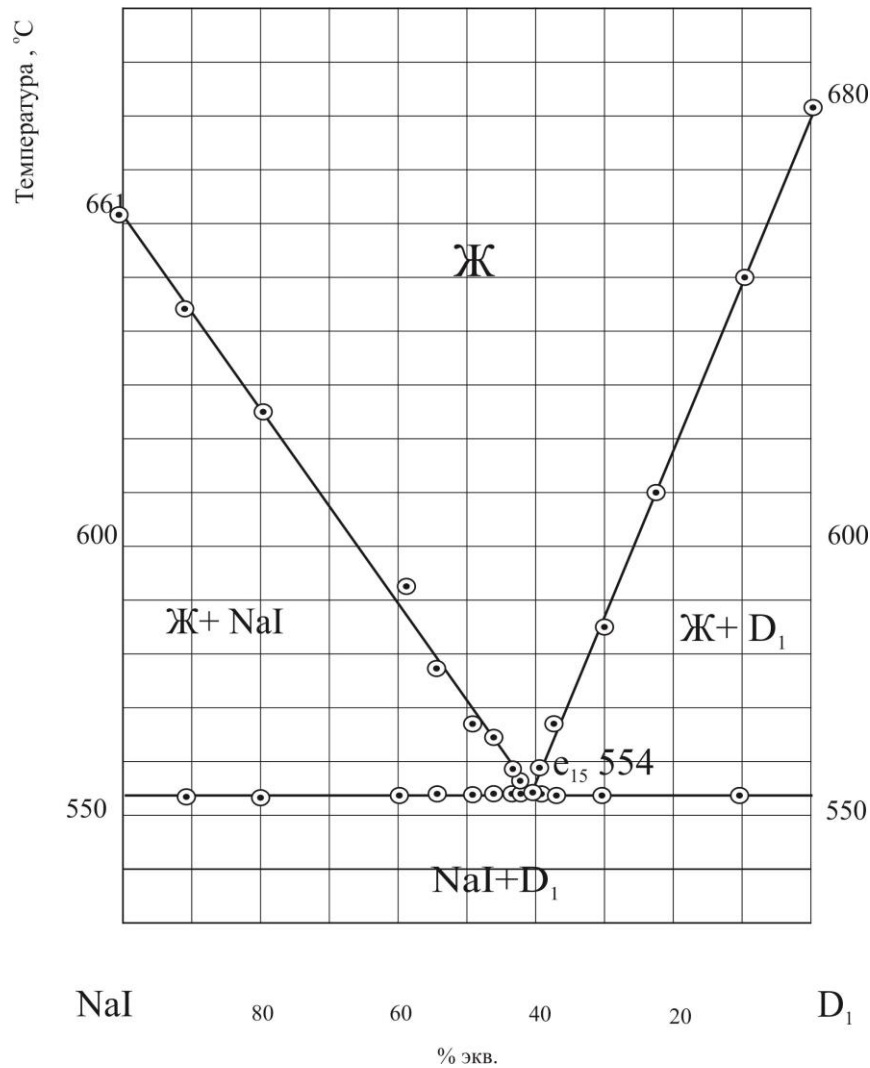


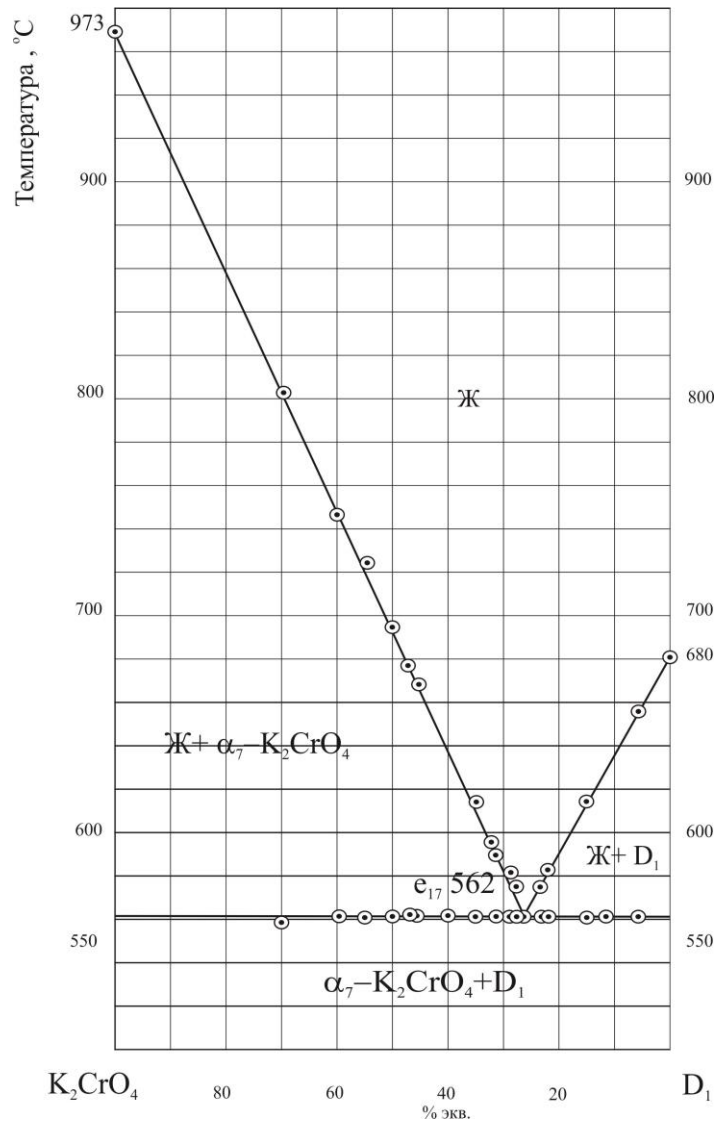
Рисунок 3.46 T - x -диаграмма квазидвойной системы D_1 - NaI

3.5.5. Квазидвойная система D_1 - K_2CrO_4

Квазидвойная система D_1 - K_2CrO_4 принадлежит стабильному треугольнику D_1 - KI - K_2CrO_4 входящему в четырехкомпонентную взаимную систему Na^+ , $K^+||Cl^-, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ и пятикомпонентную взаимную систему Na^+ , $K^+||Cl^-, I^-, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$. Экспериментально исследована квазидвойная система представленная на рис.3.47, определено соотношение компонентов и выявлена температура плавления в эвтектической точке: e_{17} 562 °C, D_1 -73.84%, K_2CrO_4 -26.16%. Фазовые равновесия для системы D_1 - K_2CrO_4 представлены в табл. 3.15.

Таблица 3.15 – Фазовые реакции, протекающие в системе D_1 - K_2CrO_4

Система	Элемент диаграммы	Фазовая реакция
D_1 - K_2CrO_4	точка e_{15}	$Ж \rightleftharpoons Na_3ClWO_4 + \alpha_7 - K_2CrO_4$

Рисунок 3.47 T-x-диаграмма квазидвойной системы D_1 - K_2CrO_4

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Системы $Na^+(K^+)//Cl, I, CrO_4^{2-}$. Системы NaCl-NaI-Na₂CrO₄ (рис. 3.7) и KCl-KI-K₂CrO₄ (рис. 3.14) эвтектического типа с преобладанием полей кристаллизации тугоплавких компонентов. Минимальную температуру плавления имеет эвтектика E₁₃ 481 в системе NaCl-NaI-Na₂CrO₄.

Системы $Na^+(K^+)//Cl, I, WO_4^{2-}$. Системы NaCl-NaI-Na₂WO₄ (рис.3.30) и KCl-KI-K₂WO₄ (рис. 3.34) эвтектического типа. В двухкомпонентной системе NaCl-Na₂WO₄ образуется двойное соединение конгруэнтного типа плавления Na₃ClWO₄ (D₁), которое разбивает треугольник составов на два вторичных фазовых треугольника NaI-Na₂WO₄-D₁ (Na₃ClWO₄) и NaCl-NaI-D₁(Na₃ClWO₄). Поэтому стабильная секущая NaI-D₁ (Na₃ClWO₄) имеет квазибинарный характер с перевальной точкой e₁₅ 554 и в каждом фазовом треугольнике выявлены трехкомпонентные эвтектики E₁₄ и E₁₅ (рис. 3.30).

Отличие этой системы от системы KCl-KI-K₂WO₄ состоит в том, что в последней нет двойных соединений и она представлена одним симплексом. Поэтому в ней образуется только одна эвтектика с температурой плавления ниже температуры плавления на шесть градусов, чем в фазовом треугольнике NaCl-NaI-Na₂WO₄.

Системы NaCl-Na₂CrO₄-Na₂WO₄ (рис. 3.11) и NaI-Na₂CrO₄-Na₂WO₄ (рис. 3.2). В системе NaCl-Na₂WO₄ образуется двойное соединение Na₃ClWO₄ (D₁), которое выклинивается с образованием точки R₁ 563 (рис.3.11) и поэтому не участвует в разбиении на два симплекса, т.е. фазовый комплекс системы представлен одним симплексом. Поверхность кристаллизации представлена хлоридом натрия, соединением D₁ и непрерывным рядом твердых растворов Na₂Cr_xW_{1-x}O₄.

В системе NaI-Na₂CrO₄-Na₂WO₄ отсутствуют бинарные соединения и поверхность кристаллизации представлена только двумя фазами - NaI+Na₂Cr_xW_(1-x)O₄. На кривой моновариантного равновесия e₁₂-e₁₄ (рис.3.2) выявлен состав с минимальной температурой плавления 499 °С. В обеих

системах преимущественное поле кристаллизации принадлежит твердым растворам $\text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$.

Анализ изученных в работе трехкомпонентных систем позволил провести прогноз для неизученных ранее систем (рис. 4.1). Так, в ряду $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{ЭO}_4$ (Э-Cr, Mo, W) изучены две системы и не исследована система $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{MoO}_4$. Вследствие образования соединения $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ в двухкомпонентной системе $\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4$, соединение Na_3ClWO_4 (на стороне $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4$), топология ликвидусов систем $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$ будет аналогичной (рис. 4.1).

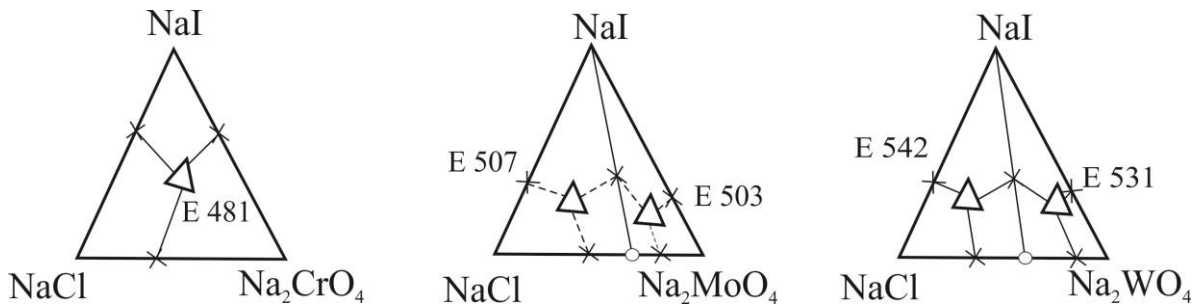


Рисунок 4.1 – Прогноз топологии ликвидуса системы $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{MoO}_4$ в ряду систем $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{ЭO}_4$ (Э-Cr, Mo, W)

Прогноз температур плавления эвтектик в системе $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{MoO}_4$ показан на рис.4.2.

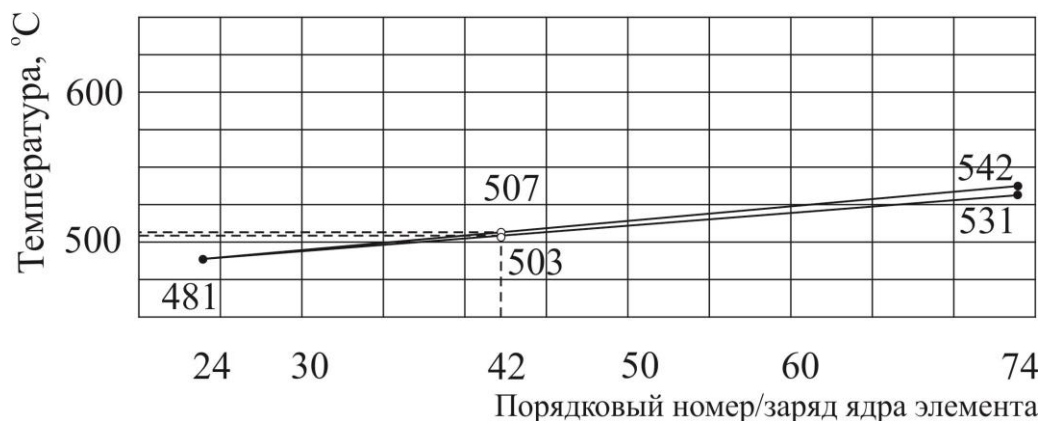


Рисунок 4.2 – Прогноз температур плавления эвтектик в системе $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{MoO}_4$ по данным ряда $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{ЭO}_4$ (Э-Cr, W)

В ряду систем $\text{KCl-KI-K}_2\text{ЭO}_4$ (Э-Cr, Mo, W) исследованы системы $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$ и $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$. Обе системы относятся к эвтектическому типу с

температурами плавления E_{13} 481 и E_{16} 525. Следовательно, система $KCl-KI-K_2MoO_4$ будет иметь такую же топологию ликвидуса, как и две предыдущие системы (рис.4.2). Прогноз температуры плавления эвтектики показан на рис. 4.4.

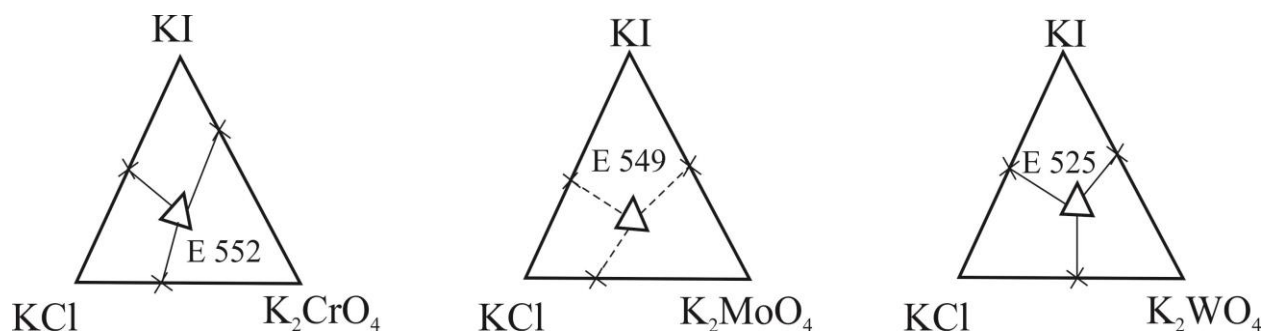


Рисунок 4.3 – Прогноз топологии ликвидуса системы $KCl-KI-K_2MoO_4$ в ряду систем $KCl-KI-K_2EO_4$ ($E=Cr, Mo, W$)



Рисунок 4.4 – Прогноз температуры плавления эвтектики в системе $KCl-KI-K_2MoO_4$

Системы $Na^+(K^+)||Cl^-,CrO_4^{2-}(WO_4^{2-})$. Система $Na^+,K^+||Cl^-,CrO_4^{2-}$ представлена двумя фазовыми треугольниками $K_2CrO_4-NaCl-Na_2WO_4$ и $K_2CrO_4-KCl-NaCl$ с общей стабильной диагональю $NaCl-K_2CrO_4$, имеющей квазибинарный характер. В каждом фазовом треугольнике отмечено образование трехкомпонентных эвтектик.

Система $Na^+(K^+)||Cl^-,WO_4^{2-}$ отличается от системы $Na^+(K^+)||Cl^-,CrO_4^{2-}$ образованием двух двойных соединений Na_3ClWO_4 (D_1) и $NaKWO_4$ (D_2). По-

этому древо фаз представлено четырьмя вторичными фазовыми треугольниками D_1 - D_2 - Na_2WO_4 , D_1 - D_2 - K_2WO_4 , D_1 - KCl - K_2WO_4 , D_1 - KCl - $NaCl$, соединяющимися между собой тремя стабильными секущими D_1 - D_2 , D_1 - K_2WO_4 , D_1 - KCl . (рис. 2.10). Соединение $NaKWO_4$ ($Na_2WO_4 \bullet K_2WO_4$) инконгруэнтного плавления внутри системы изменяет характер плавления на конгруэнтный, поэтому в системе образуется три трехкомпонентные эвтектики и одна перитектика.

Системы $Na^+, K^+ // Cl^-(I), CrO_4^{2-}$. Отличие трехкомпонентной взаимной системы $Na^+, K^+ // Cl^-, CrO_4^{2-}$ от $Na^+, K^+ // I, CrO_4^{2-}$ (рис.3.18) состоит в том, что в первой образуется две неинвариантные точки, а в системе $Na^+, K^+ // I, CrO_4^{2-}$ на кривой моновариантных равновесий, соединяющих две эвтектики e_4 (бинарная сторона NaI - Na_2CrO_4) и e_1 (бинарная сторона KI - K_2CrO_4) образуется минимум с температурой плавления $517^\circ C$.

Системы $Na^+, K^+ // Cl^-, WO_4^{2-}$ и $Na^+, K^+ // I, WO_4^{2-}$. Трехкомпонентная взаимная система $Na^+, K^+ // I, WO_4^{2-}$ представлена тремя симплексами (вторичными фазовыми треугольниками) NaI - KI - Na_2WO_4 , KI - Na_2WO_4 - D_2 и KI - K_2WO_4 - D_2 , в которых отмечено образование двух трехкомпонентных эвтектик и одной перитектики. Перитектика в данном случае образуется при участии соединения $NaKWO_4$ ($Na_2WO_4 \bullet K_2WO_4$) инконгруэнтного типа плавления, не изменяющего характер плавления внутри трехкомпонентной взаимной системы. Таким образом, система $Na^+, K^+ // I, WO_4^{2-}$ имеет на один симплекс меньше, чем трехкомпонентная взаимная система $Na^+, K^+ // Cl^-, WO_4^{2-}$ вследствие образования только одного двойного соединения.

Системы $Na^+, K^+ // Cl^-, I, CrO_4^{2-}$ и $Na^+, K^+ // Cl^-, I, WO_4^{2-}$. Древа фаз систем $Na^+, K^+ // Cl^-, I, CrO_4^{2-}$ и $Na^+, K^+ // Cl^-, I, WO_4^{2-}$ (рис. 2.2 и рис. 2.4) имеют различное строение из-за наличия двойных соединений Na_3ClWO_4 (D_1) и ($Na_2WO_4 \bullet K_2WO_4$) (D_2).

В системе $Na^+, K^+ // Cl^-, I, CrO_4^{2-}$ древо фаз подтверждено исследованием стабильного треугольника KI - K_2CrO_4 - $NaCl$ (рис. 3.19, рис. 3.20) – образуется

трехкомпонентная эвтектика $E_{18} 455$, и стабильного тетраэдра $KCl-KI-K_2CrO_4-NaCl$, в котором также отмечено образование четырехкомпонентной эвтектики $E_1^{\square} 451$ (рис.3.23-3.25) с незначительным содержанием KCl (рис.3.28).

Сравнивая четырехкомпонентные взаимные системы $Na^+, K^+ || Cl^-, I^-, CrO_4^{2-}$ [129] и $Na^+, K^+ || F^-, I^-, CrO_4^{2-}$ [134, 135] можно заметить различия древ фаз систем. Древо фаз четырехкомпонентной системы $Na^+, K^+ || Cl^-, I^-, CrO_4^{2-}$ имеет два стабильных и один секущий элементы, а древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы $Na^+, K^+ || F^-, I^-, CrO_4^{2-}$ включает в себя два стабильных тетраэдра и стабильный пентатоп, соединенные между собой двумя стабильными секущими треугольниками.

Усложненный характер четырехкомпонентной взаимной системы $Na^+, K^+ || F^-, I^-, CrO_4^{2-}$ по сравнению с четырехкомпонентной взаимной системой $Na^+, K^+ || Cl^-, I^-, CrO_4^{2-}$ связан с образованием двойного соединения K_3FCrO_4 на стороне $KF-K_2CrO_4$ [135].

Древо фаз системы $Na^+, K^+ || Cl^-, I^-, WO_4^{2-}$ представлено шестью стабильными тетраэдрами соединяющимися между собой пятью стабильными треугольниками (рис. 2.4) – подтверждено исследованием стабильного треугольника $KI-K_2WO_4-D_1$ (рис. 3.41).

Системы $Na^+, K^+ || Cl^-(I^-), CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$. Древо фаз системы $Na^+, K^+ || Cl^-, CrO_4^{2-}, WO_4$ (рис. 2.6) циклическое и включает в себя четыре стабильных тетраэдра и один стабильный пентатоп, соединенные между собой четырьмя стабильными треугольниками. Оно имеет также внутреннюю секущую $D_1-K_2CrO_4$, принадлежащую каждому секущему и стабильному элементу древа фаз. Квазибинарный характер системы $D_1-K_2CrO_4$ подтвержден экспериментально. По данным ДТА была выявлена квазидвойная эвтектика e_{17} (рис. 3.47).

Система $Na^+, K^+ || I^-, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ [124] отличается от системы $Na^+, K^+ || Cl^-, CrO_4^{2-}, WO_4$, тем что древо фаз имеет циклическое строение и включает в себя

два стабильных тетраэдра и стабильный пентатоп, соединенные между собой двумя стабильными треугольниками.

Пятикомпонентная взаимная система $Na^+, K^+ // Cl^-, I, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$.
 Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы $Na^+, K^+ // Cl^-, I, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ представлено пятью стабильными пентатопами, шестью стабильными гексатопами связанными между собой четырьмя стабильными тетраэдрами и является циклическим с общим элементом – стабильным треугольником D_1 - $KI-K_2CrO_4$, который входит во все секущие и стабильные элементы. Данными ДТА подтвержден характер квазитройной системы, в который выявлены состав и температура плавления квазитройной эвтектики (рис. 3.41).

Для смесей, отвечающих точкам пересечения стабильных и нестабильных секущих трехкомпонентных взаимных систем $Na^+, K^+ // I, WO_4^{2-}$ и $Na^+, K^+ // Cl^-, WO_4^{2-}$, описано химическое взаимодействие конверсионным методом (основные реакции). Методом ионного баланса для смесей, содержащих от 3 до 6 веществ, также описано химическое взаимодействие. Возможность протекания реакции подтверждена как термодинамическими расчетами, так и изученностью систем автором данной работы [127-129, 151-157] и исследованными ранее другими авторами [109-126].

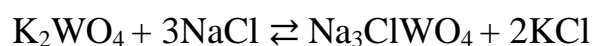
Описано химическое взаимодействие в трехкомпонентных взаимных системах $Na^+, K^+ // Cl^-, CrO_4^{2-}$ и $Na^+, K^+ // Cl^-, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ конверсионным методом и методом ионного баланса для различного числа исходных солей (от 4 до 6).

Линии конверсии в системе $Na^+, K^+ // Cl^-, I, CrO_4^{2-}$ K_1, K_2, K_3 (рис. 2.11) сходятся в точке K_2 с максимальным тепловым эффектом реакции обмена и минимальным значением энергии Гиббса (табл. 2.1).

Для системы $Na^+, K^+ // Cl^-, I, WO_4^{2-}$ линии конверсии K_2-K_6 и K_4-K_6 сходятся в точке полной конверсии K_6 , для эквивалентной смеси веществ имеется максимальный тепловой эффект реакции обмена.

Результаты описания химического взаимодействия (реакций ионного обмена во взаимных системах, реакции комплексообразования) были подтверждены экспериментально методом РФА. Важным являлось приготовить в реальных условиях образец, содержащий смесь компонентов левой части уравнения реакции, подвергнуть образец плавлению и кристаллизации. Далее сформировавшиеся фазы проанализированы методом РФА (качественно). В большинстве случаев, для реакций, протекание которых прогнозировали с помощью термодинамических расчетов, кристаллизующиеся фазы соответствовали продуктам (правая часть уравнения).

Для реакции, протекающей в системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$:



получена удовлетворительная дифрактограмма (рис. 4.5), показывающая продукты реакции Na_3ClWO_4 , KCl . Остальные рефлексы отнесены к незначительному присутствию фаз хлорида натрия и вольфрамата натрия, что связано с избытком хлорида натрия в исходной смеси, а также образованием небольшого количества вольфрамата натрия.

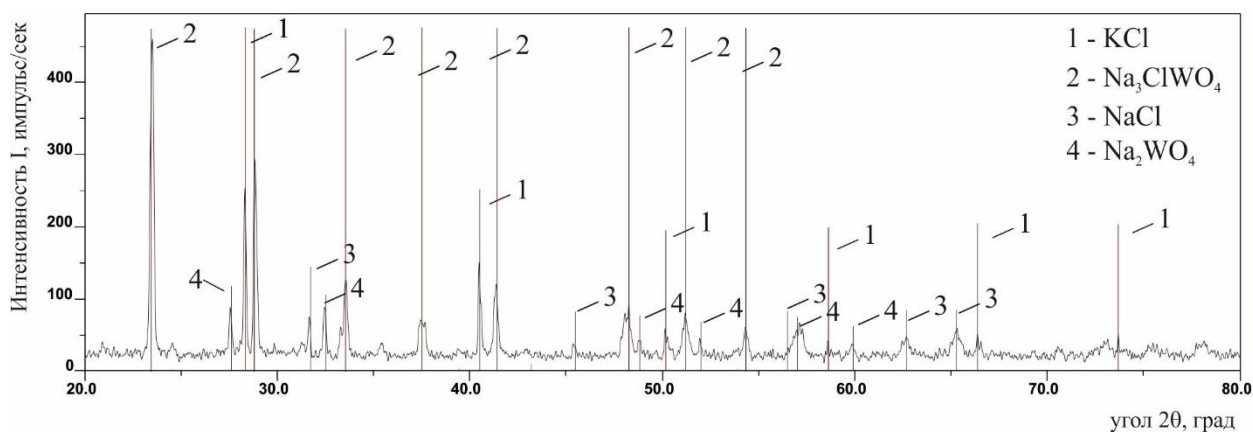


Рисунок 4.5 – Дифрактограмма образца состава 75% NaCl + 25% K_2WO_4

Для смеси состава, отвечающего точке полной конверсии трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$, получена дериватограмма нагревания и охлаждения образца. На кривой ДТА

нагревания (рис. 4.6) наблюдается небольшой экзоэффект при температуре 360°C, отвечающей реакции ионного обмена, и эндоэффекты, отвечающие эвтектике E_{10} и ликвидусу. Кривая охлаждения ДТА (рис. 4.7) показала, что кристаллизация смеси заканчивается при температуре трехкомпонентной эвтектики E_{10} .

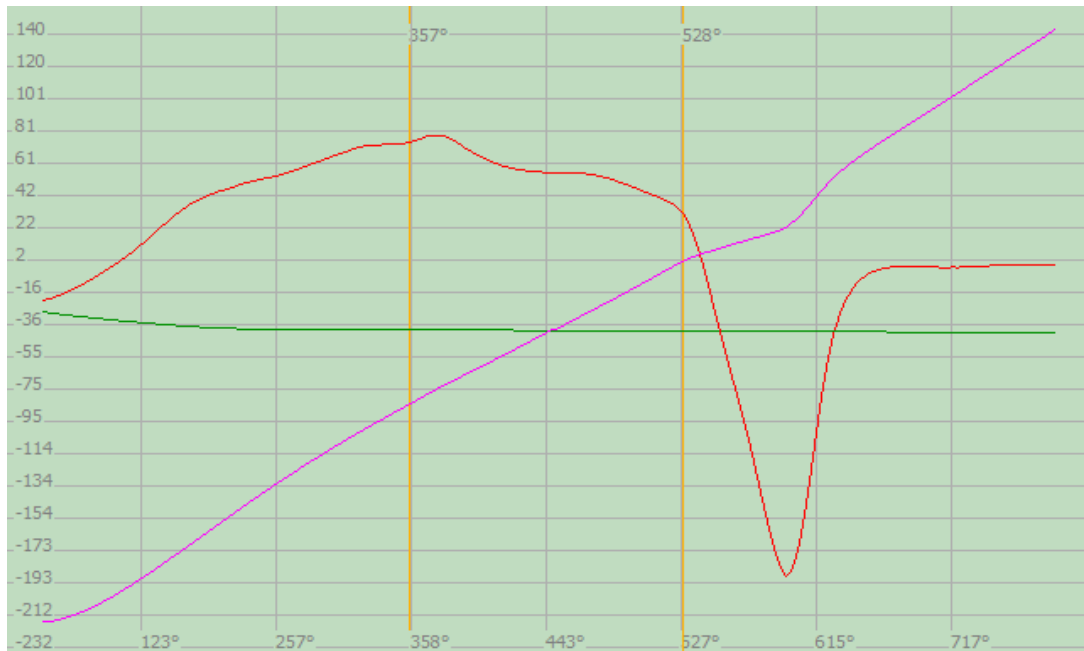


Рисунок 4.6 –Дериватограмма нагревания образца состава 50% KCl + 50% Na_2WO_4

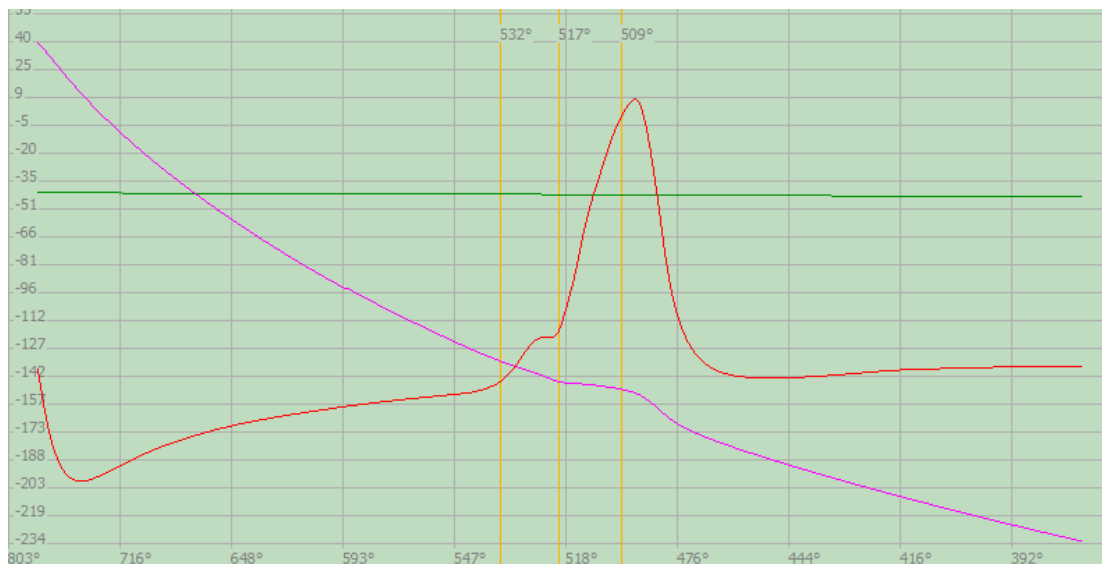
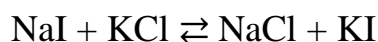


Рисунок 4.7 –Дериватограмма охлаждения образца состава 50% KCl + 50% Na_2WO_4

Трехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-$ в элементах ограничения содержит два минимума НРТР, при этом в одном стабильном треугольнике NaCl-KCl-KI твердый раствор распадается и образуется трехкомпонентная эвтектика (см. рис. 3.18). Для построения древа фаз системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-$, CrO_4^{2-} необходимо было удостовериться в протекании следующей реакции ионного обмена:



Образец, содержащий 50% NaI + 50% KCl , был расплавлен, выдержан при температуре ниже солидуса на 20°C в течение двух часов, закален во льду. Дифрактограмма показала, что при кристаллизации образовалось две фазы: хлорид натрия и йодид калия (рис. 4.8).

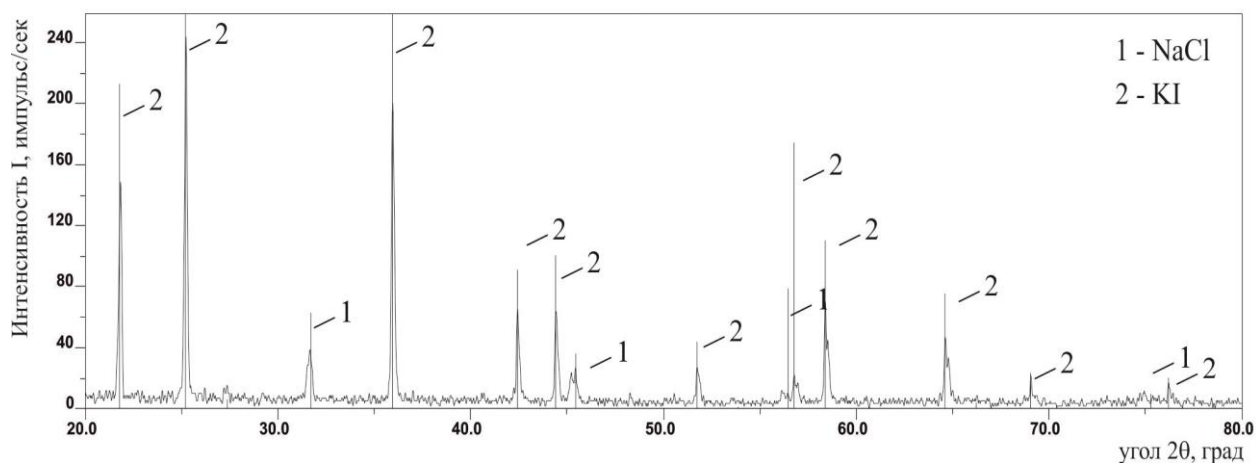


Рисунок 4.8 – Дифрактограмма образца состава 50% NaI + 50% KCl

Для построения древа фаз и исследования кристаллизующихся фаз систем $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ необходимо было подтвердить образование соединения Na_3ClWO_4 , поскольку справочные данные о нем в литературе отсутствовали. Проведен РФА образца 50% NaCl + 50% Na_2WO_4 , результаты которого подтверждают образование одной фазы. На полученной дифрактограмме рефлексы отнесены к Na_3ClWO_4 (рис. 4.9), в дальнейшем они использованы для интерпретации результатов РФА других образцов, содержащих данное соединение.

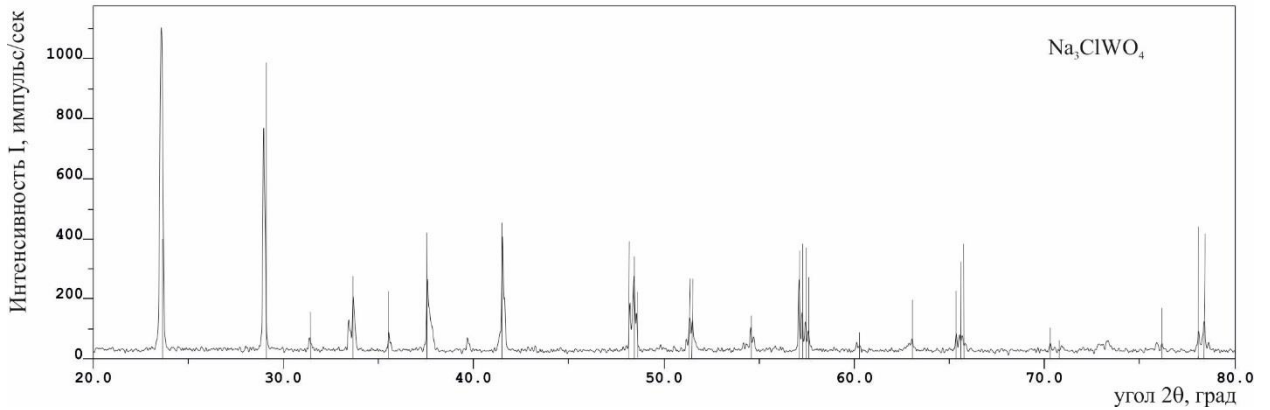


Рисунок 4.9 – Дифрактограмма образца состава 50% NaCl + 50% Na₂WO₄

Для систем различной мерности определены и рассчитаны удельные энтальпии плавления, объемные энтальпии плавления по формулам (3.1), (3.2), (3.3) и по правилу аддитивности представлены в табл. 4.1. Данные сведены в таблицу с удельной энтальпией плавления, для эвтектических смесей до 500°C, где $\Delta_m H$ измеряются и вычисляются различными методами [99, 145]. Вычисление осуществляется по формулам (3.1), (3.2), (3.3), глава 1. В последнем столбце табл. 4.1 приведены данные по удельным энтальпиям плавления, рассчитанным по правилу аддитивности.

Таблица 4.1 Термодинамические характеристики исследованных составов

Состав	Экспериментальные данные, кДж/кг		Теоретический расчет, кДж/кг	
	$\Delta_m H$ (3.1)	$\Delta_m H$ (3.2)	$\Delta_m H$ (3.3)	$\Delta_m H$ по аддитивности
NaCl-NaI-Na ₂ CrO ₄ (эвтектика)	144	146	141	237
NaCl-KI-K ₂ CrO ₄ (эвтектика)	185	190	177	364
NaI-Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄ (НРТР с минимумом)	201	202	141	184
NaCl-KCl-KI-K ₂ CrO ₄ (эвтектика)	258	267	263	380
KCl-KI-K ₂ WO ₄ (эвтектика)	169	178	176	186
Na ₂ WO ₄ -D ₁ -KI (эвтектика)	200	205	203	208

Из табл. 4.1 можно сделать следующее заключение: экспериментальные и расчетные данные находятся в пределах сходимости. Однако, минимальные отклонения экспериментальных и расчетных данных в удельных энтальпиях плавления отмечены для эвтектических составов, а максимальные – для непрерывных рядов твердых растворов. В табл. 4.2, 4.3 для изученных систем сведены фазовые реакции и состав низкоплавких смесей.

Таблица 4.2 – Характеристики точек невариантного равновесия в системах

№	Наименование системы	Точки невариантных равновесий						
		Состав, мольная доля, выраженная в % экв.				Характер точек	Т _{пл.} , °С	Энтальпия плавления, кДж/кг
		I	II	III	IV			
п/п								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	NaI-Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄ *	53.0	19.0	28.0	-	M ₂	499	201
2	NaCl-NaI-Na ₂ CrO ₄	16.0	32.0	52.0	-	E ₁₃	481	144
3	NaCl-Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄ *	43.0	41.0	16.0	-	R ₁	563	-
4	KCl-K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	-	-	-	-	-	НРТР	-
5	KCl-KI-K ₂ CrO ₄	37.0	39.5	23.5	-	E ₁₆	552	-
6	NaCl-KCl-KI-K ₂ CrO ₄	42.40	0.25	30.92	26.43	E ₁ [□]	451	258
7	NaCl-KI-K ₂ CrO ₄	42.5	31.0	26.5	-	E ₁₈	455	185
8	NaCl-NaI-Na ₂ WO ₄	6.0	40.0	54.0	-	E ₁₄	531	-
		33.0	49.0	18.0	-	E ₁₅	542	-
9	KCl-KI-K ₂ WO ₄	36.0	29.0	35.0	-	E ₁₇	525	169
10	Na ₂ WO ₄ -D ₁ -KI	37.0	26.0	37.0	-	E ₁₉	506	200
11	KI-K ₂ CrO ₄ -D ₁	41.0	13.0	46.0	-	E ₂₀	455	-
12	D ₁ -KI	56.0	44.0	-	-	e ₁₆	520	-
13	D ₁ -NaI	59.0	41.0	-	-	e ₁₅	554	-
14	D ₁ -K ₂ CrO ₄	73.84	26.16	-	-	e ₁₇	562	-

*В мольных %

Таблица 4.3 - Фазовые реакции в изученных системах

Системы	Элемент диаграммы	Фазовые реакции
1	2	3
NaI-Na ₂ CrO ₄ - Na ₂ WO ₄	моновариантная линия: e ₁₂ - e ₄	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI} + \text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
	точка M ₂	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI} + \text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
KCl-K ₂ CrO ₄ - K ₂ WO ₄	моновариантная линия e ₁₁ - e ₂	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{K}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
NaCl-NaI-Na ₂ CrO ₄	точка E ₁	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{NaI} + \beta_1 - \text{Na}_2\text{CrO}_4$
	моновариантные линии: e ₄ - E ₁	$\text{Ж} \rightleftharpoons \beta_1 - \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaI}$
	e ₅ - E ₁	$\text{Ж} \rightleftharpoons \beta_1 - \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl}$
	e ₆ - E ₁	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{NaI}$
NaCl-Na ₂ CrO ₄ - Na ₂ WO ₄	точка R ₁	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{D}_1 + \text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
	моновариантные линии: e ₉ - R ₁	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{D}_1 + \text{NaCl}$
	e ₈ - R ₁	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{D}_1 + \text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
	e ₅ - R ₁	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
KCl-KI-K ₂ CrO ₄	точка E ₂	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{KI} + \alpha_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4$
	моновариантные линии: e ₂ - E ₂	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl}$
	e ₃ - E ₂	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{KI}$
	e ₁ - E ₂	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KI}$
NaCl-KI-K ₂ CrO ₄	точка E ₃	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KI} + \alpha_4 - \text{K}_2\text{CrO}_4$
	моновариантные линии: e ₃ - E ₁₈	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha_4 - \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl}$
	e ₇ - E ₁₈	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KI}$
	e ₁ - E ₁₈	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha_4 - \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KI}$
KCl-KI-K ₂ WO ₄	точка E ₁₇	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{KCl})_{\text{ss}} + (\text{KI})_{\text{ss}} + \gamma - \text{K}_2\text{WO}_4$
	моновариантные линии: e ₁₁ -E ₁₇	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{KCl})_{\text{ss}} + \gamma - \text{K}_2\text{WO}_4$
	e ₁₃ -E ₁₇	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{KI})_{\text{ss}} + \gamma - \text{K}_2\text{WO}_4$
	e ₃ -E ₁₇	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{KCl})_{\text{ss}} + (\text{KI})_{\text{ss}}$

Продолжение табл.4.3

1	2	3
NaCl-KCl-KI- K ₂ CrO ₄	точка E ₁ [□]	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaCl})_{\text{ss}} + (\text{KCl})_{\text{ss}} + \text{KI} + \alpha_5 - \text{K}_2\text{CrO}_4$
	моновариантные линии: E ₂ - E ₁ [□]	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{KCl})_{\text{ss}} + \text{KI} + \alpha_5 - \text{K}_2\text{CrO}_4$
	E ₃ - E ₁ [□]	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaCl})_{\text{ss}} + \text{KI} + \alpha_5 - \text{K}_2\text{CrO}_4$
	E ₆ - E ₁ [□]	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaCl})_{\text{ss}} + (\text{KCl})_{\text{ss}} + \text{KI}$
NaCl-NaI-Na ₂ WO ₄	точка E ₁₄	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaI})_{\text{ss}} + \alpha - \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	точка E ₁₅	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaI})_{\text{ss}} + (\text{NaCl})_{\text{ss}} + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	моновариантные линии: e ₁₂ -E ₁₄	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaI})_{\text{ss}} + \alpha - \text{Na}_2\text{WO}_4$
	e ₈ -E ₁₄	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha - \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	e ₁₅ -E ₁₄	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaI})_{\text{ss}} + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	e ₉ - E ₁₅	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaCl})_{\text{ss}} + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	e ₆ - E ₁₅	$\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{NaCl})_{\text{ss}} + (\text{NaI})_{\text{ss}}$
Na ₂ WO ₄ -D ₁ -KI	точка E ₁₉	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KI} + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	моновариантные линии: e ₈ -E ₁₉	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	e ₁₆ -E ₁₉	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KI} + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	e ₁₄ -E ₁₉	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KI} + \text{Na}_2\text{WO}_4$
KI-K ₂ CrO ₄ -D ₁	точка E ₂₀	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4 + \text{KI} + \alpha_6 - \text{K}_2\text{CrO}_4$
	моновариантные линии: e ₁₇ -E ₂₀	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4 + \alpha_6 - \text{K}_2\text{CrO}_4$
	e ₁₆ -E ₂₀	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4 + \text{KI}$
	e ₁ -E ₂₀	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KI} + \alpha_6 - \text{K}_2\text{CrO}_4$
D ₁ -KI	точка e ₁₆	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4 + \text{KI}$
D ₁ -NaI	точка e ₁₅	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4 + \text{NaI}$
D ₁ -K ₂ CrO ₄	точка e ₁₅	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4 + \alpha_7 - \text{K}_2\text{CrO}_4$

Для самого низкоплавкого состава $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ записаны термоквивые на дериватографе. На рис. 4.10, 4.11 представлены квивые нагривания и охлаждения эвтектической смеси. На дериватограммах фиксируются по два тепловых эффекта. Первый соответствует полиморфному превращению хромата калия, а второй – плавлению (кристаллизации) эвтектики. Исходя из этого можно сделать вывод о том, что в тетраэдре $\text{NaCl-KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ происходят только фазовые реакции. Линия TG отвечает потере массы. В исследованном образце потеря массы составляет 0,9 мг (0,09 %) при температуре выше 700 °С.

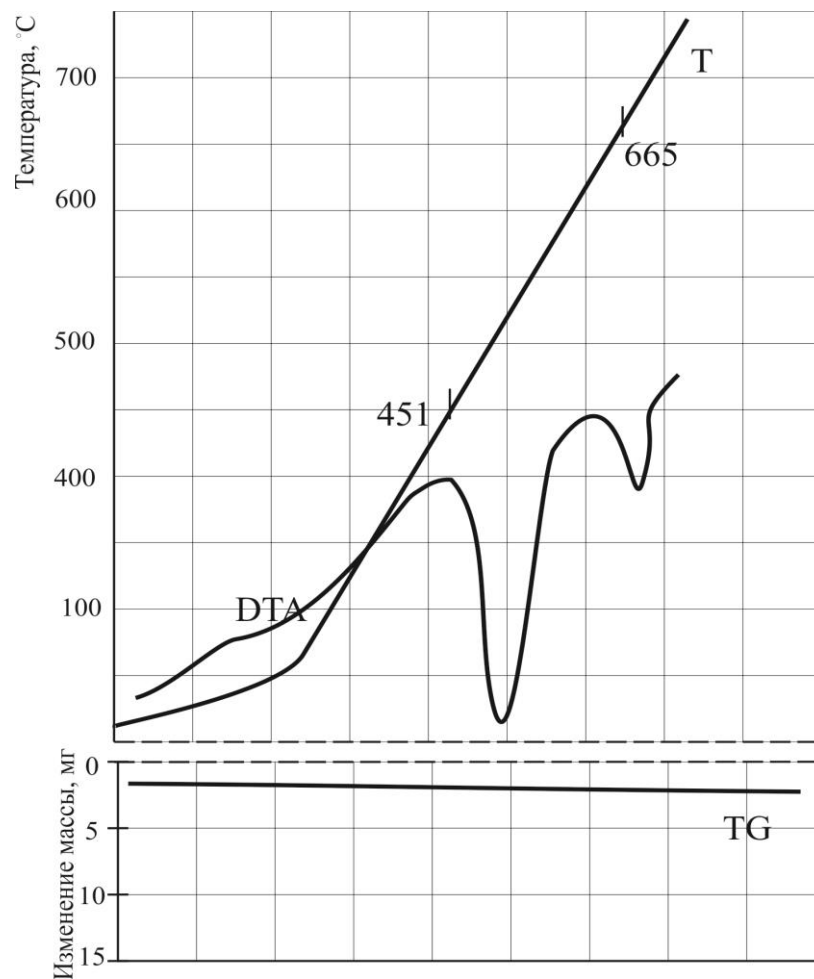


Рисунок 4.10 – Дериватограмма нагривания образца состава 0.25% KCl + 42.40% NaCl + 30.92 % KI + 26.43% K_2CrO_4

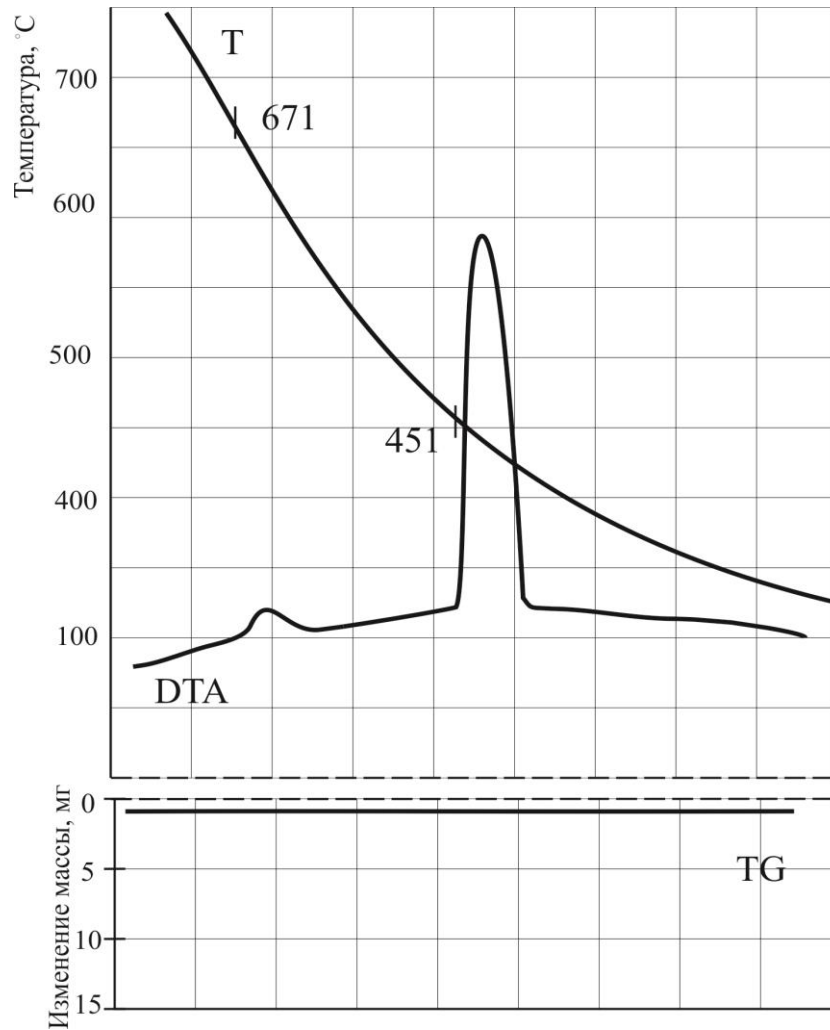


Рисунок 4.11 – Дериватограмма охлаждения образца состава $\text{NaCl} + 30.92\% \text{KI} + 26.43\% \text{K}_2\text{CrO}_4$

Анализируя экспериментальные результаты измерения удельной энтальпии плавления невариантных смесей, следует выделить наибольшую величину у четырехкомпонентной эвтектической смеси системы $\text{NaCl-KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ (табл. 4.1). Величина (258 кДж/кг) удельной энтальпии в совокупности с остальными выявленными характеристиками (температура плавления, состав смеси) служит основой для рекомендации эвтектического сплава $E_1^{\square}451$ в качестве ТАМ. Остальные сплавы могут быть рекомендованы к использованию в качестве расплавляемых электролитов для ХИТ, сред для электролитического выделения металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты заключаются в следующем:

1. Впервые проведено разбиение на симплексы и построены древа фаз четырехкомпонентных взаимных систем Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I , CrO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I , WO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} и пятикомпонентной взаимной системы Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , подтвержденные экспериментально методами ДТА и РФА. Установлено, что древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I , CrO_4^{2-} имеет линейное строение, а древо фаз двух четырехкомпонентных взаимных систем Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I , WO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} и пятикомпонентной взаимной системы Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} имеют циклическое строение.

2. На основании древ фаз проведен прогноз кристаллизующихся фаз и методами ионного баланса и конверсионным описано химическое взаимодействие в системах Na^+ , $\text{K}^+||\text{I}$, WO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, WO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I , CrO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I , WO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} .

3. Методом ДТА исследованы 7 трехкомпонентных систем NaCl - NaI - Na_2CrO_4 , NaCl - NaI - Na_2WO_4 , NaCl - Na_2CrO_4 - Na_2WO_4 , NaI - Na_2CrO_4 - Na_2WO_4 , KCl - KI - K_2CrO_4 , KCl - KI - K_2WO_4 , KCl - K_2CrO_4 - K_2WO_4 , 3 стабильных треугольника D_1 - KI - K_2CrO_4 , NaCl - KI - K_2CrO_4 , D_1 - KI - Na_2WO_4 , 1 стабильный тетраэдр KCl - KI - K_2CrO_4 - NaCl , 3 четырехкомпонентные взаимные системы Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I , CrO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I , WO_4^{2-} и 3 стабильных секущих D_1 - KI , D_1 - K_2CrO_4 , D_1 - NaI , входящие в четырехкомпонентные взаимные системы Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I , CrO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I , WO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} . Выявлены характеристики (состав, температура плавления и энтальпия плавления) эвтектических сплавов в четырех трехкомпонентных системах (KCl - KI - K_2CrO_4 , KCl - KI - K_2WO_4 , NaCl - NaI - Na_2CrO_4 , NaCl - NaI - Na_2WO_4), в трех квазитройных системах (D_1 - KI , D_1 - K_2CrO_4 , D_1 - NaI), в трех стабильных треугольниках (D_1 - KI - K_2CrO_4 , NaCl - KI - K_2CrO_4 , D_1 - KI - Na_2WO_4), в одном

стабильном тетраэдре ($\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl}$), а также смеси, отвечающей составу минимума на моновариантной кривой в трехкомпонентной системе $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ и смеси в точке выклинивания трехкомпонентной системы $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$.

4. Проведен прогноз поверхности ликвидуса в ранее не исследованных системах $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{KCl-KI-K}_2\text{MoO}_4$ на основе рядов систем $\text{Na}^+(\text{K}^+)\|\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{ЭO}_4$ ($\text{Э} - \text{Cr, Mo, W}$). Ликвидус в системе $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{MoO}_4$ должен включать три поверхности кристаллизации, как и все эвтектические системы ряда $\text{KCl-KI-K}_2\text{ЭO}_4$ ($\text{Э} - \text{Cr, Mo, W}$).

5. Экспериментально определены и рассчитаны удельные (молярные) энтальпии плавления некоторых низкоплавких смесей систем $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-KI}$. Максимальную удельную энтальпию плавления 258 кДж/кг имеет эвтектический сплав системы $\text{NaCl-KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, а минимальную удельную энтальпию плавления 144 кДж/кг имеет эвтектический сплав системы $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$. Выявленные смеси могут быть рекомендованы в качестве основы теплоаккумулирующих материалов и электролитов среднетемпературных ХИТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ding, L. Development and performance research of new sensitive materials for microwave deicing pavement at different frequencies. / W. Xuancang, Xuzhong C., C. Bing // Cold Reg. Scie. and Tech .– 2021. – V. 181. – P. 103-106.
2. Qinrong, S. Functional phase change composites with highly efficient electrical to thermal energy conversion. / N. Zhang, H. Zhang, X. Yu, Y. Ding, Y.Yuan // Renewable energy . – 2020. –V. 145. – P. 2629-2636.
3. Robertson, S. G. Design and performance of a molten fluoride. / Review of Scientific Instruments. – 2021. –V. 92. – P. 1-11.
4. Dye, J. L. The alkali metals: 200 years of surprises. / J. L Dye // Phil. trans. of the royal society a math., phys. and eng. scien. –2015. – V. 373 (2037), – P. 1354-1365.
5. Делимарский, Ю.К. Прикладная химия ионных расплавов. / Ю.К. Делимарский, Л.П. Барчук. – Киев: Наук.думка. – 1988. – 192 с.
6. Уббелоде, А.Р. Расплавленное состояние вещества. / А.Р. Уббелоде. – М.: Металлургия. – 1982. – 376 с.
7. Marcelle, G.-E. Recent Progress in Alkali Nitrate/Nitrite Developments for Solar Thermal Power Applications. / G. - E. Marcelle // Molt. Salts Chem. and Tech., – 2014.– V. 74. – P. 1-8.
8. Инновационные новости Германии «bmwi.de» : сайт / Федеральное Министерство экономики и защиты климата Германии. – Германия : 2021 — . URL :<https://www.german-energy-solutions.de/GES/Redaktion/EN/News/2021/20211103-molten-salt-heat-storage.html> (дата обращения: 06.06.2018). — Режим доступа: свободный.
9. Багоцкий, В.С. Химические источники тока. / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. – М.: Энергоиздат, –1981. –360 с.
10. Варыпаев, Н.Н. Химические источники тока: учеб. пособие для хим.-технол. специальностей вузов. / Н.Н. Варыпаев, – М.: Высшая школа, – 1990. – 240 с.

11. Коровин, Н.В. Химические источники тока: Справочник / Н.В. Коровин, А.М. Скундин. // – М.: Издательство МЭИ. –2003. – 740 с.
12. Патент № 2340982 Российская Федерация, МПК H01M 6/20 (2008). С1. Электролит для химического источника тока: завл. 25.07.2007 : опубл. 10.12.2008 / Губанова Т.В., Гаркушин И.К., Фролов Е.И. – 4 с.
13. Патент № 2399994 Российская Федерация, МПК H01M 6/20 (2010) С1. Электролит для химического источника тока: заявл. 17.08.2009 : опубл. 20.09.2010 / Фролов Е.И., Гаркушин И.К., Филиппова Г.А., Губанова Т.В., Баталов Н.Н. – 4 с.
14. Liu, Y. Molten salt electrolyte based on alkali bis(fluorosulfonyl)imides for lithium batteries. / Zhou S., Han H., Li H., Nie J., Zhou Z., Chen L., Huang X. // *Electrochim. Acta.* – 2013.– V. 1. – P. 524-529.
15. Fujiwara, S. New molten salt systems for high-temperature molten salt batteries:LiF-LiCl-LiBr-based quaternary systems. / Inaba M., Tasaka A. // *J. of Power Sources.* – 2010. – V. 61. – P. 7691-7700.
16. Fujiwara, S. New molten salt systems for high-temperature molten salt batteries: Ternary andquaternary molten salt systems based on LiF-LiCl, LiF-LiBr, and LiCl-LiBr. / Inaba M., Tasaka A. // *J. of Power Sources.* – 2011. – V. 54. – P. 4012-4018.
17. Renaud, E. Patrice Chartrand Thermodynamic evaluation and optimization of the Li,Na,K,Mg,Ca,Sr||F,Cl reciprocal system / Robelin C., Gheribi A. E. // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2011. –V. 9. – P. 1286-1298.
18. Bennion, D.N. Mathematical Model of a Lithium-Water Electrochemical Power Cell. / Bennion D.N., Littauer E.L. // *J. Electrochem. Soc.* – 1976. – V. 123.
19. Патент № 2605911 Российская Федерация, МПК H01G 9/145, H01M 10/12 С2. Электрохимическое устройство для накопления энергии: заявл. 07.02.2014 : 27.12.2016 / А.И. Беляков, Н.В. Ходыревская, М.С. Звягинцев. – 12 с.

20. Патент № 2183368 Российская Федерация, МПК H01M 4/102, H01M 10/40 C2. Электрод для аккумулятора с неводным электролитом: заявл. 27.05.1998 : опубл. 10.06.2002 / Т. Иидзима, С. Куроэ, Т. Такахаси, Д.В. Адамсон. – 12 с.

21. Патент № 2349003 Российская Федерация, МПК H01M 6/18 C1. Твердый электролит для химического источника тока: заявл. 24.12.2007 : опубл. 10.03.2008 / Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман. – 14 с.

22. Патент № 2708770 Российская Федерация, МПК H01M 6/10, F42C 19/00, F42C 19/12 C1. Ампульный химический источник тока для артиллерийских боеприпасов: заявл. 21.06.2019 : опубл. 11.12.2019 / Н.С. Кузнецов. – 6 с.

23. Патент № 2402840 Российская Федерация, МПК H01M 6/16, H01M 10/056 C2. Электролит и химический источник электрической энергии заявл. 11.01.2006 : опубл. 27.10.2010 / В. Колосницын, Е. Карасева. – 20 с.

24. Патент № 2636271 Российская Федерация, МПК H01M 10/46, H01M 2/06, H01M 2/20, H01B 1/38 C1. Электролит и химический источник электрической энергии: заявл. 27.12.2016 : опубл. 22.11.2017. – 17 с.

25. Патент № 2312068 Российская Федерация, МПК C01G 41/00 C2. Расплав для получения порошков оксидных натрий - вольфрамовых бронз: заявл. 24.10.2005 : опубл. 10.12.2007 / Б.К. Шурдумов, Г.К. Шурдумов, А.Б. Шурдумов. – 5 с.

26. Патент № 2484556 Российская Федерация, МПК H01M6/36 C2. Электролит для химического источника тока: заявл. 15.07.2011 : опубл. 10.06.2013 / Е.И. Малышева, И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова и др. – 4 с.

27. Патент № 2672675 Российская Федерация, МПК H01M 4/48, H01G 11/46 C2. Материал на вольфрамовой основе, супераккумулятор и суперконденсатор: заявл. 19.05.2014 : опубл. 19.11.2018 / Ю. Чжан. – 10 с.

28. Патент № 2399994 Российская Федерация, МПК H01M 6/20 C1. Электролит для химического источника тока: заявл. 17.08.2009 : опубл. 20.09.2010 / Е.И. Фролов, И.К. Гаркушин, Г.А. Филиппова и др. – 4 с.
29. Туманова, Н.Х. Гальванические покрытия из ионных расплавов / Н.Х. Туманова, Л.П. Барчук. // Киев: Техніка. – 1983. – 166 с.
30. Патент № 425984 СССР, МКИ C23C 8/42. Состав для электролизного борирования: опубл. 30.04.74 / Л. С. Ляхович, Л. Н. Косачевский, Ю. В. Туров и др. – 2 с.
31. Mellors, G.W. Electrodeposition of coherent deposits of refractory metals. 3. Zirconium / G.W. Mellors, S. Senderoff // J. Electrochem. Soc. – 1966. T 113. – N 1. – P. 60-66.
32. Gong, Q. Molten iodide salt electrolyte for low-temperature low-cost sodium-based liquid metal battery / Q. Gong, W. Ding, A. Bonk, H. Li // J. of Pow. Sour. – 2020. – N 11. – P. 1-18.
33. Патент № 2344500 Российская Федерация, МПК G21C 1/02 C2. Ядерный реактор с активной зоной в виде солевого расплава: заявл. 10.10.2006 : опубл. 20.01.2009 / Бекетов А.Р., Васин Б.Д., Волкович В.А. и др. – 6 с.
34. Делимарский, Ю.К. Ионные расплавы в современной технике / Ю.К. Делимарский. – М.: Metallurgia. – 1981. – 112 с.
35. Sun, Q. Functional phase change composites with highly efficient electrical to thermal energy conversion / Zhang N., Zhang H., Yu X., Ding Y., Yuan Y // Renewable ener. – 2020. – V. 145. – P. 2629-2636.
36. Halper, M.S. Supercapacitors: A Brief Overview. / M.S. Halper, J.C. Ellenbogen // McLean, Virginia, MITRE Nanosys. Gr. – 2006. – V.123. – P.43-50.
37. Мальцев, Д.С. Физико-химические основы процессов с участием урана в системе «эвтектический расплав LiCl-KCl-CsCl–жидкий металл (сплав)»: дис. ... канд. хим наук: 05.17.02 : / Мальцев Дмитрий Сергеевич. – Екатеринбург. – 2015. – 166 с.

38. Вильке, К.Т. Выращивание кристаллов / К.Т. Вильке. – Л.: Недра. – 1977. – 600 с.
39. Стасевич, В.Н. Технология монокристаллов / В.Н. Стасевич. – М.: Радио и связь. – 1990. – 272 с.
40. Лодиз Р., Панкер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир. – 1974. – 540 с.
41. Черкашин, Ю.С. Неорганические расплавы-катализаторы превращения органических веществ / Ю.С. Черкашин, Е.В. Пантелеев, И.В. Шакиров, А.П. Хайменов. – М.: Наука. – 1989. – 134 с.
42. Беляев, И.Н. Ионные расплавы как среды для синтеза неорганических веществ / Беляев И.Н., Евстифеева Е.Н. // Ионные расплавы. – Киев: Наук.думка. – 1975. Вып. 3. – С. 153-166.
43. Боева, М.К. Фазовые равновесия в процессах синтеза неорганических материалов [Электронный ресурс]. монография / М.К. Боева, И. К. Гаркушин, Н. А. Аминева. – Самара: СамГТУ. – 2007. – 306 с.
44. Чечеткин, А. В. Высокотемпературные теплоносители / Чечеткин А. В. – М.: Энергия. – 1971. – 496 с.
45. Присяжный, В.Д. Химические процессы в расплавленных солевых средах. / Присяжный В.Д., Кириллов С.А. // Ионные расплавы. – Киев: Наук.думка. – 1975. Вып. 3. – С. 82-90.
46. Флюсы и шлаки: материалы Международного семинара (Никополь, 1974 г.) / отв. ред. Б.Е. Патон. – Киев: Наукова думка. – 1975. – 74 с.
47. Нестехиометрические соединения / Под ред. Л. Минделькорна. – М.: Химия. – 1971. – 608 с.
48. Оксидные бронзы / Под ред. В.И. Спицина. – М.: Наука. – 1982. – 192 с.

49. Великанов, А.А. Электролиз сульфидных расплавов как метод переработки сырья в цветной металлургии / Великанов А.А. // Электрохимия и расплавы. – М.: Наука. – 1974. – С. 94-99.
50. Васько, А.Т. Электрохимия тугоплавких металлов / Васько А.Т., Ковач С.К. – Киев: Техника. – 1983. – 160 с.
51. Ritchie, A. Recent developments and likely advances in lithium-ion batteries / Ritchie A., Wilmont H. // J. of Pow. Sourc.. – 2006. – Т. 162. – №. 2. – P. 809–812
52. Chen, F. Dynamic heterogeneity and ionic conduction in an organic ionic plastic crystal and the role of vacancies / Chen F., Howlett P., Forsyth M. // J. of Phys. Chem. – 2013. – V. 11. – N.1. – P. 105-114.
53. Wallez, G. Identification and characterisation of mineral phases in polychrome stuccoes from Italian Reinassance / Gilles Wallez and other // J. of Sol. St. Chem. – 2014 – N.5. – P.225-230
54. Ding, Y. Ionic conduction in an organic ionic properties / Ding, Y. and other // Rare Metals. – 2006. – V. 25. – N.4. –P. 316-320.
55. Wu, Y.-T. Experimental study on the heat transfer characteristics of a low melting point salt in a parabolictrough solar collector system / Wu Y.-T., Liu Sh.-W., Xiong Y.-X., Ma Ch.-F., Ding Y.-L. // App. Therm. Engin. – 2015. – N.89. – P. 748-754.
56. Byrappa, K. Hydrothermal Synthesis and Crystal Growth of Fluorides, Sulfides, Tungstates, Molybdates, and Related Compounds / Byrappa K., Yoshimura M. // Handbook of Hydrotherm Technology (Second Edition). – 2013. – P. 509-512
57. Sun, Zh. M. On the effect of environment on spontaneous growth of lead whiskers from commercial brasses at roomtemperature / Sun Zh. M., Hashimoto H., Barsoum W. M. // J. Acta Mater. – 2007. – N.55. – P. 3387–3396.

58. Hu, J. Grain growth by multiple ordered coalescence of nanocrystals during spark plasma sintering of SrTiO nanopowders / J. Hu, Z. Shen. // J. Acta Mater. – 2012, – V.60. – P. 6405–6412.

59. Гаркушин, И.К. Поиск электролитов для химических источников тока на основе древ фаз (древ кристаллизации) солевых систем / И.К. Гаркушин, Г.Е. Егорцев, М.А. Истомова // Электрохимическая энергетика. – 2009. – Т. 9. – № 2. – С. 95-109.

60. Патент № 2449427 Российская Федерация, МПК H01M6/18 C1. Твердотельный электрохимический источник тока: заявл. 29.12.2010 : опубл. 27.04.2012 / А.Н. Чаплыгин, С.А. Киселев, В.В. Тарасов, К.А.Сапронов. – 7 с.

61. Патент № 2466938 Российская Федерация, МПК C01G39/00 C2. Способ преобразования хлоридов щелочноземельных металлов в вольфраматы и молибдаты и его применение: заявл. 02.09.2008 : опубл. 10.10.2011 / Д.Юдри, И. Барде, Ф. Бар, Ф. Деньяр, С. Жобик. – 12 с.

62. Аносов, В.Я. Введение в физико-химический анализ. Изд-е 4 доп. / В.Я. Аносова, М.А.Клочко. – М.: АН СССР. – 1940. – 563 с.

63. Гаркушин, И.К. Теоретические и экспериментальные методы исследования многокомпонентных систем: учеб.пособие / И.К.Гаркушин, И.М. Кондратюк, Г.Е.Егорцев, М.А.Истомова. – Самара: Изд-во Самар.гос.техн. ун-та. – 2012. – С.125.

64. Трунин, А.С. Комплексная методология изучения многокомпонентных систем / А.С. Трунин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т. – 1977. – 308 с.

65. Егунов, В.П. Введение в термический анализ / В.П. Егунов. – Самара.: СамВен. – 1997. – С. 215

66. Аносов, В.Я. Основные начала физико-химического анализа / В.Я. Аносов, С.А. Погодин. – М.:АН СССР. – 1947. – 863 с.

67. Чареев, А. А. Фазовые диаграммы. Часть 1: учебное пособие/А.А. Чареев. – Дубна: Международный университет природы, общества и человека ", 2013. — 60 с.
68. Курнаков, Н.С. Избранные труды: В 3 т. / Н.С. Курнаков. – М.: АН СССР. – 1960. – Т. 1. – 596 с.
69. 58. Курнаков, Н.С. Избранные труды: В 3 т. / Н.С. Курнаков. – М.: АН СССР. – 1960. – Т. 2. – 611 с.
70. 59. Курнаков, Н.С. Избранные труды: В 3 т. / Н.С. Курнаков. – М.: АН СССР. – 1960. – Т. 3. – 567 с.
71. Посыпайко, В.И. Методы исследования многокомпонентных систем. / В.И. Посыпайко. – М.: Наука. – 1978. – 255 с.
72. Оре, О. Теория графов. / О. Оре. – М.: Наука. – 1980. – 336 с.
73. Посыпайко, В.И. Новый метод триангуляции (разбиения) диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением теории графов / Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Первикова В.Н., Краева А.Г., Давыдова Л.С. // Журн. неорган. химии. – 1973. – Т. 17. – №. 11. – С. 3051-3056.
74. Посыпайко, В.И. Правила триангуляции диаграмм состав – свойство многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Первикова В.Н., Краева А.Г., Давыдова Л.С. Правила триангуляции диаграмм состав – свойство многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями // Журн. неорган. химии. – 1973. – Т. 18. – №. 12. – С. 3306-3313.
75. Краева, А.Г. О комбинаторной геометрии многокомпонентных систем / Краева А.Г. // Журн. геол. и геофиз. – 1970. – №7. – С. 121-123.
76. Краева, А.Г. Определение комплексов триангуляции n-мерных полиэдров / Краева А.Г. // Прикладная многомерная геометрия: Сб. трудов МАИ. – М.: МАИ. – 1969. – № 187. – С. 76-82.

77. Словарь-справочник по физико-химическому анализу: учеб. пособие. / И.К. Гаркушин, М.А. Истомова. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т. – 2012. – 237 с.

78. Сечной, А.И. Описание химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных системах на основе их дифференциации / А.И. Сечной, И.К.Гаркушин, А.С.Трунин. // Журн. неорг. химии. – 1988. – Т. 33. – № 4. – С. 1014-1018.

79. Козырева, Н.А. Матрицы фигур конверсии пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей. / Н.А. Козырева / Доклады РАН. – 1992. – Т. 325. – №3. – С. 530-535.

80. Посыпайко, В.И. Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных солевых систем. / В.И. Посыпайко, Н.А. Васина, Е.С. Грызлова // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 23. – № 5. – С. 1191-1194.

81. Радищев, В.П. Многокомпонентные системы. / В.П. Радищев – М.: Деп. в ВИНТИ АН СССР. – 1963. – №1516-63. – С.502.

82. Сечной, А.И. Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие: учеб. пособие. / А.И. Сечной, И.К. Гаркушин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т. – 1999. – 116 с.

83. Трунин, А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. / А.С. Трунин, А.С. Космынин. – Куйбышев. – 1977. – 68 с. – Деп. в ВИНТИ 12.04.77. – № 1372 – 77.

84. Мощенская, Е.Ю. Расчет составов и температур плавления эвтектик в тройных системах: учеб.пособие. / Е.Ю. Мощенская, И.К. Гаркушин, Е.И. Фролов. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 112 с.

85. Мартынова, Н.С. Расчет состава тройной эвтектики простой эвтектической системы по данным о бинарных эвтектиках и компонентах /

Н.С. Мартынова, М.П. Сусарев. // Журн. прикл. химии. – 1971. – Т. 44. – № 12. – С. 2643–2646

86. Воздвиженский, В. А. Прогноз двойных диаграмм состояния / В. А. Воздвиженский. – М.: Metallurgy. – 1975. – 224 с.

87. Гаркушин, И.К. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, А.С. Петров, Б.В. Анипченко. – М.: Машиностроение-1. – 2005. – 118 с.

88. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – Киев: Наукова думка. – 1970. – 544 с.

89. Бережной, А.С. Оценка температурной границы субсолидусного состояния многокомпонентных систем / А.С. Бережной // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1970. – Т. 6. – № 8. – С. 1396–1400.

90. Гаркушин, И.К. Физико-химические принципы синтеза многокомпонентных солевых композиций / И.К. Гаркушин, Т.Т. Мифтахов, Б.В. Анипченко, И.М. Кондратюк // Журн. неорг. химии. – 1998 – Т. 43, № 4. – С. 657–661.

91. Lukas, H. Computational Thermodynamics: The Calphad Method / H. Lukas, G. Suzana // Cambr. Univ. Press. – 2007. – 324 p.

92. Saunders, N. Calphad Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide / N. Saunders, A.P. Miodownik // Volume 1 Pergamon. – 1998/2005. – 497 p.

93. Liu, Z.-K. Computational Thermodynamics of Materials / Z.-K. Liu, Y. Wang // Cambr. Univ. Press. – 2016. – 259 p.

94. Gao, M.C. High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications / M.C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang // Spring. Internat. Publ. – 2016. – 524 p.

95. Lalena, J.N. Principles of Inorganic Materials Design 2nd Edition / J.N. Lalena, D.A. Cleary // Wiley. – 2010. – 613 p.

96. Желанина, А.В. Использование программного комплекса Thermocalc для расчета температуры полиморфного (a+b) →b-превращения в двухфазном титановом сплаве / Желанина А.В., Чухина Е.В., Шолохова А.Ю., Илларионов А.Г. // Сборник мат. и докл. XVII Межд. науч.-тех. Урал. шк. – семинара металловедов – молодых ученых. Ключевой центр превосходства "Материаловед. перспек. металлсод. матер. и технологий их обработки"; Екатеринбург. – 2016. –С.314-317

97. Трунин, А.С. Визуально-политермический метод. / А.С. Трунин, Д.Г. Петрова. – Куйбышев. – 1977. – 93 с. – Деп. в ВИНТИ 20.02.78. – № 584 – 78.

98. Воскресенская, Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. / Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсеева, С.И. Беруль, И.П. Верещатина – М.: Изд-во АН СССР. – 1961. – Т. 1. – 845 с.

99. Егунов, В.П. Введение в термический анализ / В.П.Егунов. – Самара, – 1996. – 270с.

100. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир. – 1978. – 528 с.

101. Берг, Л. Введение в термографию / Л. Берг. – М.: Наука. – 1969. – 395 с.

102. Бурмистрова, Н.П. Комплексный термический анализ. / Н.П. Бурмистров, К.П. Прибылов, В.П. Савельев – Казань: Издательство Казанского университета. – 1981. – 110 с.

103. Афиногенов, Ю.П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем: учебное пособие / Ю.П. Афиногенов, Е.Г.Гончаров, Г.В.Семенова и др // – М.: МФТИ. – 2006. – 332 с.

104. Харитонова, Е.П., Задача. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии, метод.пособ / Е.П. Харитонова. – МГУ. – 2010. – 17 с.

105. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, Трунов В.К. – М.: Изд. МГУ. – 1976. – 321 с.
106. Ковба, Л.М. Рентгенография в неорганической химии. / Л.М. Ковба. – М.: Изд. МГУ. – 1991. – 256 с.
107. Латыпов, З.М. Рентгенография как метод исследования гетерогенных равновесий. / З.М. Латыпов, Р.Г. Фицева, З.З. Ибрагимова. – Казань: Изд-во КГУ. – 2006. – 38 с.
108. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учеб. Пособие для вузов / С.С.Горелик, Ю.А.Скаков, Л.Н.Расторгуев. – 3-е изд. доп.и перераб. – М.:МИСИС. – 1994. – 328 с.
109. Гаркушин И.К., Физико-химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития и калия / И.К. Гаркушин, М.А. Демина, ЕМ. Дворянова. – Самара: Самар. гос. тех. ун-т. – 2014. – 135 с
110. Гаркушин И.К., Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из солей лития и калия: монография / И.К. Гаркушин, Е.И. Сорокина, Т.В. Губанова, В.Г. Бвмбуров. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2012. –164 с.
111. Гаркушин И.К., Фазовые равновесия в системах с участием солей лития: монография / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, Е.И. Фролов. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2010. –121 с.
112. Гаркушин, И.К. Физико-химическое взаимодействие в системах из галогенидов, хроматов, молибдатов лития, натрия и калия / Гаркушин И.К., Игнатьева Е.О., Бехтерева Е.М., Бамбуров В.Г. –Екатеринбург: РИО УрО РАН. –2013. – 169 с.
113. Гаркушин, И.К. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе из торидов и хлоридов лития, натрия, калия и цезия / И.К. Гаркушин, М.С. Козырева, М.А. Сухаренко. – Самара: Самар. гос. тех. ун-т. – 2019. -167 с.

114. Егорцев, Г.Е. Фазовые равновесия в системах из фторидов и бромидов щелочных металлов: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. // Егорцев Геннадий Евгеньевич. – Самара.: СамГТУ. – 2007. – 24 с.

115. Гаркушин, И.К. Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах / Гаркушин И.К., Чугунова М.В., Милов С.Н. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2011. – 140с.

116. Гаркушин, И.К. Физико-химическое взаимодействие в системах из галогенидов и нитратов: монография / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, А.В. Мальцева. – Самара: Самар. гос. тех. ун-т. – 2016. – 108 с.

117. Гаркушин, И.К. Фазовые равновесия в системах с участием метаванодатов некоторых щелочных металлов / И.К. Гаркушин, Т.В.Губанова, А.С. Петров, Б.В. Анипченко. – М., «Машиностроение – 1». – 2005. – 118 с

118. Гаркушин, И.К. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов /И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк, Е.М. Дворянова, Е.Г. Данилушкина. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2006. – 148 с.

119. Чугунова, М.В. Физико-химическое взаимодействие в системах из фторидов, хлоридов и бромидов s^1 -элементов: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. // Чугунова Марина Владимировна. – Самара. – 2011. – 24 с.

120. Самсонова, И.Н. Химическое взаимодействие и фазовые равновесия в системе $Li, Na, K||F, Br, VO_3$: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. //Самсонова Инна Николаевна. – Самара. – 2016. – 24 с.

121. Демина, М.А. Физико - химическое взаимодействие в пятикомпонентной системе $Li, K||F, Cl, Br, MoO_4$: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. // Демина Мария Александровна. – Самара. – 2014. – 28 с.

122. Сырова, В.И. Фазовые равновесия в системах из галогенидов, карбонатов и сульфатов некоторых s^1 -элементов: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. // Сырова Вера Ивановна. – Самара. – 2019. – 24 с.

123. Шашков, М.О. Физико-химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. // Шашков Максим Олегович. – Самара. – 2018. – 24 с.

124. Харченко, А.В. Физико-химическое взаимодействие в системах с участием галогенидов и вольфраматов некоторых щелочных металлов: дисс. ... канд. хим. наук. // Харченко Анастасия Вячеславовна. – Самара. – 2021. – 147 с.

125. Boudouth, I. Solid-liquid equilibria for dibenzofuran or Xanthene + Heavy Hydrocarbons: Experimental measurements and modelling / I. Boudouth and other // J. of Molec. Liq. – 2021 – V.1. –P. 335-339

126. Бабенко, А.В. Исследование трехкомпонентной системы KI-K₂CrO₄-K₂WO₄ / А.В. Бабенко, Е.М. Бехтерева. // Тез.докл. I Междунар. молодеж. науч. конф., посвящ. 65-летию основания Физ.-техн. ин-та. – Екатеринбург.– 2014. – С.217-218.

127. Лихачева, С.С. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах NaHal-Na₂CrO₄-Na₂WO₄ и KHal-K₂CrO₄-K₂WO₄ (Hal = Cl, I) / С.С. Лихачева, И.К. Гаркушин, Е.М. Дворянова, А.В. Бабенко // Журн. неорг. химии. – 2015. – Т. 60. – № 9. – С. 1265-1269. DOI: 10.7868/S0044457X15060045.

128. Лихачева, С.С. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах NaCl-NaI-Na₂CrO₄ и KCl-KI-K₂CrO₄ / С.С. Лихачева, И.К. Гаркушин, Е.М. Дворянова // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т61.–№1. – С. 105-108. DOI: 10.1134/S0036023616010149.

129. Лихачева С.С. Выявление низкоплавких составов в трехкомпонентных системах NaCl-NaI-Na₂WO₄ и KCl-KI-K₂WO₄ / С.С. Лихачева, И.К. Гаркушин, Е.М. Егорова / Журн. неорг. химии. – 2020. – Т. 65. – № 7. – С. 958-961. DOI: 10.31857/S0044457X20070144.

130. Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ. – 1981. – Вып. X. – Ч. 1. – 300 с.
131. Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ. – 1981. – Вып. X. – Ч. 2. – 300 с.
132. Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ. – 1981. – Вып. X. – Ч. 3. – 300 с.
133. Посыпайко, В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. / В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева – М.: Metallurgia. – 1979. – 204 с.
134. Игнатъева, Е.О. Прогнозирование и экспериментальное исследование Т-х-диаграммы двухкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaI}$ / Е.О. Игнатъева, Е.М. Дворянова, И.К. Гаркушин // Тез.докл IX Междунар. Курнаковского совещ. по физ.-хим. анализу. Пермь, 2010. С. 177
135. Игнатъева, Е.О. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов некоторых s¹-элементов: дис. ... канд.хим. наук. 02.00.01, 02.00.04 / Игнатъева Елена Олеговна. – Самара. – 2012. – 223 с.
136. Посыпайко, В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. / В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева. – М.: Metallurgia. – 1977. – 416 с.
137. Игнатъева, Е.О. Прогнозирование и экспериментальное подтверждение характеристик эвтектик рядов двухкомпонентных систем МГ – $\text{M}_2\text{ЭO}_4$ (М - Li, Na; Г - F, Cl, Br, I; Э - Cr, Mo, W). / Е.О. Игнатъева, Е.М. Бехтерева, И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк. // Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та. – 2011. – Т. 57. – № 10. – С. 153-157.
138. Кочкаров, Ж.А. Пятикомпонентные взаимные системы из галогенидов, карбонатов, молибдатов и вольфраматов натрия и калия / Ж.А. Кочкаров, А.М. Гасаналиев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2007. – Т. 50. – № 7. – С. 89–91

139. Трунин, А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. / А.С. Трунин. – Самара: СамГТУ. – 1977. – 308 с.
140. Бергман, А.Г. Об обменном разложении в отсутствие растворителя А.Г. Бергман, Н.С. Домбровская // – ЖРФХО, сер. химич. – 1929. – Т.LXI. – №. 8. – С. 1451-1478.
141. Мощенский, Ю.В. Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК-500. / Ю.В. Мощенский. // Приборы и техника эксперимента. – 2003. – №6. – С. 143.
142. Егунов, В.П. Термический анализ и калориметрия. / В.П. Егунов, И.К. Гаркушин, Е.И. Фролов, Ю.В. Мощенский. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т. – 2013. – 583 с.
143. Федотов, С.В. Интерфейсное программное обеспечение DSCTool. / С.В. Федотов, Ю.В. Мощенский. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т. – 2004. – 23 с.
144. Технические характеристики Shimadzu Europa. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.shimadzu.ru/specification-2/>.
145. Васина, Н.А. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. / Н.А. Васина, Е.С. Грызлова, С.Г. Шапошникова. – М.: Химия. – 1984. – 112 с.
146. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия. – 1982. – 632 с.
147. Лаборатория рентгеновской дифрактометрии электронной и зондовой микроскопии СамГТУ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rdez.m.samgtu.ru/>.
148. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Изд. физ.-мат. лит. – 1961. – С. 863.
149. Артемов, Н.А. Практическое руководство по выполнению

рентгенофазового анализа минералов на дифрактометре ARL X'TRA с использованием программных комплексов Crystallographica Search–Match и Siroquant. / Н.А. Артемов, П.С. Чижов // Термо-техно. – Москва. – 2009.

150. Игнатъева, Е.О. Исследование двухкомпонентных систем $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaI}$ и $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-KI}$ / Е.О. Игнатъева, Е.М. Дворянова, И.К. Гаркушин // Матер. VI Междунар. конф. «Стратегия качества в промышленности и образовании». – Днепропетровск-Варна. – 2010. – С. 168–170.

151. Лихачева, С.С. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$ / С.С. Лихачева, Е.М. Дворянова // Тезисы докладов ХLI Самар. обл. студ. науч. конф. – Самара. СамГТУ. – 2015. – Ч1. – С. 226.

152. Лихачева, С.С. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ / С.С. Лихачева, Е.М. Дворянова // Матер. 53 Междунар. Науч. Студ. Конф. (МНСК-2015). – Новосиб. НГУ. –2015. – 191с.

153. Лихачева, С.С. Фазовые равновесия в стабильном треугольнике $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ системы $\text{Na, K||Cl, I, CrO}_4$ / Лихачева С.С., Гаркушин И.К, Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Фролов Е.И. // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т. 61. – № 10. – С. 1321-1324. DOI:10.7868/S0044457X1610007X.

154. Лихачева, С.С. Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||Cl,I,CrO_4 и исследование ее стабильных элементов / Лихачева С.С., Гаркушин И.К, Егорова Е.М. / Журн. неорг. химии. – 2019. – Т. 64. – № 2. – С. 201-205. DOI: 10.1134/S0044457X19020041.

155. Лихачева, С.С. Фазовые равновесия в системе из хлорида, йодида и вольфрамата натрия / Лихачева С.С., Егорова Е.М. // XXXI Росс. молодеж. науч. конф. с междунар. уч. «Проблемы теорет. и эксперимент. химии – XXXI» Екатеринбург. – 2021. – С. 151.

156. Лихачева, С.С. Фазовые равновесия в квазибинарной системе $\text{KI-Na}_3\text{ClWO}_4$ / Лихачева С.С., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. // XIII Всерос. школа-конф. молодых ученых "Теорет. и эксперимент. химия жидкофазных

систем" (Крестовские чтения). – Иваново. – 2021. – С.245-246.

157. Лихачева, С.С. Фазовый комплекс четырехкомпонентной взаимной системы Na,K//Cl,I,WO₄ / Лихачева С.С., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. // XXXII Росс. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвященной 110-летию со дня рожд. проф. А.А. Тагер. – Екатеринбург. – 2022.– С.172.