

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



Харченко Анастасия Вячеславовна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ С
УЧАСТИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ, ХРОМАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ НЕКО-
ТОРЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

1.4.4. – физическая химия

1.4.1. – неорганическая химия

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор Гаркушин И.К.

кандидат химических наук,
доцент Егорова Е.М.










САМАРА – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	11
1.1.1. Применение фторидных солей	12
1.1.2. Применение бромидных солей	13
1.1.3. Применение йодидных солей.....	14
1.1.4. Применение хроматов щелочных металлов.....	14
1.1.5. Применение вольфраматов щелочных металлов.....	15
1.2. Методы исследования многокомпонентных систем	16
1.2.1. Теоретические методы исследования	16
1.2.2. Расчетно-экспериментальные методы изучения систем.....	18
1.2.3. Экспериментальные методы исследования.....	19
1.3. Анализ изученности систем, входящих в объект исследования	21
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	25
2.1. Геометрическое моделирование фазовых комплексов систем	25
2.2. Фазовый комплекс и химическое взаимодействие взаимных систем.....	30
2.2.1. Трехкомпонентная взаимная система $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$	30
2.2.2. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$...	40
2.2.3. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$	43
2.2.4. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$	48
2.3. Расчет температур плавления и составов стабильных треугольников в четырехкомпонентных взаимных системах	53
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	56
3.1. Инструментальное обеспечение исследований	56
3.1.1. Дифференциальный термический анализ.....	56
3.1.2. Рентгенофазовый анализ	57
3.1.3. Определение энтальпий фазовых превращений	58
3.2. Исходные вещества.....	59

3.3. Трехкомпонентные системы	60
3.3.1. Трехкомпонентная система KI-K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	60
3.3.2. Трехкомпонентная система NaF-Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄	62
3.3.3. Трехкомпонентная система KF-K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	65
3.3.4. Трехкомпонентная система NaI-Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄	67
3.3.5. Трехкомпонентная система RbF-RbBr-Rb ₂ CrO ₄	71
3.3.6. Трехкомпонентная взаимная система Li ⁺ ,Rb ⁺ Br ⁻ ,CrO ₄ ²⁻	74
3.4. Четырехкомпонентные системы	85
3.4.1. Четырехкомпонентная система NaF-NaI-Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄	85
3.4.2. Четырехкомпонентная система KF-KI-K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	86
3.4.3. Четырехкомпонентная взаимная система Na ⁺ ,K ⁺ I ⁻ ,CrO ₄ ²⁻ ,WO ₄ ²⁻ ..	89
3.4.4. Четырехкомпонентная взаимная система Na ⁺ ,Rb ⁺ F ⁻ ,I ⁻ ,CrO ₄ ²⁻	90
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	127
ПРИЛОЖЕНИЕ	142

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

— 	— e – эвтектика двойная
— 	— E – эвтектика тройная
— 	— E [□] – эвтектика четверная
— 	— p – перитектика двойная
— 	— P – перитектика тройная
— 	— P [□] – перитектика четверная
—	— R – точка выклинивания
—	— m – точка минимума твердых растворов в двойной системе
— 	— НРТР – непрерывный ряд твердых растворов
— 	— двойное соединение инконгруэнтного плавления D _и
— 	— двойное соединение конгруэнтного плавления D _к
—	— M – точка минимума твердых растворов в тройной системе
—	— ТАМ – теплоаккумулирующие материалы
—	— МКС – многокомпонентные системы
—	— ДТА – дифференциальный термический анализ
—	— ДТГ – дифференциальная термогравиметрия
—	— ХИТ – химический источник тока
— $\Delta_f H_{298}^\circ$	— энтальпия образования вещества, кДж/моль
— $\Delta_f G_{298}^\circ$	— энергия Гиббса, кДж/моль
— $\Delta_m H_T$	— удельная энтальпия плавления, кДж/кг

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Прогрессирующая потребность в электроэнергии, в частности, спрос на недорогие и экологически чистые возобновляемые источники электрической энергии, приводит к поиску новых видов таких источников. Поэтому изыскание новых теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) и химических источников тока (ХИТ) на основе многокомпонентных систем (МКС) неорганических солей s^1 -элементов является актуальным. Помимо этого, применение функциональных материалов на основе солей щелочных металлов весьма широко: неорганические солевые смеси используются в промышленной металлургии, как перспективные флюсы для сварки и пайки металлов, в медицине, домашней технике, народном хозяйстве.

Многокомпонентные системы с участием солей кислородсодержащих кислот и галогенидов щелочных металлов малоизучены и, поэтому, являются перспективными для получения новых материалов на основе сплавов составов, отвечающих точкам невариантных равновесий. Также изучение таких систем представляет значимость для пополнения базы данных в качестве справочной информации. Фундаментальная направленность изучения систем солей кислородсодержащих кислот и галогенидов щелочных металлов –выявление закономерностей в строении фазовых диаграмм.

Объектом исследования данной работы были выбраны системы $MeF-MeI-Me_2CrO_4-Me_2WO_4$ ($Me - Na, K$), $Na^+, K^+ || I^-, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$, $Na^+, Rb^+ || F^-, I^-, CrO_4^{2-}$, $Li^+, Rb^+ || F^-, Br^-, CrO_4^{2-}$, предметом – изучение физико-химического взаимодействия в перечисленных системах.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ Самарского государственного технического университета № 0778-2020-0005.

Степень разработанности темы. Обзор научной и патентной литературы показал, что наряду с большим массивом исследованных солевых систем осталось

значительное число неизученных систем разной мерности из галогенидов, хроматов и вольфраматов s^1 -металлов. В литературе имеются данные о результатах разбиения четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, однако экспериментально не исследованы стабильные элементы данной системы: $\text{NaF-Rb}_3\text{CrO}_4\text{F-RbF-RbI}$, $\text{NaF-Rb}_2\text{CrO}_4\text{-Rb}_3\text{CrO}_4\text{F-RbI}$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaF-Rb}_2\text{CrO}_4\text{-RbI}$, $\text{NaI-NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-RbI}$, $\text{NaF-Rb}_3\text{CrO}_4\text{F-RbI}$; $\text{NaF-Rb}_2\text{CrO}_4\text{-RbI}$, $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-RbI}$. Остальные системы – $\text{MeF-MeI-Me}_2\text{CrO}_4\text{-Me}_2\text{WO}_4$ ($\text{Me} - \text{Na}, \text{K}$), $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ – ранее изучены не были.

Цель работы: установление ионообменных процессов и фазовых равновесий в системах с участием некоторых фторидов, бромидов, йодидов, хроматов и вольфраматов лития, натрия, калия и рубидия.

Основные задачи исследования:

– разбиение на симплексы четырехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и построение древ фаз;

– выявление химического взаимодействия в трех- и четырехкомпонентных взаимных системах $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$;

– прогнозирование температур плавления и составов эвтектик стабильных треугольников четырехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и трехкомпонентной системы $\text{RbF-RbBr-Rb}_2\text{CrO}_4$;

– экспериментальное исследование неизученных ранее систем различной мерности: $\text{MeF-MeI-Me}_2\text{CrO}_4\text{-Me}_2\text{WO}_4$ ($\text{Me} - \text{Na}, \text{K}$), $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$;

– анализ топологии ликвидусов и химического взаимодействия ряда систем $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ($\text{Hal}^- - \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-$).

Научная новизна работы:

- впервые проведено разбиение на симплексы трех четырехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$,

построены древа фаз, которые подтверждены экспериментальными методами ДТА и РФА;

- описано химическое взаимодействие в трех- и четырехкомпонентных взаимных системах $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$;

- впервые экспериментально исследованы 5 трехкомпонентных систем ($\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{RbF}-\text{RbBr}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$), одна трехкомпонентная взаимная система ($\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$), две четырехкомпонентных системы ($\text{NaF}-\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KF}-\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$), 3 стабильных тетраэдра и 2 секущих треугольника четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$;

- определены составы и температуры плавления смесей, отвечающих 15 точкам невариантных равновесий в системах $\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{RbF}-\text{RbBr}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{MeF}-\text{MeI}-\text{Me}_2\text{CrO}_4-\text{Me}_2\text{WO}_4$ ($\text{Me} - \text{Na}, \text{K}$), $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$;

- описаны фазовые равновесные состояния для всех элементов фазовых диаграмм;

- проведен анализ топологии ликвидусов и химического взаимодействия систем $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ($\text{Hal}^- - \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-$).

Практическая значимость работы:

Экспериментально получены состав, температура плавления смесей, отвечающих точкам невариантных равновесий в системах $\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{RbF}-\text{RbBr}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{MeF}-\text{MeI}-\text{Me}_2\text{CrO}_4-\text{Me}_2\text{WO}_4$ ($\text{Me} - \text{Na}, \text{K}$), $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, которые могут служить основой для разработки теплоаккумулирующих материалов и расплавляемых электролитов ХИТ.

Данные по фазовым равновесиям в изученных системах представляют самостоятельный интерес как справочный материал.

Методология и методы исследования. Диссертационная работа основана на общепринятых способах изучения фазовых равновесий солевых систем. В качестве источников информации использованы периодические издания, научные публикации, патентная информация, справочники и монографии. При проведении исследования и изложения материала применяли как общенаучные теоретические и эмпирические методы исследования, так и специальные методы исследования, среди которых дифференциальный термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрия (ТГА). Для определения координат эвтектик трехкомпонентных систем применяли расчетный метод Мартыновой-Сусарева с помощью программы Е.Ю. Мощенской «АС Моделирование фазовых диаграмм» и проекционно-термографический метод исследования.

На защиту диссертационной работы выносятся:

1. Результаты разбиения на симплексы трех четверных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$.

2. Результаты описания химического взаимодействия во взаимных системах $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ конверсионным методом и методом ионного баланса.

3. Результаты экспериментального исследования методами ДТА, РФА, ТГА пяти трехкомпонентных систем ($\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{RbF}-\text{RbBr}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$), одной трехкомпонентной взаимной системы ($\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$), двух четырехкомпонентных систем ($\text{NaF}-\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KF}-\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$), трех стабильных тетраэдров и двух секущих треугольников четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и одной четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, представленной одним симплексом.

4. 10 составов эвтектических смесей, 3 состава перитектических смесей, 1 состав смеси, отвечающей точке выклинивания и 1 состав смеси минимума на кривой моновариантного равновесия.

Степень достоверности. Результаты выполненных исследований были получены с использованием сертифицированного и поверенного оборудования для проведения экспериментальных работ с обеспечением воспроизводимости получаемых данных, в том числе при использовании оборудования центра коллективного пользования СамГТУ.

Личное участие автора в получении научных результатов. Автором лично сформированы тема, поставлены цели и задачи на основе анализа литературы, проведены планирование, организация и экспериментальные исследования на базе Самарского государственного технического университета. Обсуждение и подготовка к публикации полученных результатов проводилось с участием соавторов с определяющим вкладом диссертанта. Общая постановка цели и задач диссертационного исследования проведена совместно с научными руководителями. Харченко А.В. получены следующие наиболее существенные научные результаты:

- проведено разбиение на симплексы трех четверных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, построены древа фаз, которые подтверждены экспериментальными методами ДТА и РФА;

- описано химическое взаимодействие в трех- и четырехкомпонентных взаимных системах $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ конверсионным методом и методом ионного баланса;

- экспериментально исследованы пять трехкомпонентных систем ($\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{RbF}-\text{RbBr}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$), одна трехкомпонентная взаимная система ($\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$), две четырехкомпонентные системы ($\text{NaF}-\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KF}-\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$), 3 стабильных тетраэдра и 2 секущих треугольника четырехкомпонентной

взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$;

- определены составы и температуры плавления 10 эвтектических смесей, 3 перитектических смесей, точки выклинивания и минимума на кривой моновариантного равновесия.

Апробация работы. Результаты работы в форме докладов и сообщений обсуждались и докладывались на научных конференциях: X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу (Самара, 2013), I Международная молодежная научная конференция, посвященная 65-летию основания Физико-технического института (Екатеринбург, 2014), 53-я международная научная студенческая конференция МНСК-2015 (Новосибирск, 2015), III Международная молодежная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2016 (Екатеринбург : 2016), Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования (Махачкала 2016), Современные достижения химических наук: Всероссийская юбилейная конференция с международным участием, посвященная 100-летию Пермского университета (Пермь, 2016), XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2019 (St.Petersburg, 2019), XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia, RTAC-2020 (Moscow, 2020).

Публикации. По содержанию исследования опубликовано 10 печатных работ, включая 2 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, и 8 работ в трудах научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, 4 главы – теоретическую часть, экспериментальную часть, обзор литературы, обсуждение результатов, заключение и список литературы из 147 наименований цитируемой литературы. Работа изложена на 142 страницах машинописного текста, включающих 18 таблиц, 100 рисунков.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Обзор областей применения солевых многокомпонентных систем

В настоящее время широкое применение получили тепловые аккумуляторы, в которых накопление энергии осуществляется за счет теплоемкости теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), которые могут быть применены для термостатирования различных объектов в условиях нагрева извне, обеспечивая заданный диапазон температур [1-5].

Теплоаккумулирующие материалы на основе фазовых превращений используются для стабилизации температуры некоторых элементов радио – и оптоэлектронной аппаратуры, для аккумулирования солнечной и других нетрадиционных источников энергии [6], в системах кондиционирования и вентиляции жилых и производственных помещений [7], в холодильной технике [8] и т.д.

Ионные расплавы все шире применяются в различных областях техники, в частности, в металлургии, для рафинирования легких и тяжелых металлов [9]. Еще одно направление – электролитическое получение неметаллов и их соединений [10, 11]. В машиностроении они используются в качестве флюсов для пайки металлов [12].

Также существует возможность применения ионных расплавов в ядерной энергетике [13-15], в химических источниках тока (ХИТ) в качестве электролитов [16-18].

В современной технике происходит расширение области практического использования функциональных материалов из солей s^1 -элементов [19-21], которые представляют собой в большинстве случаев многокомпонентные системы. Следовательно, исследование теплофизических свойств МКС, закономерностей их изменения с изменением температуры и состава при фазовом переходе представляет важное фундаментальное и практическое значение.

1.1.1. Применение фторидных солей

Фторид лития. При нормальных условиях – белый порошок или прозрачный бесцветный кристалл, негигроскопичный, почти не растворим в воде. Получение алюминия электролизом криолитоглиноземных расплавов предполагает различные солевые добавки в электролит для улучшения его свойств и повышения показателей электролиза. Фторид лития снижает температуру плавления и резко повышает электрическую проводимость [22, 23]. Фторид лития широко применяется в качестве компонентов флюсов при сварке и сварочных электродов (здесь используется низкая температура плавления, высокая температура кипения, хорошее флюсующее и раскисляющее действие солей лития) [24].

Высокая теплота плавления (1044 кДж/кг) позволяет использовать фторид лития как материал для хранения тепловой энергии [25]. Для нужд атомной техники используются раствор UF_4 в расплаве $LiF-BeF_2$ (как ядерное топливо и теплоноситель), LiF (как материал термолюминесцентных дозиметров) [26]. Также пленки из фторида лития используются в качестве защитного покрытия в Li -ионных и $Li-S$ батареях [27, 28].

Фторид натрия. Бесцветный твердый порошок, трудно растворим в воде. Применяется во многих различных сферах промышленности, таких как: производство лекарственных препаратов и зубной пасты (NaF в зубной пасте и препаратах используется для лечения и профилактики болезней костных тканей, кариеса) [29], получение алюминия в металлургии, где вещество используется для очистки металлов и создания антикоррозийного покрытия для деталей [30], обработка древесины, где фтористый натрий используется как антисептик и консервант для дерева, сельское хозяйство, где вещество используется для борьбы с вредными насекомыми [31], водоподготовка для обогащения воды фтором [32], область производства стеклянных и керамических изделий, эмали, огнеупоров, флюсов [33], лабораторные исследования, при которых вещество применяется в качестве реактива, фармакологическая отрасль, в которой вещество применяется

для тестирования лекарственных препаратов, биохимическая отрасль, в которой фтористый натрий используется для консервации тканевых образцов, сфера очищения газов от фторидов урана [34]. Также применение фторида натрия распространяется на химическую промышленность, где реактив используется для различных реакций, включая синтез фторорганических соединений, реактивов, фреонов и прочего [35].

Фторид калия. Представляет собой водорастворимый гигроскопичный мелкокристаллический порошок белого цвета. Используется как основной компонент паст для травления и матирования стекла, в химическом производстве для фторирования [36], флюса для припоев, как один из компонентов средства для выведения пятен, оставленных ржавчиной, как консервант и инсектицид [37].

Фторид рубидия. Белый кристаллический порошок, гигроскопичен. Фторид рубидия применяется при производстве специальных стекол, которые используются в лазерном оборудовании (микроскопы, лазеры, дальномеры, лазерные установки и тому подобное) [38]. Также вещество применяется в химическом синтезе производных неорганических кислот.

1.1.2. Применение бромидных солей

Бромид лития. Белый гигроскопичный порошок. За счёт высокой гигроскопичности используется как осушитель в современных кондиционерах [39], а также в абсорбционно-бромистолитиевых холодильных машинах (АБХМ) как абсорбент [40]. Реагент в органическом синтезе, например, обратимо образует аддукты с некоторыми фармацевтическими препаратами. Наряду с карбонатом лития и хлоридом лития применялся также для лечения биполярного аффективного расстройства. Как и все препараты лития обладает психоактивным действием.

Бромид рубидия. Белый кристаллический порошок. Бромид рубидия применяют в аналитической химии в качестве реагента на наличие солей тяжелых

металлов в растворе (образуются хлопьевидные осадки). Один из основных компонентов смеси рабочей среды, используемой в газоразрядных источниках, которые являются сравнительно новыми и перспективными излучателями в УФ области спектра и находят все больше областей применения, включая медицину и микроэлектронику [41].

1.1.3. Применение йодидных солей

Йодид натрия. При нормальных условиях — белый гигроскопичный порошок или прозрачный бесцветный кристалл. Йодид натрия используется в качестве сырья для фармацевтической промышленности [42] и в фотографической промышленности, также для йодирования поваренной соли [43]. Используется как электролит (рабочее тело) коллоидного электроракетного двигателя [44].

Йодид калия. Белый кристаллический порошок. Йодид калия используется в качестве пищевой добавки в кормах для животных [45], а также для йодирования поваренной соли. KI используется с нитратом серебра для получения йодида серебра (AgI), важного химического вещества в пленочной фотографии. Имеет широкое применение в фармацевтике и медицине как лекарственный йодсодержащий препарат [46].

Йодид рубидия. Внешне представляет собой белый кристаллический порошок. Из-за способности к люминесценции кристаллы йодида рубидия применяются в изготовлении люминесцентных материалов. Также вещество применяется в качестве твердого электролита в специализированных аккумуляторах, которые способны работать при низких и высоких температурах, имеют повышенный срок работы [47].

1.1.4. Применение хроматов щелочных металлов

Хромат лития. Желтый кристаллический порошок. Используется как

ингибитор коррозии [48] и как компонент рабочего тела для абсорбционных холодильных машин и термотрансформаторов [49].

Хромат натрия. Желтый кристаллический порошок. Используется в качестве водорастворимого неорганического ингибитора коррозии в нефтяной и газовой промышленности [50], как окислитель в органическом синтезе, применяют в качестве консерванта древесины, как протраву при хранении тканей. Также промышленные отходы шлама хромата натрия возможно превратить в стеклокерамику, отличающуюся высокими механическими свойствами [51].

Хромат калия. Желтый кристаллический порошок. Применяется в качестве поглотителя УФ излучения лампы накачки в твердотельных лазерах для предотвращения деградации активной среды, как протрава при крашении тканей, дубитель в кожевенной промышленности. Хромат калия используется как химический стандарт для калибровки калориметров по температуре и теплоемкости.

Хромат рубидия. Кристаллический порошок желтого цвета. Информация о применении хромата рубидия в чистом виде в литературе отсутствует.

1.1.5. Применение вольфрамовых щелочных металлов

Вольфрамат натрия. Белый кристаллический порошок. Используется в качестве ингибитора защиты металлов от микробной коррозии [52], в стоматологии как компонент активирующего состава при отбеливании зубов [53], при производстве пигментов, в качестве повышающей свойства добавки в огнезащитный состав для текстильных материалов [54].

Вольфрамат калия. Кристаллический порошок белого цвета. Информация о применении вольфрамата калия в чистом виде в литературе отсутствует.

1.2. Методы исследования многокомпонентных систем

Изучение многокомпонентных солевых систем – комплексный процесс, в большинстве случаев включающий в себя анализ топологии ликвидусов систем, разбиение на симплексы, расчет координат составов и температур инвариантных точек, построение фазовых диаграмм и т.д. Соответственно, эти методы исследования можно разделить на три группы [55, 56]: расчетный, экспериментальный и расчетно-экспериментальный как совокупность первых двух методов.

Расчетный метод позволяет оценить фазовую диаграмму и ее элементы исходя из данных по исходным компонентам системы. Экспериментальный метод подразумевает непосредственное эмпирическое исследование элементов системы и построение фазовой диаграммы по полученным данным. Объединение этих двух методов способствует получению наиболее полной термодинамической и физико-химической картины взаимодействий и превращений в исследуемой системе, позволяет свести к минимуму число экспериментальных данных и в целом сократить время изучения систем. Рассмотрим данные методы подробнее.

1.2.1. Теоретические методы исследования

В начале изучения многокомпонентных систем производят теоретическое описание фазового комплекса системы. Первым этапом теоретического описания МКС является разбиение на симплексы или, другими словами, триангуляция. Симплексы – простейшие координатные фигуры, в которых отсутствуют дополнительные сечения, они содержат такой набор компонентов, которые не вступают между собой в химическое взаимодействие. Основатель физико-химического анализа, академик Н.С. Курнаков, заложил основы разбиения в работах [57-59].

После разбиения системы на симплексы следует построение так

называемого “древа фаз”. Древо фаз - это соотношение фаз в твердом состоянии для самой низкой температуры кристаллизации фаз в системе. Древа фаз могут быть линейными (стабильные элементы располагаются в одну линию) и циклическими (стабильные элементы замыкаются в циклы). Древа фаз в многокомпонентных солевых системах показывают взаимосвязь фаз в закристаллизованном состоянии и позволяют описывать химическое взаимодействие во взаимных системах [60, 61].

Существует несколько теоретических методов разбиения многокомпонентных систем: геометрический, математический, термодинамический.

Геометрический метод разбиения применяется только в том случае, если в исследуемой системе имеется одна двухкомпонентная система с образованием соединения, отсутствуют внутренние секущие и известно разбиение элементов ограничения [62]. Следовательно, в этом случае возможен только один вариант разбиения, так как присутствие соединения на боковой стороне повышает число симплексов в системе. Из этого следует, что если на бинарной стороне одно соединение, то симплексов будет два, если два соединения – симплексов будет три и т.д.

Математический метод основан на использовании теории графов, он заключается в построении матрицы смежности и составлении логического выражения на ее основе [63, 64]. Матрица смежности представляет собой квадратную таблицу компонентов, в которой отражено наличие (“1”) или отсутствие (“0”) связи между вершинами двух компонентов. Логическое выражение представляется в виде произведения сумм индексов несмежных вершин; после решения этого логического выражения с учетом закона поглощения, в итоге получается искомый набор симплексов. Этот вариант поиска симплексов разработан А.Г. Краевой и приводится в работах [65, 66].

Термодинамический метод используется для выявления варианта разбиения взаимных трехкомпонентных систем путем сравнения энергии Гиббса реакции ($\Delta_r G^\circ_{298}$); стабильная секущая определяется по наименьшему значению энергии

Гиббса [67].

Следующим этапом исследования МКС является описание в них химического взаимодействия конверсионным методом или методом ионного баланса.

Конверсионный метод [68-70] применяется для описания химического взаимодействия во взаимных МКС, основываясь на построении фигур конверсии, которые геометрически отражают все реакции обмена, протекающие в системе, то есть, представляет собой геометрическое место пересечения стабильного и нестабильного комплексов. Для каждого элемента фигуры конверсии составляют химическую реакцию: точка соответствует химической реакции двух нестабильных веществ, линия – взаимодействие двух пар солей и т.д.

Метод ионного баланса [71, 72] подразумевает поиск фазовой брутто-реакции, исходная смесь которой после расплавления и кристаллизации будет принадлежать только одному симплексу. Поиск такого стабильного элемента системы происходит подбором коэффициентов при различных сочетаниях ионов в уравнении фазовой реакции, при условии неизменности левой части уравнения и неравенству нулю коэффициентов правой части. Перебор симплексов продолжается до тех пор, пока в одном из них не произойдет уравнивание содержания ионов в обеих частях уравнения.

1.2.2. Расчетно-экспериментальные методы изучения систем

Для прогнозирования температуры плавления и состава эвтектических точек применяется расчетно-экспериментальный метод Мощенской Е.Ю. [73]. Данный метод согласуется с методом Мартыновой-Сусарева [74], применимым для расчета термодинамических характеристик по данным элементов ограничения.

Для объемного изображения фазовых равновесий и фазовых диаграмм используется компьютерное моделирование [75], полагающееся на методы построения фазовых диаграмм, в основе которых лежат изменения температуры,

энтальпии и энергии Гиббса [76-78].

Существует достаточно много программных продуктов для расчета и моделирования солевых систем (CALPHAD, FactSage, Thermo-Calc КОМПАС-3D, CorelDRAW и др.). Применение этих программ позволяет уменьшить время на изучение МКС и получить визуальное представление о фазовых диаграммах и равновесиях.

1.2.3. Экспериментальные методы исследования

После теоретического описания системы и прогнозирования термодинамических характеристик производится экспериментальное исследование системы, результатом которого является построение фазовых диаграмм системы, подтверждение кристаллизующихся фаз, выявление составов и температур плавления неинвариантных точек и т.д. Для этого используют различные экспериментальные методы, такие как: визуально-политермический, термогравиметрический анализ, дифференциальный термический анализ, проекционно-термографический, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Визуально-политермический анализ (ВПА) [79] предполагает наблюдение за появлением первых кристаллов в расплаве образца, выделяющихся при охлаждении и их исчезновении при нагревании, соответствующие температуры регистрируются. Охлаждение и нагрев изучаемых образцов производят по возможности с одинаковой скоростью; также процесс происходит при непрерывном перемешивании, что способствует выравниванию температуры во всем объеме исследуемого состава и ускоряет приближение системы к состоянию равновесия.

Важно учесть, что ВПА применим при исследовании таких систем, расплав которых прозрачен (большинство органических и неорганических солей). Также данным методом невозможно определить температуры конца кристаллизации и

превращений в твердой фазе.

Термогравиметрический анализ (ТГ) [80, 81] позволяет с высокой точностью регистрировать изменение массы образца. Графическим результатом исследования является термогравиметрическая кривая, которая отражает характер изменения массы образца и, соответственно, показывает, при каких температурах происходили химические превращения в образце.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) [82-84] основан на регистрации изменения температуры изучаемого образца относительно эталона в процессе нагревания или охлаждения. В результате полученная кривая ДТА представляет собой совокупность пиков эндо- или экзоэффектов, обусловленных фазовыми переходами и химическими реакциями.

Проекционно-термографический метод (ПТГМ) [85] заключается в выборе (анализируются положения полюсов кристаллизации компонентов и соединений на геометрической модели исследуемой системы) и изучении (ДТА) оптимальных политермических сечений, диаграммы состояния которых являются проекциями части фазового комплекса исследуемой системы по направлению кристаллизации последовательно выделяющихся фаз. Такой подход значительно сокращает и упрощает поиск экспериментальных данных.

Рентгенофазовый анализ (РФА) [85, 87] осуществляет определение фаз кристаллической структуры исходных веществ или смесей путем изучения рентгеновских дифракционных спектров. Определение вещества происходит по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме. Таким образом, РФА предоставляет конкретные данные о структуре и наличии присутствующих в смеси фаз.

Дифференциальная сканирующая калориметрия [83, 88] весьма схожа с ДТА, но помимо записи температурной кривой, ДСК позволяет более точно количественно определить тепловые эффекты, а также удельную теплоемкость исследуемого образца. Также разница этих методов состоит в разном подводе термопар (ДТА – верхний подвод, ДСК – нижний, с контактной площадкой), что увеличивает чувствительность измеряемого сигнала. Для ДСК характерно

наличие индивидуальных нагревателей образца и эталона и принцип компенсации мощности, когда поглощаемая или выделяемая образцом энергия компенсируется изменением мощности, подведенной к печи.

1.3. Анализ изученности систем, входящих в объект исследования

Обзор литературных источников показал, что, не смотря на широкое использование солевых смесей, остается не изученным целый ряд систем, сочетающих галогениды, хроматы и вольфраматы s^1 – элементов. В таблицах 1.1, 1.2 приведены имеющиеся в литературе данные об индивидуальных солях, двух-, трех-, трехкомпонентных системах, входящих в объект исследования, принятых в данной работе.

Таблица 1.1 - Данные литературы о теплофизических и термодинамических характеристиках индивидуальных солей [17, 18]

№ п/п	Компонент	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	$T_{пл}, ^\circ C$	$\Delta_m H_T$, кДж/моль	Полиморфные превращения	
						t, $^\circ C$	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
1.	LiF	-614.671	-586.400	848.9±1	27.070	-	-
2.	NaF	-572.831	-542.572	996±1	33.472	-	-
3.	KF	-566.095	-536.426	858±1	29.371	-	-
4.	RbF	-555.760	-525.853	795±3	25.815	-	-
5.	LiBr	-351.037	-341.732	550±2	17.656	-	-
6.	RbBr	-394.597	-381.823	692±2	23.304	-	-
7.	NaI	-288.060	-284.842	661±1	23.723	-	-
8.	KI	-327.736	-322.757	681±1	24.016	-	-
9.	RbI	-331.862	-327.084	656±2	22.049	-	-
10.	Li ₂ CrO ₄	-1392.016	-1278.396	485±3	30.543	$\beta \rightleftharpoons \alpha$	430 7.531
11.	Na ₂ CrO ₄	-1343.064	-1235.819	794±2	24.685	$\beta \rightleftharpoons \alpha$	423 9.623
12.	K ₂ CrO ₄	-1407.916	-1299.759	973±4	33.011	$\beta \rightleftharpoons \alpha$	666 10.041
13.	Rb ₂ CrO ₄	-1410.844	-1300.617	994±2	-	$\beta \rightleftharpoons \alpha$	730 -
14.	Na ₂ WO ₄	-1547.661	-1433.099	696±2	31.38	$\beta \rightleftharpoons \alpha$	589 4.142
						$\gamma \rightleftharpoons \beta$	576 32.049
15.	K ₂ WO ₄	-1580.296	-1460.872	923±10	30.961	$\beta \rightleftharpoons \alpha$	455 1.046
						$\gamma \rightleftharpoons \beta$	375 10.460

Таблица 1.2 - Данные литературы о температурах плавления и составах невариантных точек двух-, трех-, трехкомпонентных и четырехкомпонентных взаимных систем

№ п/п	Наименование системы	Состав, экв. доля, выраженная в %				Характер точки	Т _{пл} , °С	Литература
		I	II	III	IV			
1	2	3	4	5	6	7	8	10
Двухкомпонентные системы								
1.	LiF-LiBr	23	77	-	-	e ₁	467	[91]
2.	RbF-RbBr	50	50	-	-	e ₂	530	[92]
3.	NaF-NaI	18	82	-	-	e ₃	603	[93]
4.	KF-KI	44	66	-	-	e ₄	544	[93]
5.	RbF-RbI	35	65	-	-	e ₅	493	[94]
6.	NaI-Na ₂ CrO ₄	43	57	-	-	e ₆	536	[95]
7.	KI-K ₂ CrO ₄	65	35	-	-	e ₇	612	[95]
8.	RbI-Rb ₂ CrO ₄	70	30	-	-	e ₈	592	[96]
9.	LiF-Li ₂ CrO ₄	14	86	-	-	e ₉	453	[97]
10.	NaF-Na ₂ CrO ₄	21	79	-	-	e ₁₀	648	[93]
11.	KF-K ₂ CrO ₄	57	43	-	-	e ₁₁	727	[98]
		31	69	-	-	e ₁₂	764	
		33.3	66.7	-	-	Дк ₁	766	
12.	RbF-Rb ₂ CrO ₄	28.2	71.8	-	-	e ₁₃	775	[93]
		33.3	66.7	-	-	Дк ₂	783	
		53.8	46.2	-	-	e ₁₄	704	
13.	LiBr-Li ₂ CrO ₄	38	62	-	-	e ₁₅	370	[97]
14.	RbBr-Rb ₂ CrO ₄	63	37	-	-	e ₁₆	620	[99]
		44	56	-	-	p ₁	730	
15.	NaF-Na ₂ WO ₄	10.5	89.5	-	-	e ₁₇	632	[98]
		27.5	72.5	-	-	p ₂	690	
		76	24	-	-	Ди ₁	690	
16.	KF-K ₂ WO ₄	28	72	-	-	e ₁₈	760	[100]
		57.5	42.5	-	-	e ₁₉	728	
		35	65	-	-	Дк ₃	764	
17.	NaI-Na ₂ WO ₄	39	61	-	-	e ₂₀	544	[101]
18.	KI-K ₂ WO ₄	59	41	-	-	e ₂₁	587	[101]
19.	Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄	15	85	-	-	m ₁	663	[98]
20.	K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	-	-	-	-	НРТР	-	[93]
21.	Li ₂ CrO ₄ -Rb ₂ CrO ₄	79	21	-	-	e ₂₂	411	[102]
		50	50	-	-	Дк ₄	610	
		45	55	-	-	e ₂₃	602	
22.	Na ₂ CrO ₄ -K ₂ CrO ₄	70	30	-	-	m ₂	752	[103]
23.	Na ₂ CrO ₄ -Rb ₂ CrO ₄	66	34	-	-	m ₃	635	[103]
24.	Na ₂ WO ₄ -K ₂ WO ₄	84	16	-	-	e ₂₄	642	[93]
		58	42	-	-	p ₃	678	
		50	50	-	-	Ди ₂	678	

Продолжение Таблицы 1.2

1	2	3	4	5	6	7	8	10
25.	NaI-KI	58	42	-	-	m ₃	583	[98]
26.	NaI-RbI	50	50	-	-	e ₂₅	475	[103]
27.	NaF-KF	40	60	-	-	e ₂₆	712	[93]
28.	NaF-RbF	33	67	-	-	e ₂₇	664	[93]
29.	LiF-RbF	47	53	-	-	p ₄	475	[104, 105]
		50	50	-	-	Ди ₃	480	
		44	56	-	-	e ₂₈	472	
30.	LiBr-RbBr	59	41	-	-	e ₂₉	287	[106, 107]
		54	46	-	-	p ₅	300	
		50	50	-	-	Ди ₄	300	
Трехкомпонентные системы								
31.	LiF-LiBr-Li ₂ CrO ₄	3	36	61	-	E ₁	342	[108]
32.	NaF-NaI-Na ₂ CrO ₄	15	38	47	-	E ₂	496	[109]
33.	KF-KI-K ₂ CrO ₄	27	54	19	-	E ₃	523	[109]
		26	53	21	-	P ₁	531	
34.	RbF-RbI-Rb ₂ CrO ₄	34.65	63.37	1.98	-	E ₄	492	[110]
		23	60.6	16.4	-	P ₂	526	
35.	NaF-NaI-Na ₂ WO ₄	2	40	58	-	E ₅	538	[111]
		8	55	37	-	P ₃	566	
36.	KF-KI-K ₂ WO ₄	26	60	14	-	E ₆	530	[112]
		8	56	36	-	E ₇	542	
		23	54	23	-	e ₃₀	545	
Трехкомпонентные взаимные системы								
37.	Li ⁺ ,Rb ⁺ F ⁻ ,Br ⁻	38.5	51.5	-	10	E ₈	461	[113]
		1	-	58	41	E ₉	278	
		42	51	-	7	P ₃	467	
		2	-	54	44	P ₄	290	
38.	Li ⁺ ,Rb ⁺ F ⁻ ,CrO ₄ ²⁻	47	-	-	53	e ₃₁	764	[114]
		2	81	-	17	E ₁₀	400	
		7	45	-	48	E ₁₁	566	
		45	-	54	1	E ₁₂	465	
		47	-	52	1	P ₅	469	
		52	-	44	4	P ₆	505	
39.	Na ⁺ ,Rb ⁺ F ⁻ ,I ⁻	9	-	-	91	e ₃₃	618	[115]
		-	-	-	-	п.т.	-	
		4	46	-	50	E ₁₃	465	
		5	-	35	60	E ₁₄	485	
40.	Na ⁺ ,Rb ⁺ F ⁻ ,CrO ₄ ²⁻	14	61	-	35	E ₁₅	602	[116]
		24.5	-	61.5	14	E ₁₆	647	
		29	-	-	71	e ₃₄	758	
		20	-	26.6	53.3	e ₃₅	713	
		20	-	4	6	E ₁₇	699	
41.	Na ⁺ ,Rb ⁺ I ⁻ ,CrO ₄ ²⁻	39	22	39	-	E ₁₈	445	[117]
		-	44	53	3	E ₁₉	499	
		-	52	48	-	e ₃₆	500	

Продолжение Таблицы 1.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
42.	$\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$	- 33.5 - -	58 50.0 49 60	40 16.5 41 40	2 - 10 -	E_{20} E_{21} P_7 e_{37}	510 517 523 521	[118]
43.	$\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$	54 -	- 44	- 56	46 -	e_{38} e_{39}	524 517	[119]
44.	$\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	-	-	-	-	НРТР	-	[120]
Четырехкомпонентные взаимные системы								
45.	$\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$							[121, 122]
	Стабильные треугольники							
	$\text{NaF-RbI-Na}_2\text{CrO}_4$	9	37	54	-	E_{22}	485	
	$\text{NaF-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$	8	64	28	-	E_{23}	570	
	Стабильные тетраэдры							
Не исследованы								

Необходимо отметить, что исследование системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ было начато ранее [121, 122], были найдены характеристики тройных эвтектик двух стабильных треугольников системы. Однако, анализ этих данных выявил некоторые несоответствия, поэтому, с целью уточнения литературных данных по системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и некоторым ее элементам ограничения [116, 117, 121, 122] было проведено дополнительное экспериментальное исследование. Полученные характеристики точек невариантного равновесия сведены в таблицу 1.3.

Таблица 1.3 – Скорректированные данные по некоторым системам, входящим в исследуемую систему $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

№ п/п	Наименование системы	Характер точки	Содержание компонентов, экв.%				Температура плавления, °С
			1	2	3	4	
1.	$\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$	M_1	14	61	-	35	602
2.	$\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$	M_2	-	44	53	3	499
3.	$\text{NaF-RbI-Na}_2\text{CrO}_4$	E_{22}	9	37	54	-	498
	$\text{NaF-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$	E_{23}	7.5	62.5	30	-	576

Полученные данные были приняты в работе и экспериментальные исследования базировались уже на них.

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Обзор методов исследования МКС показал, что целесообразно начинать изучение системы с теоретического анализа ее фазового комплекса, который в первую очередь подразумевает анализ элементов ограничения, на основе которого проводится моделирование ликвидусов, описание разбиения системы и химического взаимодействия в ней.

2.1. Геометрическое моделирование фазовых комплексов систем

Рассмотрим возможные варианты ликвидусов исследуемых трехкомпонентных систем: NaI-Na₂CrO₄-Na₂WO₄, KI-K₂CrO₄-K₂WO₄, NaF-Na₂CrO₄-Na₂WO₄, KF-K₂CrO₄-K₂WO₄, RbF-RbBr-Rb₂CrO₄ и трехкомпонентной взаимной системы Li⁺,Rb⁺||Br⁻,CrO₄²⁻.

Трехкомпонентные системы MeI-Me₂CrO₄-Me₂WO₄ (Me – Na, K)

Образование в двухкомпонентной системе Me₂CrO₄-Me₂WO₄ непрерывного ряда твердых растворов без экстремумов предполагает следующие варианты модели ликвидуса (рис. 2.1):

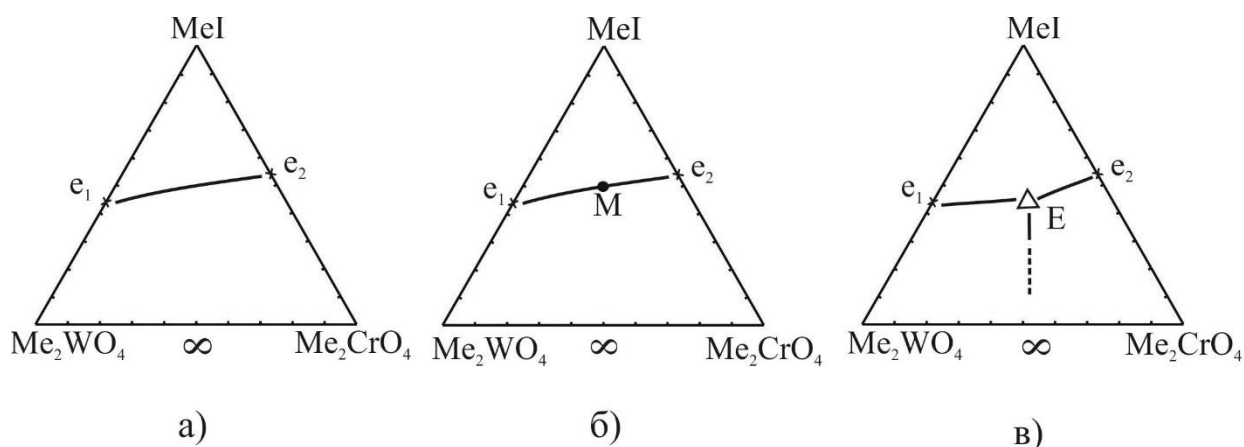


Рисунок 2.1 – Варианты модели ликвидуса системы MeI-Me₂CrO₄-Me₂WO₄ (Me – Na, K)

Вариант 2.1a. В случае образования устойчивых твердых растворов Me₂Cr_xW_{1-x}O₄ внутри тройной системы ликвидус в проекции на треугольник со-

става включает два поля кристаллизации – MeI и $Me_2Cr_xW_{1-x}O_4$ без экстремума на кривой моновариантных равновесий e_1e_2 .

Вариант 2.1б. Аналогичен варианту 2.1а, только на кривой моновариантных равновесий образуется минимум М.

Вариант 2.1в. В случае разрыва сплошности твердых растворов $Me_2Cr_xW_{1-x}O_4$ внутри тройной системы образуется эвтектика с фазами: MeI + граничный твердый раствор на основе Me_2CrO_4 + граничный твердый раствор на основе Me_2WO_4 .

Трехкомпонентная система $NaF-Na_2CrO_4-Na_2WO_4$

В двухкомпонентной системе $NaF-Na_2WO_4$ образуются эвтектика и перитектика, а в системе $Na_2CrO_4-Na_2WO_4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $Na_2Cr_xW_{1-x}O_4$ с минимумом при $663^\circ C$. Возможны следующие варианты модели ликвидуса (рис. 2.2):

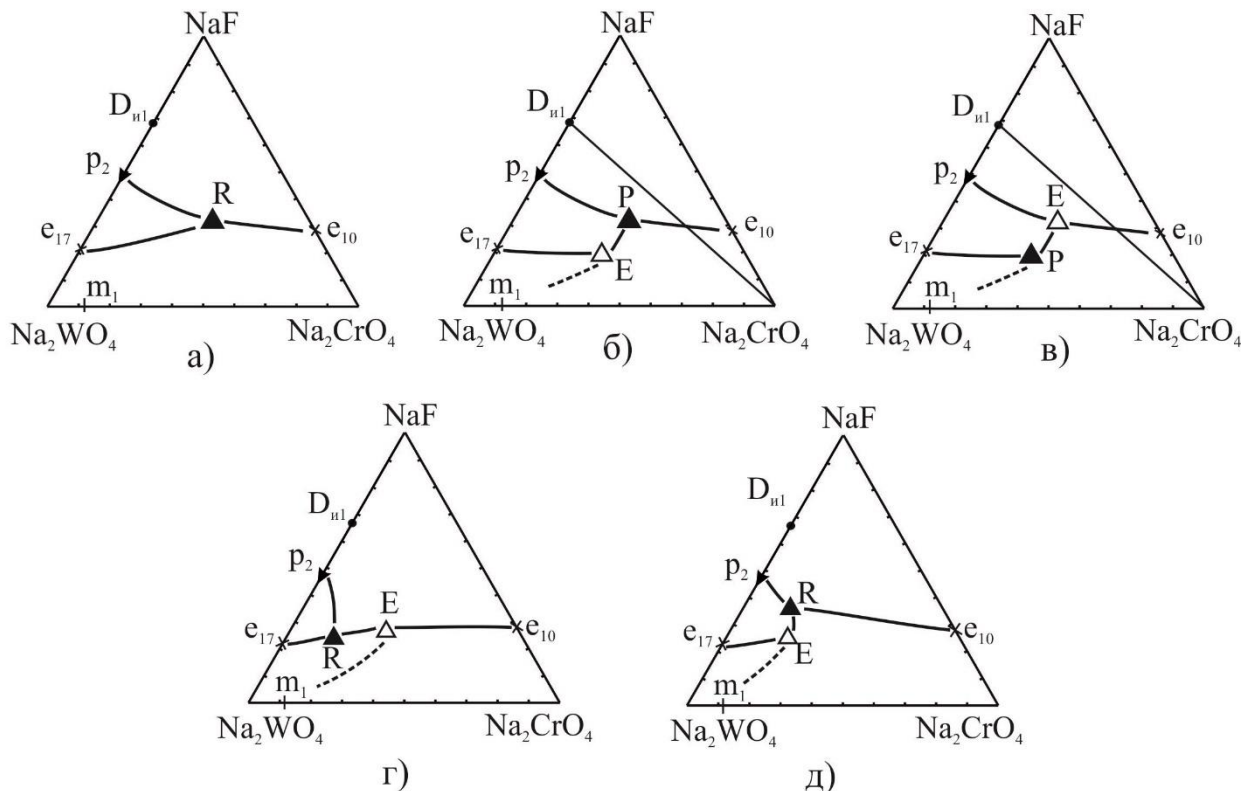


Рисунок 2.2 – Варианты модели ликвидуса системы $NaF-Na_2CrO_4-Na_2WO_4$

В варианте 2.2а при устойчивости бинарных твердых растворов $Na_2Cr_xW_{1-x}O_4$ образуется одна нонвариантная точка – точка выклинивания R.

Также точка выклинивания образуется в вариантах 2.2з, д вместе с эвтектикой при распаде твердых растворов $\text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ внутри тройной системы. В вариантах 2.2б, в образуются эвтектика и перитектика.

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

В двухкомпонентных системах $\text{KF-K}_2\text{CrO}_4$ и $\text{KF-K}_2\text{WO}_4$ образуются изоструктурные соединения K_3FCrO_4 и K_3FWO_4 конгруэнтного плавления, а в системе $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{K}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ без экстремумов. Возможны следующие варианты модели ликвидусов (рис. 2.3):

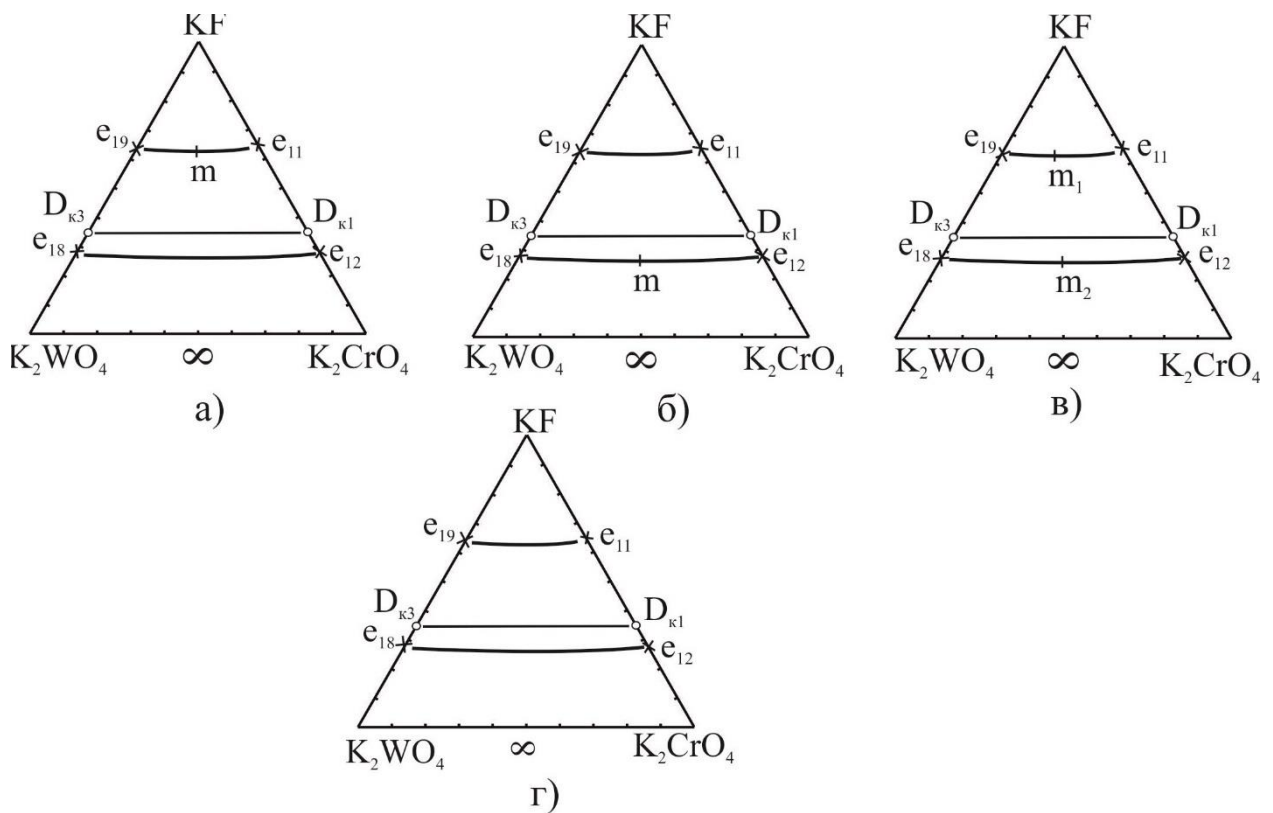


Рисунок 2.3 – Варианты модели ликвидуса системы $\text{KF-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$

В вариантах 2.3а и 2.3б возможно образование одного минимума на моновариантных кривых e_1e_2 и e_3e_4 или двух минимумов на обеих моновариантных кривых (вариант 2.3в). В варианте 2.3г, как и в предыдущих вариантах, образуются два симплекса: $\text{KF-D}_{\text{к3}}\text{-D}_{\text{к1}}$ и $\text{D}_{\text{к3}}\text{-D}_{\text{к1}}\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$, но на моновариантных кривых e_1e_2 и e_3e_4 отсутствуют экстремумы.

Трехкомпонентная система $\text{RbF-RbBr-Rb}_2\text{CrO}_4$

В двухкомпонентных системах RbF-RbBr и RbBr-Rb₂CrO₄ образуются эвтектики, в системе RbF-Rb₂CrO₄ присутствует двойное соединение RbF·Rb₂CrO₄ инконгруэнтного плавления. Возможны следующие варианты модели ликвидусов (рис. 2.4):

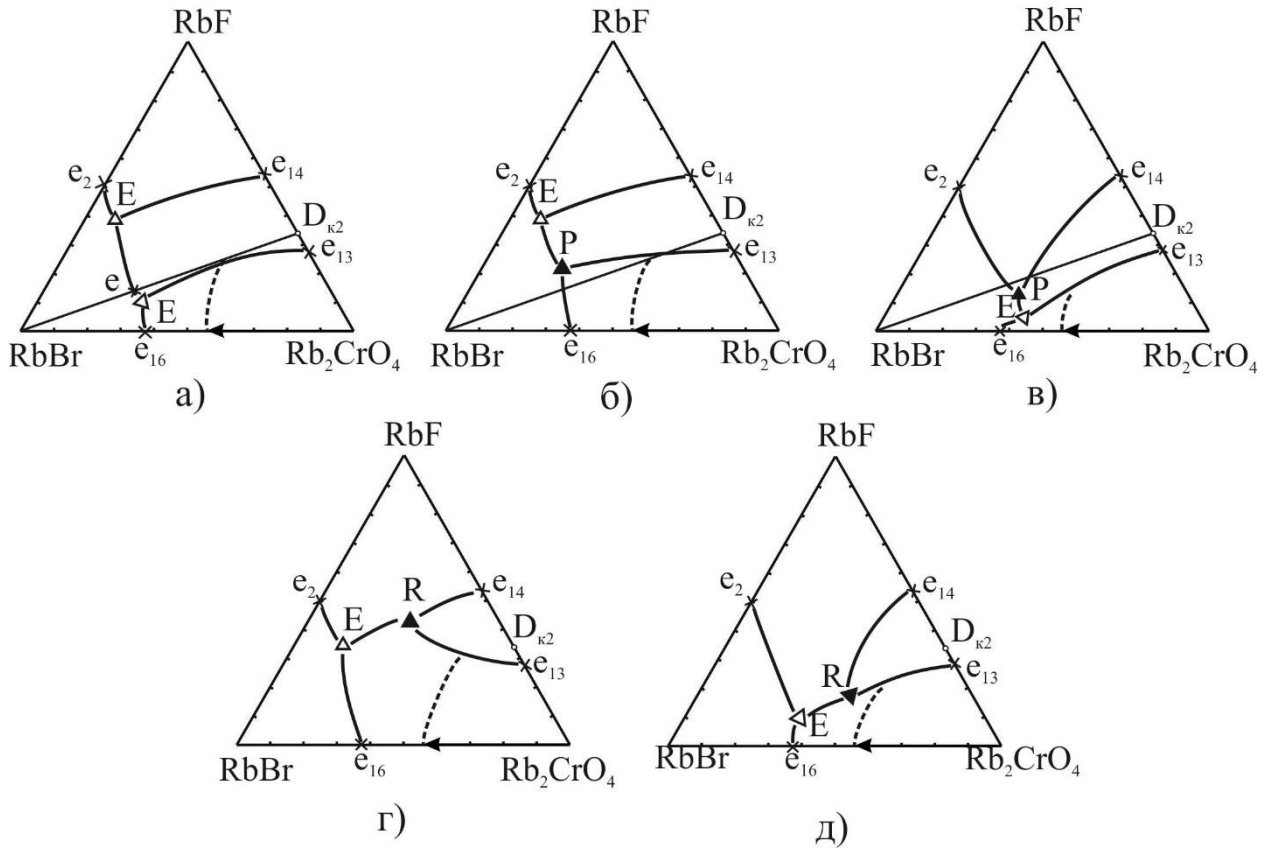


Рисунок 2.4 – Варианты модели ликвидуса системы RbF-RbBr-Rb₂CrO₄

Если присутствующее в двухкомпонентной системе RbF-Rb₂CrO₄ соединение Rb₃CrO₄F не меняет конгруэнтный характер плавления внутри трехкомпонентной системы, то оно разбивает эту систему на две подсистемы (RbF-RbBr-Rb₃CrO₄F и RbF-Rb₂CrO₄-Rb₃CrO₄F), разделенные стабильной секущей RbBr-Rb₃CrO₄F с перевальной точкой *e*, в каждой из которых прогнозируется эвтектика (вариант 2.4а). Если же соединение меняет конгруэнтный характер плавления внутри трехкомпонентной системы на инконгруэнтный, то обе неинвариантные точки (эвтектика и перитектика) находятся в одном симплексе: RbF-RbBr-Rb₃CrO₄F (вариант 2.4б) или RbF-Rb₂CrO₄-Rb₃CrO₄F (вариант 2.4в); в этом же

случае вместо перитектики возможно образование точки выклинивания R (варианты 2.4 з, д).

Трехкомпонентная взаимная система $Li^+, Rb^+ || Br^-, CrO_4^{2-}$

С учетом того, что двухкомпонентные системы $LiBr-Li_2CrO_4$ и $RbBr-Rb_2CrO_4$ – эвтектические, в системе $Li_2CrO_4-Rb_2CrO_4$ образуется соединение конгруэнтного плавления $LiRbCrO_4$ ($D_{к4}$) и две эвтектики, а в системе $LiBr-RbBr$ образуется соединение инконгруэнтного плавления $LiRbBr_2$ ($D_{и4}$), эвтектика и перитектика, то возможны следующие варианты модели ликвидусов (рис. 2.5):

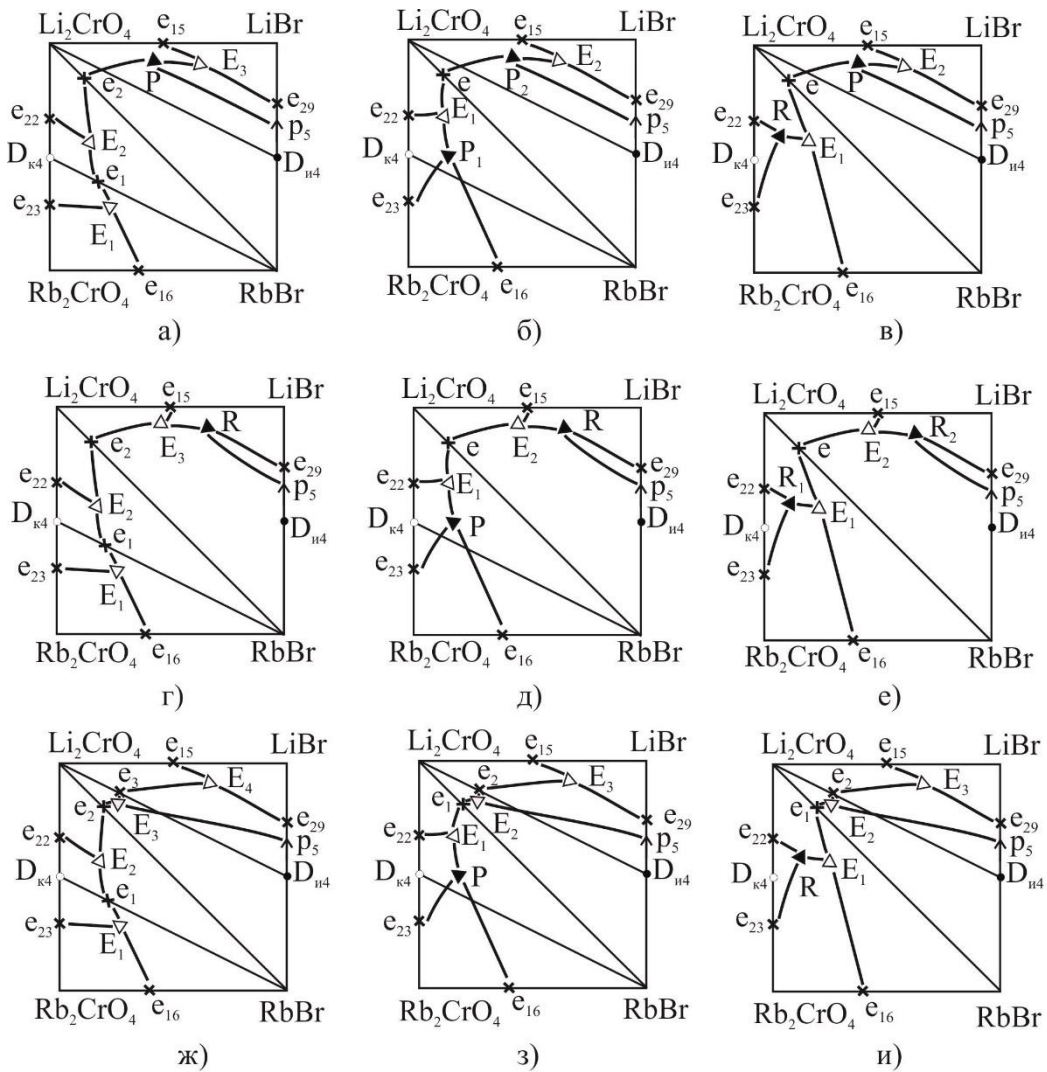


Рисунок 2.5 – Варианты модели ликвидуса системы $Li^+, Rb^+ || Br^-, CrO_4^{2-}$

В вариантах а, б, ж, з разбиение системы соответствует термодинамическим расчетам, и число точек невариантных равновесий совпадает с числом симплексов; в вариантах в, г, д, и число симплексов меньше числа невариантных равновесий на единицу вследствие образования одной точки выклинива-

ния R; в варианте *e* всего два симплекса при наличии четырех неинвариантных точек, две из которых – точки выклинивания R_1 и R_2 .

2.2. Фазовый комплекс и химическое взаимодействие взаимных систем

2.2.1. Трехкомпонентная взаимная система $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

На рис. 2.6 приведены варианты геометрического разбиения тройной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ на вторичные фазовые треугольники. На противоположных гранях образуются двойные соединения: $D_{\text{к4}}$ – LiRbCrO_4 ; $D_{\text{и4}}$ – LiRbBr_2 .

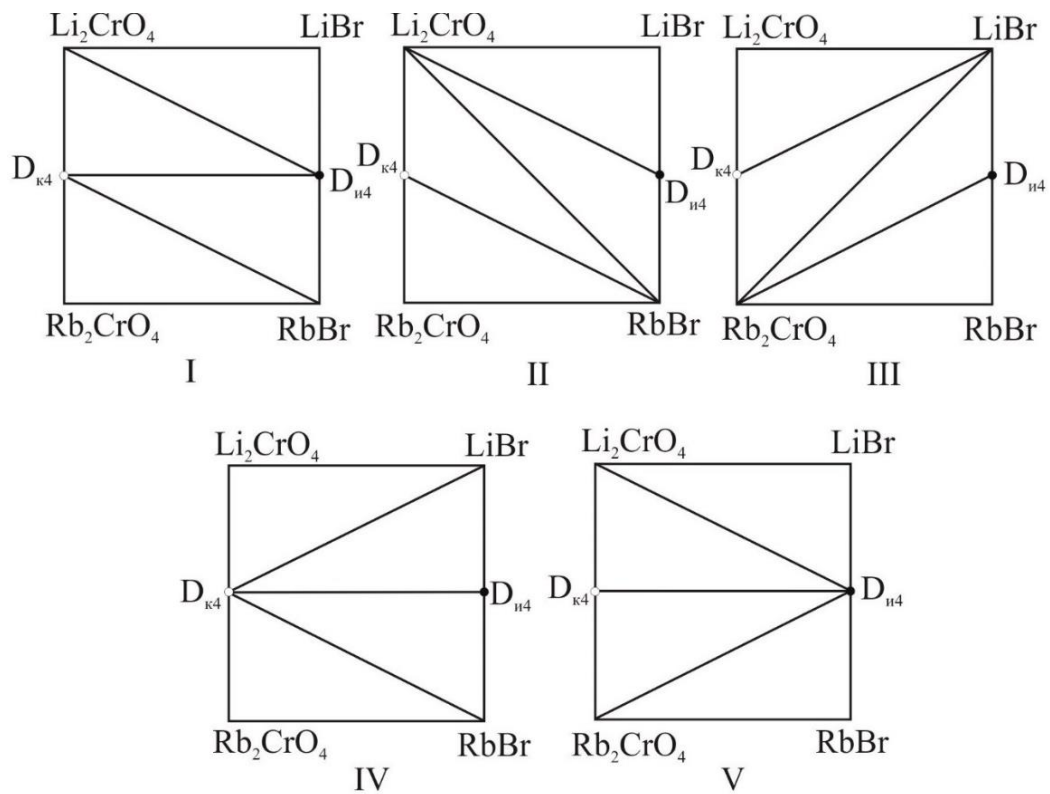
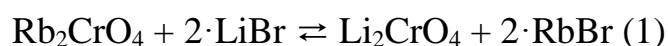


Рисунок 2.6 – Геометрические варианты разбиения тройной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Термодинамический вариант разбиения тройной взаимной системы включает расчет теплового эффекта и энергии Гиббса реакции обмена (конверсионный метод):



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{298} &= \sum(n_f H^\circ_{298})_{\text{кон}} - \sum(m_f H^\circ_{298})_{\text{исх}} = [\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Li}_2\text{CrO}_4) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{RbBr})] - \\ &\quad - [\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Rb}_2\text{CrO}_4) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{LiBr})] = \\ &= [(-1392.016) + 2 \cdot (-394.597)] - [(-1410.844) + 2 \cdot (-351.037)] = -68.292 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ_{298} &= \sum(n_f G^\circ_{298})_{\text{кон}} - \sum(m_f G^\circ_{298})_{\text{исх}} = [\Delta_f G^\circ_{298}(\text{Li}_2\text{CrO}_4) + 2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{RbBr})] - \\ &\quad - [\Delta_f G^\circ_{298}(\text{Rb}_2\text{CrO}_4) + 2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{LiBr})] = \\ &= [(-1278.396) + 2 \cdot (-381.823)] - [(-1300.617) + 2 \cdot (-341.732)] = -57.961 \text{ кДж} \end{aligned}$$

На основании термодинамического расчета наиболее вероятным вариантом разбиения является второй (рис. 2.6), приведенный на рис. 2.7.

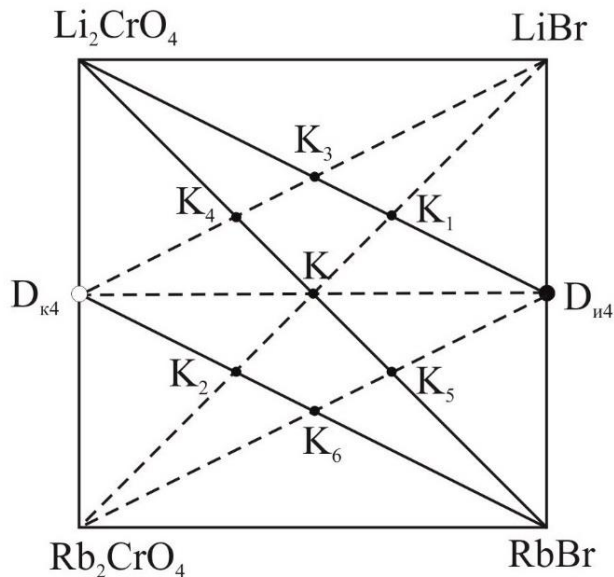


Рисунок 2.7 – Вариант термодинамического разбиения
 $D_{к4}$ – LiRbCrO_4 ; $D_{и4}$ – LiRbBr_2

Рассмотрим вначале основные реакции, протекающие в тройной взаимной системе для фигуративных точек составов, отвечающих пересечению стабильной диагонали Li_2CrO_4 – RbBr с нестабильной диагональю (точка полной конверсии K), точки K_4 и K_5 (точки пересечения с нестабильными секущими $D_{к4}$ – LiBr и Rb_2CrO_4 – $D_{и4}$). Также для смесей точек пересечения нестабильной диагонали LiBr – Rb_2CrO_4 со стабильными секущими Li_2CrO_4 – $D_{и4}$ (точка K_1), $D_{к4}$ – RbBr (точка K_2), нестабильной секущей $D_{к4}$ – LiBr со стабильной секущей (точка K_3), нестабильной секущей Rb_2CrO_4 – $D_{и4}$ со стабильной $D_{к4}$ – RbBr (точка K_6) протекают реакции обмена (метатезиса):

	$\Delta_r H^\circ_{298}$, кДж	$\Delta_r G^\circ_{298}$, кДж	
Точка К:	$\text{LiRbCrO}_4 + \text{LiRbBr}_2 = \text{Li}_2\text{CrO}_4 + 2\text{RbBr}$	-34,146	-28,981 (2)
Точка К ₁ :	$4\text{LiBr} + \text{Rb}_2\text{CrO}_4 = \text{Li}_2\text{CrO}_4 + 2\text{LiRbBr}_2$	-68,292	-57,961 (3)
Точка К ₂ :	$\text{LiBr} + \text{Rb}_2\text{CrO}_4 = \text{LiRbCrO}_4 + \text{RbBr}$	-34,146	-28,980 (4)
Точка К ₃ :	$2\text{LiBr} + \text{LiRbCrO}_4 = \text{Li}_2\text{CrO}_4 + \text{LiRbBr}_2$	-34,146	-28,981 (5)
Точка К ₄ :	$\text{LiBr} + \text{LiRbCrO}_4 = \text{Li}_2\text{CrO}_4 + \text{RbBr}$	-34,146	-28,981 (6)
Точка К ₅ :	$\text{Rb}_2\text{CrO}_4 + 2\text{LiRbBr}_2 = \text{Li}_2\text{CrO}_4 + 4\text{RbBr}$	-68,292	-57,961 (7)
Точка К ₆ :	$\text{Rb}_2\text{CrO}_4 + \text{LiRbBr}_2 = \text{LiRbCrO}_4 + 2\text{RbBr}$	-34,146	-28,981 (8)

На основании термодинамического разбиения построим древо фаз системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ (рис. 2.8).

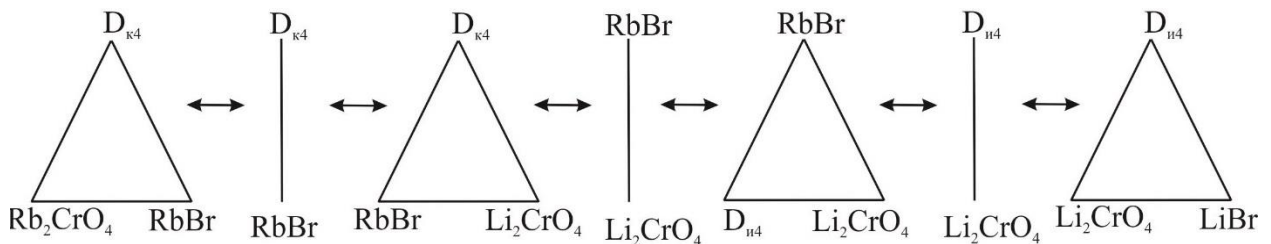
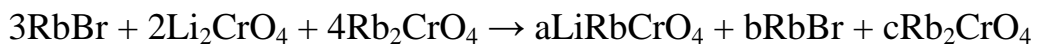


Рисунок 2.8 – Древо фаз системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Древо фаз позволяет описать химическое взаимодействие для любых смесей (включая и составы смесей точек пересечения стабильных и нестабильных секущих $K_1..K_6$) методом ионного баланса и дает возможность определить симплекс, в который попадает состав после расплавления и кристаллизации. Рассмотрим различные варианты описания от трех до шести исходных солей в смесях.

Вариант 1. Возьмем три соли $3\text{RbBr} + 2\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 4\text{Rb}_2\text{CrO}_4$. Рассмотрим симплекс $D_{k4}-\text{RbBr}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ и запишем в уравнении реакции правую часть с неопределенными коэффициентами a, b и c :



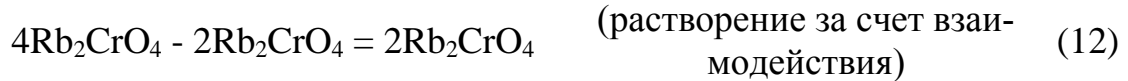
Определим коэффициенты a, b и c из системы линейных уравнений:

$$\begin{cases} a = \text{Li}^+ = 4 \\ a + b + 2c = \text{Rb}^+ = 11 \\ b = \text{Br}^- = 3 \end{cases} \quad a = 4, b = 3, c = 2$$

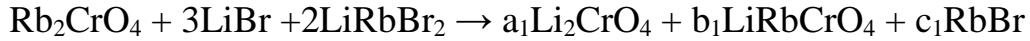
Все коэффициенты в правой части уравнения положительные, поэтому уравнение в общем виде – брутто-реакцию запишем в виде:



Приведенную брутто-реакцию можно представить в виде более простых:



Вариант 2. Исходная смесь содержит также три соли $\text{Rb}_2\text{CrO}_4 + 3\text{LiBr} + 2\text{LiRbBr}_2$. Рассмотрим симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbCrO}_4\text{--RbBr}$ и запишем уравнение в общем виде:

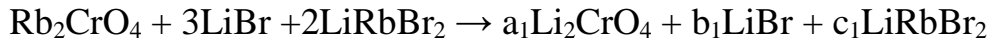


Определим коэффициенты a_1, b_1 и c_1 из системы уравнений:

$$\begin{cases} 3a_1 + b_1 = \text{Li}^+ = 5 \\ b_1 + c_1 = \text{Rb}^+ = 4 \\ c_1 = \text{Br}^- = 7 \end{cases} \quad a_1 = 8/3, b_1 = -3, c_1 = 7$$

Коэффициент $b_1 < 0$, поэтому состав после расплавления и кристаллизации не принадлежит симплексу $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbCrO}_4\text{--RbBr}$.

Рассмотрим симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiBr--LiRbBr}_2$ и составим уравнение в общем виде:



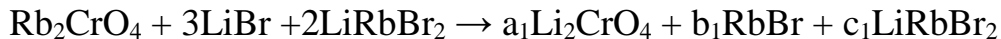
Определим коэффициенты a_1, b_1 и c_1 из системы уравнений:

$$\begin{cases} 2a_1 + b_1 + c_1 = \text{Li}^+ = 5 \\ c_1 = \text{Rb}^+ = 4 \\ a_1 = \text{CrO}_4^{2-} = 1 \end{cases} \quad a_1 = 1, b_1 = -1, c_1 = 4$$

Коэффициент $b_1 < 0$, поэтому смесь после взаимодействия не принадлежит стабильному треугольнику $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiBr--LiRbBr}_2$.

Рассмотрим симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr--LiRbBr}_2$.

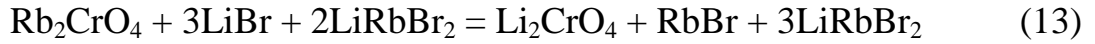
Уравнение в общем виде:



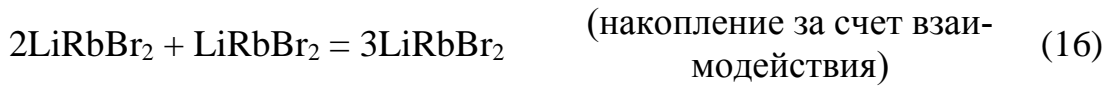
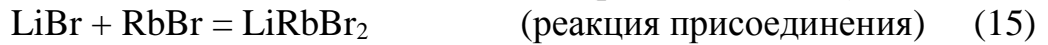
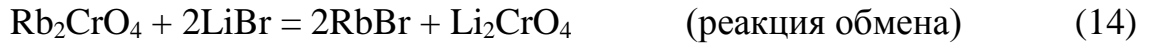
$$\begin{cases} 2a_1 + c_1 = \text{Li}^+ = 5 \\ b_1 + c_1 = \text{Rb}^+ = 4 \\ a_1 = \text{CrO}_4^{2-} = 1 \end{cases} \quad a_1 = 1, b_1 = 1, c_1 = 3$$

Так как все коэффициенты положительные, то исходная смесь после плавления и кристаллизации принадлежит стабильному треугольнику $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr--LiRbBr}_2$.

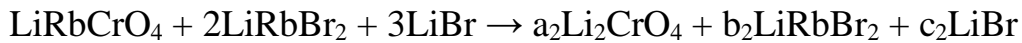
Окончательное уравнение (брутто-реакция) имеет вид:



Брутто-реакцию можно представить в виде более простых:



Вариант 3. Рассмотрим смесь, содержащую три соли: $\text{LiRbCrO}_4 + 2\text{LiRbBr}_2 + 3\text{LiBr}$. Рассмотрим симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbBr}_2\text{--LiBr}$ и запишем уравнение в общем виде:

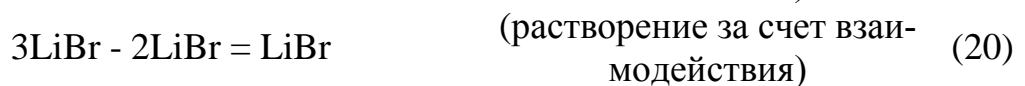
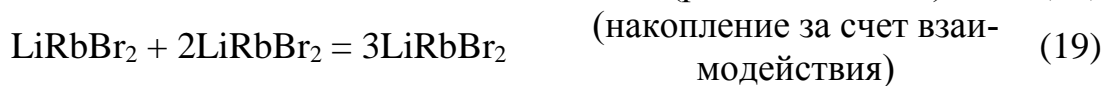


$$\begin{cases} 2a_2 + b_2 + c_2 = \text{Li}^+ = 6 \\ b_2 = \text{Rb}^+ = 3 \\ a_2 = \text{CrO}_4^{2-} = 1 \end{cases} \quad a_2 = 1, b_2 = 3, c_2 = 1$$

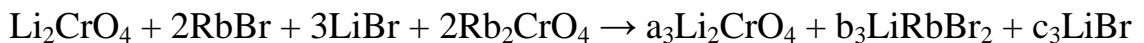
Все коэффициенты положительные, поэтому смесь после кристаллизации из расплава принадлежит симплексу $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbBr}_2\text{--LiBr}$ и брутто-реакция запишется в виде:



Приведенную брутто-реакцию можно разложить на более простые:



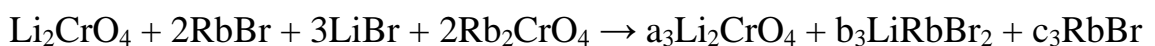
Вариант 4. Возьмем исходную смесь из четырех солей: $\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 2\text{RbBr} + 3\text{LiBr} + 2\text{Rb}_2\text{CrO}_4$. Рассмотрим симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbBr}_2\text{--LiBr}$.



$$\begin{cases} 2a_3 + b_3 + c_3 = \text{Li}^+ = 5 \\ b_3 = \text{Rb}^+ = 6 \\ a_3 = \text{CrO}_4^{2-} = 3 \end{cases} \quad a_3 = 3, b_3 = 6, c_3 = -7$$

$c_3 < 0$, поэтому конечная смесь не входит в выбранный симплекс.

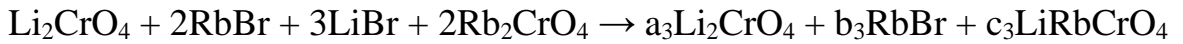
Рассмотрим симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbBr}_2\text{--RbBr}$.



$$\begin{cases} 2a_3 + b_3 = \text{Li}^+ = 5 \\ b_3 + c_3 = \text{Rb}^+ = 6 \\ a_3 = \text{CrO}_4^{2-} = 3 \end{cases} \quad a_3 = 3, b_3 = -1, c_3 = 7$$

$b_3 < 0$, поэтому конечная смесь не принадлежит стабильному треугольнику $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbBr}_2\text{--RbBr}$.

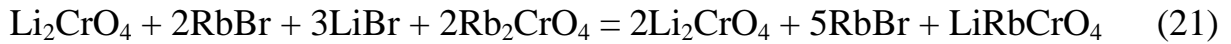
Рассмотрим симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr--LiRbCrO}_4$.



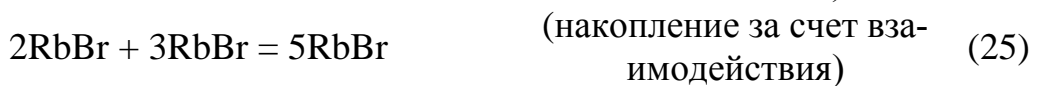
$$\begin{cases} 2a_3 + c_3 = \text{Li}^+ = 5 \\ b_3 + c_3 = \text{Rb}^+ = 6 \\ b_3 = \text{Br}^- = 5 \end{cases} \quad a_3 = 2, b_3 = 5, c_3 = 1$$

Все коэффициенты положительные, поэтому после расплавления и кристаллизации смесь принадлежит стабильному треугольнику $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr--LiRbCrO}_4$.

Брутто-реакцию запишем в виде:



Брутто-реакцию можно разложить на более простые:



Вариант 5. Исходная смесь содержит $2\text{LiBr} + 3\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 4\text{RbBr} + 2\text{LiRbCrO}_4$. Запишем уравнение в общем виде для симплекса $\text{LiBr--Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbBr}_2$:



$$\begin{cases} a_4 + 2b_4 + c_4 = \text{Li}^+ = 10 \\ c_4 = \text{Rb}^+ = 6 \\ b_4 = \text{CrO}_4^{2-} = 5 \end{cases} \quad a_4 = -6, b_4 = 5, c_4 = 6$$

$a_4 < 0$, поэтому после реакции смесь не попадает в симплекс $\text{LiBr--Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbBr}_2$.

Рассмотрим симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbBr}_2\text{--RbBr}$.



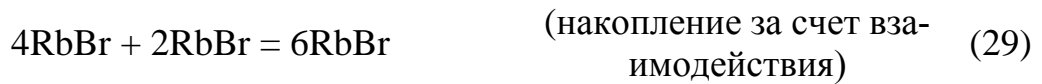
$$\begin{cases} 2a_4 + b_4 = \text{Li}^+ = 10 \\ b_4 + c_4 = \text{Rb}^+ = 6 \\ a_4 = \text{CrO}_4^{2-} = 5 \end{cases} \quad a_4 = 5, b_4 = 0, c_4 = 6$$

Запишем уравнение в виде:



Исходная смесь после завершения реакции принадлежит стабильной диагонали $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr}$.

Брутто-реакцию можно представить в виде более простых:



Вариант 6. Исходная смесь содержит четыре соли $2\text{LiBr} + 3\text{Rb}_2\text{CrO}_4 + \text{LiRbCrO}_4 + 2\text{LiRbBr}_2$. Рассмотрим симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiBr--LiRbBr}_2$ и запишем уравнение:



$$\begin{cases} 2a_5 + b_5 + c_5 = \text{Li}^+ = 5 \\ c_5 = \text{Rb}^+ = 9 \\ a_5 = \text{CrO}_4^{2-} = 4 \end{cases} \quad a_5 = 4, b_5 = -12, c_5 = 9$$

$b_5 < 0$, симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiBr--LiRbBr}_2$ не содержит смесь после реакции.

Рассмотрим симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr--LiRbBr}_2$.



$$\begin{cases} 2a_5 + c_5 = \text{Li}^+ = 5 \\ b_5 + c_5 = \text{Rb}^+ = 9 \\ a_5 = \text{CrO}_4^{2-} = 4 \end{cases} \quad a_5 = 4, b_5 = 12, c_5 = -3$$

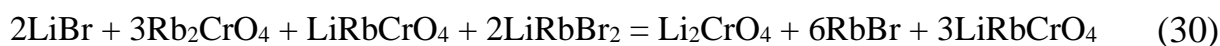
$c_5 < 0$, симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr--LiRbBr}_2$ не содержит смесь после реакции.

Рассмотрим следующий симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr--LiRbCrO}_4$ и запишем уравнение:

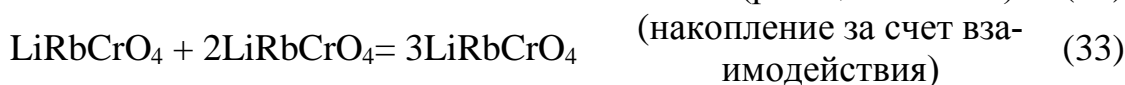
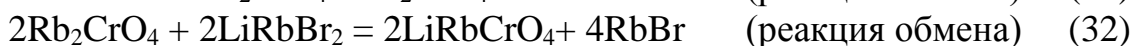


$$\begin{cases} 2a_5 + c_5 = \text{Li}^+ = 5 \\ b_5 + c_5 = \text{Rb}^+ = 9 \\ b_5 = \text{Br}^- = 6 \end{cases} \quad a_5 = 1, b_5 = 6, c_5 = 3$$

Смесь после реакции будет в симплексе $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr--LiRbCrO}_4$. Брутто-реакцию можно записать в виде:



Брутто-реакцию можно разложить на более простые:



Вариант 7. Исходная смесь представлена пятью солями $\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 2\text{LiBr} + 3\text{LiRbBr}_2 + 4\text{RbBr} + 2\text{Rb}_2\text{CrO}_4$. Рассмотрим симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiBr--LiRbBr}_2$ и запишем уравнение:



$$\begin{cases} 2a_6 + b_6 + c_6 = \text{Li}^+ = 7 \\ c_6 = \text{Rb}^+ = 11 \\ a_6 = \text{CrO}_4^{2-} = 3 \end{cases} \quad a_6 = 3, b_6 = -10, c_6 = 11$$

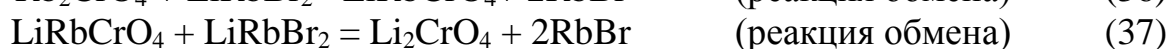
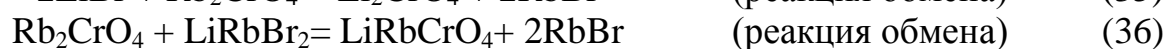
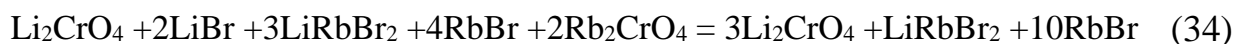
Так как $b_6 < 0$, то конечная смесь после реакции не принадлежит симплексу $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiBr--LiRbBr}_2$.

Рассмотрим симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbBr}_2\text{--RbBr}$ и запишем уравнение:

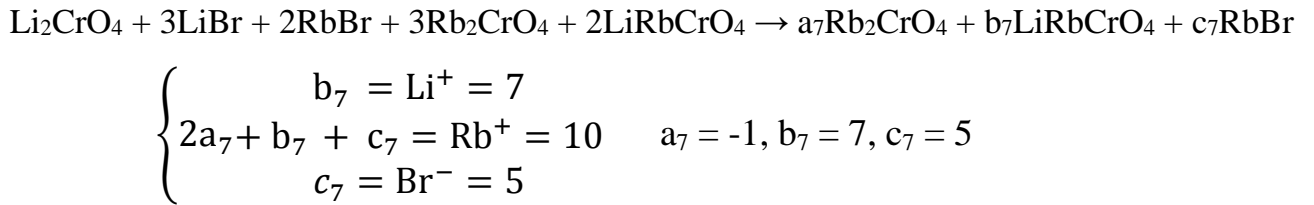


$$\begin{cases} 2a_6 + b_6 = \text{Li}^+ = 7 \\ b_6 + c_6 = \text{Rb}^+ = 11 \\ a_6 = \text{CrO}_4^{2-} = 3 \end{cases} \quad a_6 = 3, b_6 = 1, c_6 = 10$$

Брутто-реакция:

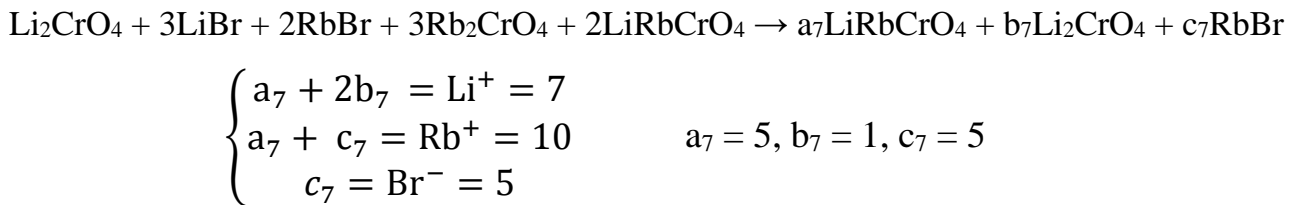


Вариант 8. Исходная смесь представлена пятью солями $\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 3\text{LiBr} + 2\text{RbBr} + 3\text{Rb}_2\text{CrO}_4 + 2\text{LiRbCrO}_4$. Запишем уравнение для симплекса $\text{Rb}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbCrO}_4\text{--RbBr}$:



$a_7 < 0$, поэтому после реакции сплав не входит в симплекс $\text{Rb}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbCrO}_4\text{--RbBr}$.

Рассмотрим симплекс $\text{LiRbCrO}_4\text{--Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr}$. Уравнение имеет вид:

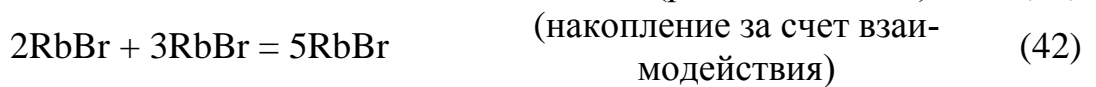


Все коэффициенты положительные, поэтому реализуется состав после кристаллизации из расплава в симплексе $\text{LiRbCrO}_4\text{--Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr}$.

Брутто-реакция запишется в виде:

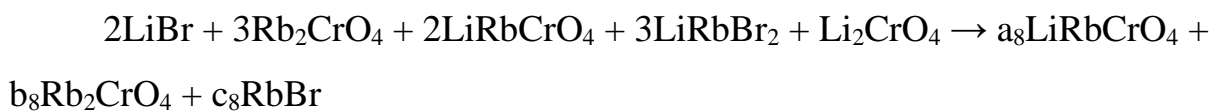


Брутто-реакцию раскладываем на простые:



Li_2CrO_4 не участвует в реакции.

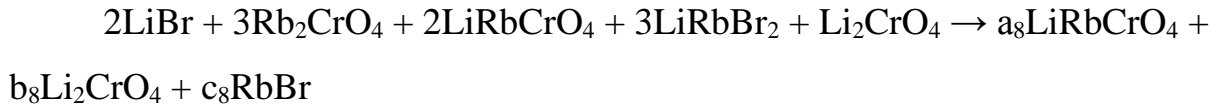
Вариант 9. Исходная смесь включает три исходные соли и два двойных соединения: $2\text{LiBr} + 3\text{Rb}_2\text{CrO}_4 + 2\text{LiRbCrO}_4 + 3\text{LiRbBr}_2 + \text{Li}_2\text{CrO}_4$. Рассмотрим симплекс $\text{LiRbCrO}_4\text{--Rb}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr}$ и запишем уравнение:



$$\begin{cases} a_8 = \text{Li}^+ = 9 \\ a_8 + 2b_8 + c_8 = \text{Rb}^+ = 11 \\ c_8 = \text{Br}^- = 8 \end{cases} \quad a_8 = 9, b_8 = -3, c_8 = 8$$

$b_8 < 0$, поэтому приведенный симплекс не содержит смесь после реакции.

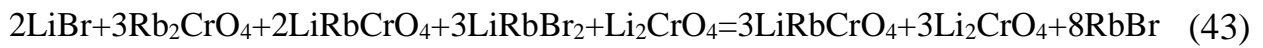
Рассмотрим симплекс $\text{LiRbCrO}_4\text{--Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr}$ и запишем уравнение:



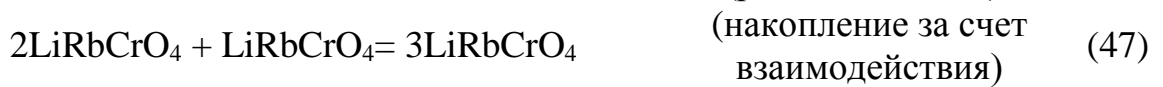
$$\begin{cases} a_8 + 2b_8 = \text{Li}^+ = 9 \\ a_8 + c_8 = \text{Rb}^+ = 11 \\ c_8 = \text{Br}^- = 8 \end{cases} \quad a_8 = 3, b_8 = 3, c_8 = 8$$

Все коэффициенты положительные, поэтому расплав после кристаллизации в виде сплава попадает в стабильный треугольник $\text{LiRbCrO}_4\text{--Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbBr}$.

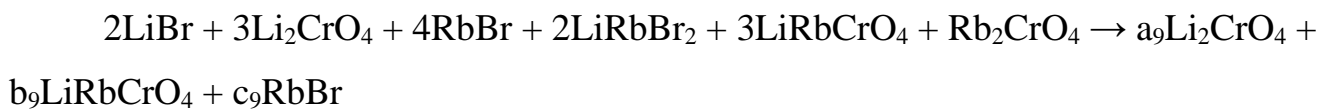
Брутто-реакция имеет вид:



Приведенную брутто-реакцию можно разложить на простые:



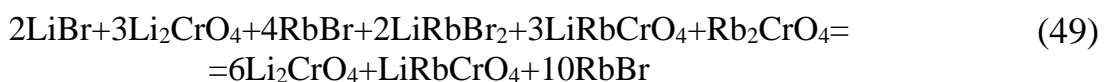
Вариант 10. Исходная смесь содержит шесть солей: $2\text{LiBr} + 3\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 4\text{RbBr} + 2\text{LiRbBr}_2 + 3\text{LiRbCrO}_4 + \text{Rb}_2\text{CrO}_4$. Запишем уравнение реакции для симплекса $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbCrO}_4\text{--RbBr}$:



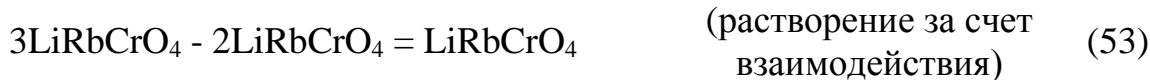
$$\begin{cases} 2a_9 + b_9 = \text{Li}^+ = 13 \\ b_9 + c_9 = \text{Rb}^+ = 11 \\ c_9 = \text{Br}^- = 10 \end{cases} \quad a_9 = 6, b_9 = 1, c_9 = 10$$

Все коэффициенты положительные, поэтому реализуется симплекс $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbCrO}_4\text{--RbBr}$, в который попадает смесь после расплавления и кристаллизации.

Окончательно брутто-реакция для смеси из шести солей запишется в виде:



Приведенную брутто-реакцию можно разложить на простые:



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

На рис. 2.9 представлен первый вариант схемы призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. Стабильные секущие внутри трехкомпонентных взаимных систем проведены на основании данных литературы, а также термодинамических расчетов.

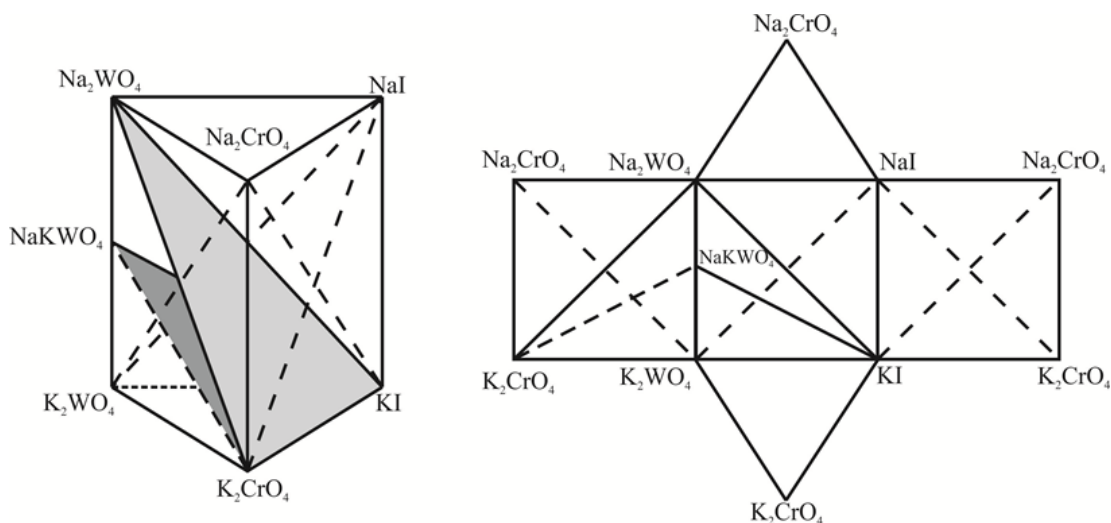
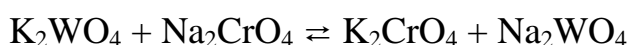


Рисунок 2.9 – Схема призмы составов и схема развертки четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ протекает следующая реакция обмена в точке полной конверсии:

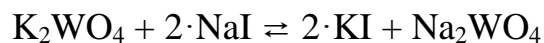


$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{298\text{p-ии}} &= [\Delta_f H^\circ_{298}(\text{K}_2\text{CrO}_4) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{WO}_4)] - [\Delta_f H^\circ_{298}(\text{K}_2\text{WO}_4) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{CrO}_4)] = \\ &= [(-1407.916) + (-1547.661)] - [(-1580.296) + (-1343.064)] = -32.217 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\Delta_f G^\circ_{298\text{p-ии}} = [\Delta_f G^\circ_{298}(\text{K}_2\text{CrO}_4) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{WO}_4)] - [\Delta_f G^\circ_{298}(\text{K}_2\text{WO}_4) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{CrO}_4)] =$$

$$=[(-1299.759)+(-1433.099)]-[-1460.872)+(-1235.819)]= -36.167 \text{ кДж}$$

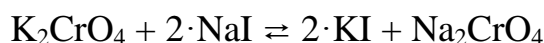
В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ протекает следующая реакция обмена в точке полной конверсии:



$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{KI}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{WO}_4)] - [\Delta_f H^\circ_{298}(\text{K}_2\text{WO}_4) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{NaI})] = \\ &= [2 \cdot (-327.736) + (-1547.661)] - [(-1580.296) + 2 \cdot (-288.060)] = -46.717 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{KI}) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{WO}_4)] - [\Delta_f G^\circ_{298}(\text{K}_2\text{WO}_4) + 2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{NaI})] = \\ &= [2 \cdot (-322.757) + (-1433.099)] - [(-1460.872) + 2 \cdot (-284.842)] = -48.057 \text{ кДж} \end{aligned}$$

В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ протекает следующая реакция обмена в точке полной конверсии:



$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{KI}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{CrO}_4)] - [\Delta_f H^\circ_{298}(\text{K}_2\text{CrO}_4) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{NaI})] = \\ &= [2 \cdot (-327.736) + (-1343.064)] - [(-1407.916) + 2 \cdot (-288.060)] = -14.500 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{KI}) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{CrO}_4)] - [\Delta_f G^\circ_{298}(\text{K}_2\text{CrO}_4) + 2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{NaI})] = \\ &= [2 \cdot (-322.757) + (-1235.819)] - [(-1299.759) + 2 \cdot (-284.842)] = -11.890 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Матрица смежности системы представлена в табл. 2.1. Составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_1 + X_5)(X_1 + X_{25})(X_2 + X_5)(X_3 + X_5)(X_3 + X_{25}).$$

Таблица 2.1 Матрица смежности системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

	Индексы	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₂₅
Na ₂ CrO ₄	X ₁	1	1	1	1	0	1	0
Na ₂ WO ₄	X ₂		1	1	1	0	1	1
NaI	X ₃			1	1	0	1	0
K ₂ CrO ₄	X ₄				1	1	1	1
K ₂ WO ₄	X ₅					1	1	1
KI	X ₆						1	1
NaKWO ₄	X ₂₅							1

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

- I) X₄X₅X₆X₂₅ K₂CrO₄-K₂WO₄-KI-NaKWO₄
 II) X₂X₄X₆X₂₅ Na₂WO₄-K₂CrO₄-KI-NaKWO₄

III) $X_1X_2X_3X_4X_6$ $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-NaI-K}_2\text{CrO}_4\text{-KI}$

Общие элементы смежных симплексов образуют стабильные секущие элементы: $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$; $\text{NaKWO}_4\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$.

Древо фаз системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, построенное с учетом термодинамических расчетов, линейное, состоит из двух стабильных тетраэдров и одного пентатопа, связанных между собой двумя секущими треугольниками. Оно представлено на рис. 2.10.

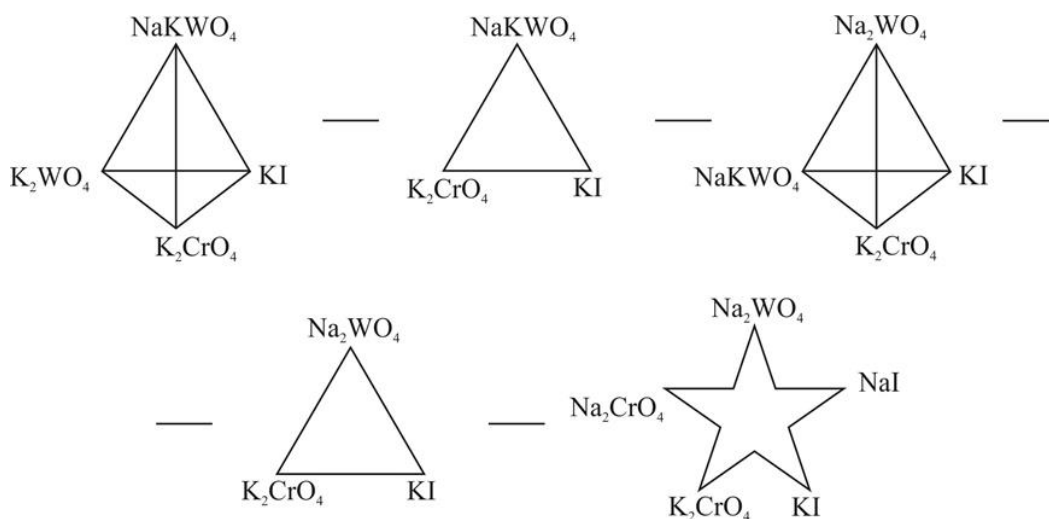


Рисунок 2.10 – Древо фаз системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Необходимо отметить, что соединение NaKWO_4 в зависимости от трехкомпонентной взаимной системы по-разному влияет на ее разбиение. В системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ соединение дает триангулирующую секущую KI-NaKWO_4 , поэтому в системе присутствуют перитектическая и эвтектические точки [118]. Данные в литературе по трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ не учитывают наличие соединения NaKWO_4 . Кроме этого, в двухкомпонентных системах, ограничивающих трехкомпонентную взаимную систему, $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$ образуются НРТР. Поэтому можно предположить, что внутри системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ соединение NaKWO_4 будет выклиниваться. На основании анализа элементов ограничения можно предположить, что в системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ стабильные диагонали и триангулирующие секущие будут отсутствовать. Поэтому в работе предложен второй вариант схемы разверт-

ки составов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ (рис. 2.11).

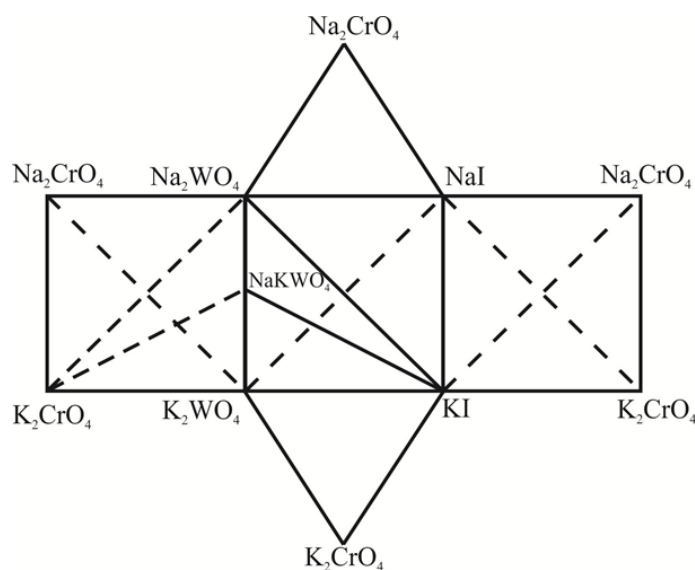


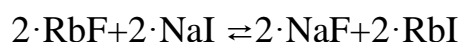
Рисунок 2.11 – Схема развертки составов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Второй вариант предполагает отсутствие разбиения системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, т.е. система представляется одним симплексом в виде гексагопа, в котором предполагается отсутствие точек невариантного равновесия.

2.2.3 Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

На рис. 2.12 представлена схема призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Стабильные секущие внутри трехкомпонентных взаимных систем проведены на основании данных литературы, а также термодинамических расчетов.

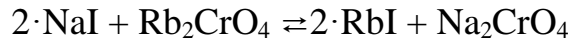
В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-$ протекает следующая реакция обмена в точке полной конверсии:



$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298\text{p-ии}}^\circ &= [2 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{NaF}) + 2 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{RbI})] - [2 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{RbF}) + 2 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{NaI})] = \\ &= [2 \cdot (-572.831) + 2 \cdot (-331.862)] - [2 \cdot (-555.760) + 2 \cdot (-288.060)] = -121.746 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{298\text{p-ии}}^\circ &= [2 \cdot \Delta_f G_{298}^\circ(\text{NaF}) + 2 \cdot \Delta_f G_{298}^\circ(\text{RbI})] - [2 \cdot \Delta_f G_{298}^\circ(\text{RbF}) + 2 \cdot \Delta_f G_{298}^\circ(\text{NaI})] = \\ &= [2 \cdot (-542.572) + 2 \cdot (-327.084)] - [2 \cdot (-525.853) + 2 \cdot (-284.842)] = -117.922 \text{ кДж} \end{aligned}$$

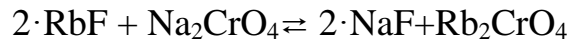
В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ протекает следующая реакция обмена в точке полной конверсии:



$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{RbI}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{CrO}_4)] - [2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{NaI}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Rb}_2\text{CrO}_4)] = \\ &= [2 \cdot (-331.862) + (-1343.064)] - [2 \cdot (-288.060) + (-1410.844)] = -19.824 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{RbI}) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{CrO}_4)] - [2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{NaI}) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Rb}_2\text{CrO}_4)] = \\ &= [2 \cdot (-327.084) + (-1235.819)] - [2 \cdot (-284.842) + (-1300.617)] = -19.686 \text{ кДж} \end{aligned}$$

В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ протекает следующая реакция обмена в точке полной конверсии:



$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{NaF}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Rb}_2\text{CrO}_4)] - [2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{RbF}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{CrO}_4)] = \\ &= [2 \cdot (-572.831) + (-1410.844)] - [2 \cdot (-555.760) + (-1343.064)] = -101.922 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{NaF}) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Rb}_2\text{CrO}_4)] - [2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{RbF}) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{CrO}_4)] = \\ &= [2 \cdot (-542.572) + (-1300.617)] - [2 \cdot (-525.853) + (-1235.819)] = -98.236 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Матрица смежности системы представлена в табл. 2.2. Составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_2 + X_4)(X_2 + X_6)(X_2 + X_{46})(X_3 + X_4)(X_3 + X_{46})(X_4 + X_6).$$

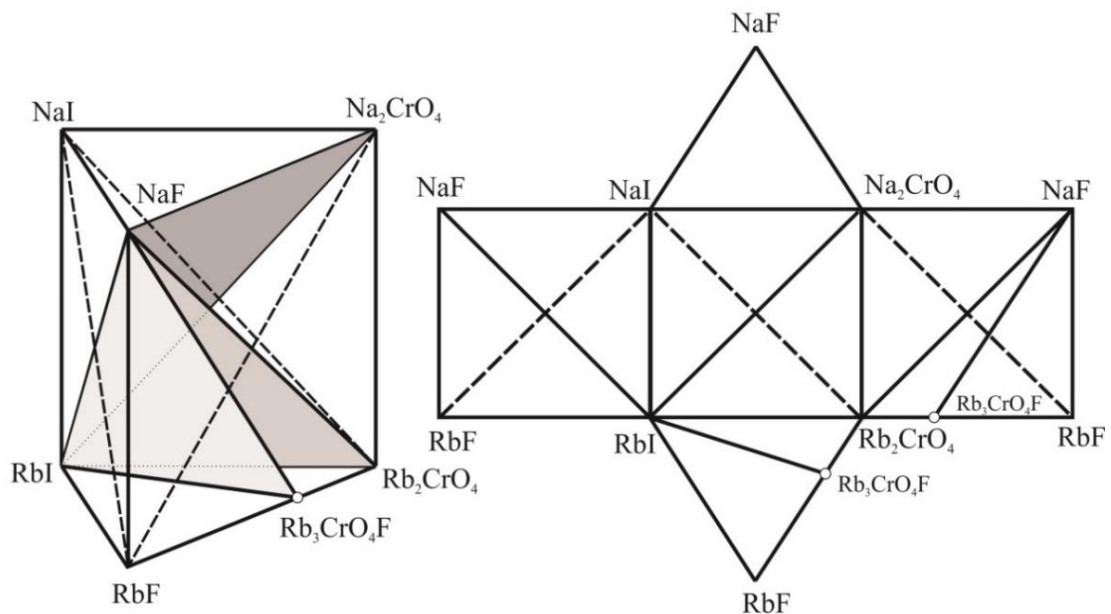


Рисунок 2.12 – Схема призмы составов и схема развёртки четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

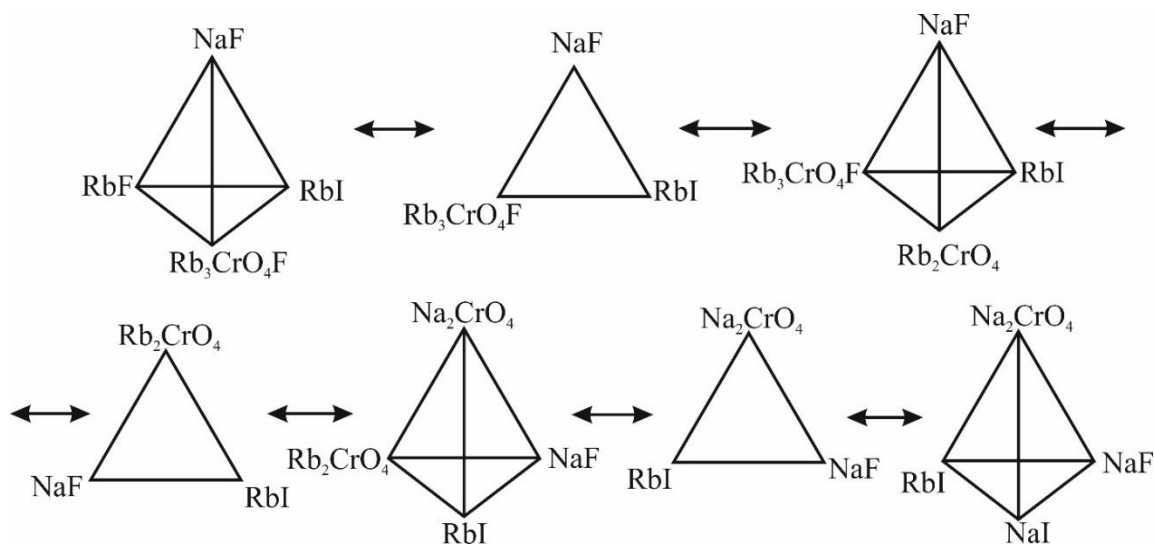
Таблица 2.2 – Матрица смежности системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

	Индексы	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₄₆
NaF	X ₁	1	1	1	1	1	1	1
NaI	X ₂		1	1	0	1	0	0
Na ₂ CrO ₄	X ₃			1	0	1	1	0
RbF	X ₄				1	1	0	1
RbI	X ₅					1	1	1
Rb ₂ CrO ₄	X ₆						1	1
Rb ₃ CrO ₄ F(D _{K2})	X ₄₆							1

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов получена совокупность симплексов:

- I) X₁X₄₆X₄X₅ NaF- D_{K2} -RbF-RbI
 II) X₁X₆X₄₆X₅ NaF- Rb₂CrO₄-D_{K2} -RbI
 III) X₃X₁X₆X₅ Na₂CrO₄-NaF-Rb₂CrO₄-RbI
 IV) X₂X₁X₃X₅ NaI-NaF-Na₂CrO₄-RbI

Общие элементы смежных симплексов образуют стабильные секущие элементы: NaF-D_{K2}-RbI; NaF-Rb₂CrO₄-RbI, NaF-Na₂CrO₄-RbI. Древо фаз системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, построенное с учетом термодинамических расчетов, линейное, состоит из четырех стабильных тетраэдров, связанных между собой тремя секущими треугольниками. Оно представлено на рис. 2.13.

Рисунок 2.13 - Древо фаз системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Необходимо отметить, что наличие соединения $\text{Rb}_3\text{CrO}_4\text{F}$ (D_{K2}) в двух тетраэдрах NaF-D_{K2}-RbF-RbI и NaF-Rb₂CrO₄-D_{K2}-RbI и связывающем их секущем треугольнике NaF-D_{K2}-RbI приводит к тому, что эти элементы объединяются в один

стабильный тетраэдр NaF- RbI- RbF-Rb₂CrO₄. Это происходит вследствие того, что соединение Rb₃CrO₄F (D_{K2}) системы RbF-RbI- Rb₂CrO₄ из конгруэнтного типа плавления переходит в инконгруэнтное, поэтому один из симплексов – NaF-Rb₂CrO₄-D_{K2}-RbI – не будет содержать четырехкомпонентных нонвариантных точек, что делает его отдельное исследование нецелесообразным.

Как показало разбиение, стабильный секущий комплекс четверной взаимной системы Na⁺,Rb⁺||F⁻,I⁻,CrO₄²⁻ образован двумя стабильными треугольниками. Каждый стабильный треугольник пересекает метастабильный треугольник, образуя линию конверсии.

Таким образом, химическое взаимодействие в четверной системе Na⁺,Rb⁺||F⁻,I⁻,CrO₄²⁻ описывается двумя линиями конверсии K₂-K₁ и K₁-K₃, которые сходятся в точке полной конверсии K₁ с максимальным тепловым эффектом реакции. Фигура конверсии системы Na⁺,Rb⁺||F⁻,I⁻,CrO₄²⁻ представлена на рис. 2.14.

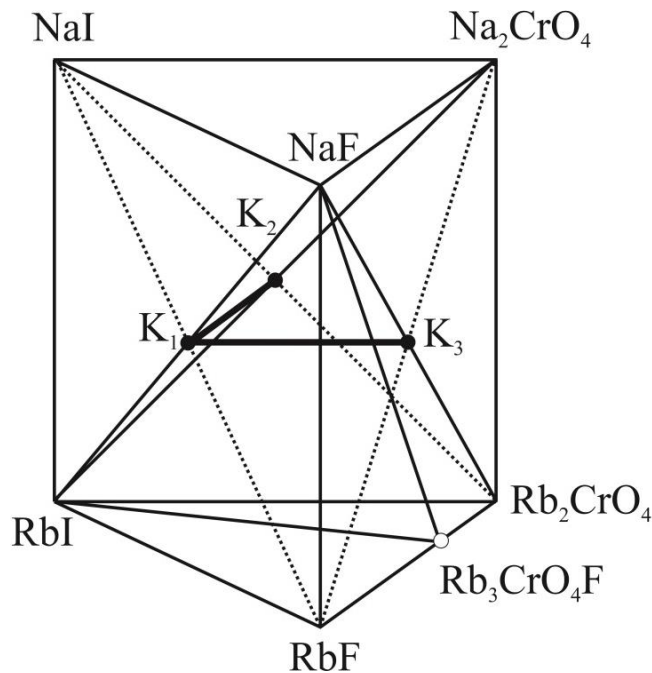
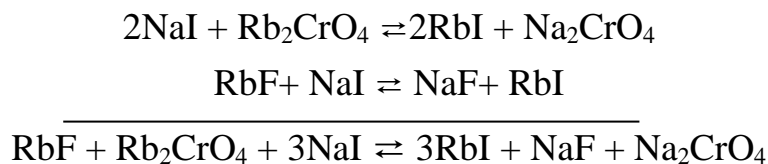


Рисунок 2.14 – Фигура конверсии системы Na⁺,Rb⁺||F⁻,I⁻,CrO₄²⁻

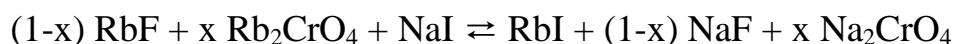
В точках полной конверсии протекают следующие реакции:



Суммируя реакции (56) и (55) для составов точек полной конверсии K_2 и K_1 , получаем реакцию обмена, протекающую в смеси, отвечающей центральной точке линии конверсии K_2 - K_1 :

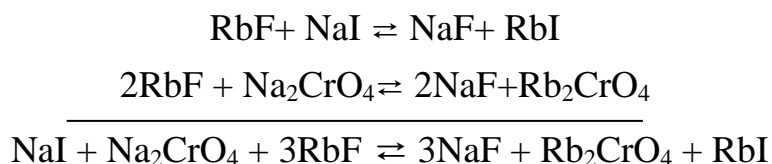


Выражая содержание компонентов в точке K_2 через x , в точке K_1 через $(1-x)$, получаем уравнение реакции обмена для смеси, отвечающей любой точке линии конверсии K_2 - K_1 :

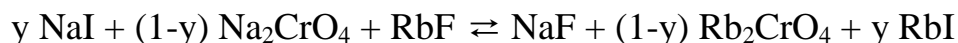


Присутствующие фазы для линии конверсии K_2 - K_1 являются NaF , RbI , Na_2CrO_4 .

Суммируя реакции (55) и (57) для смесей, отвечающих составам точек полной конверсии K_1 и K_3 , получаем реакцию обмена, протекающую в смесисостава, отвечающего центральной точке линии конверсии K_1 - K_3 :



Выражая содержание компонентов в точке K_1 через y , в точке K_3 через $(1-y)$, получаем уравнение реакции обмена для составов смесей любой точки линии конверсии K_1 - K_3 :



Таким образом, стабильными продуктами реакции после расплавления и кристаллизации являются NaF , RbI , Rb_2CrO_4 .

Образованная линиями конверсии K_2 - K_1 и K_1 - K_3 треугольная плоскость отражает взаимодействие трех пар солей в четверной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$.

2.2.4. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

С целью описания характера фазового комплекса четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ проведено разбиение системы на симплексы с применением теории графов.

На рис. 2.15 представлена схема призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Стабильные секущие внутри трехкомпонентных взаимных систем проведены на основании данных литературы, а также термодинамических расчетов.

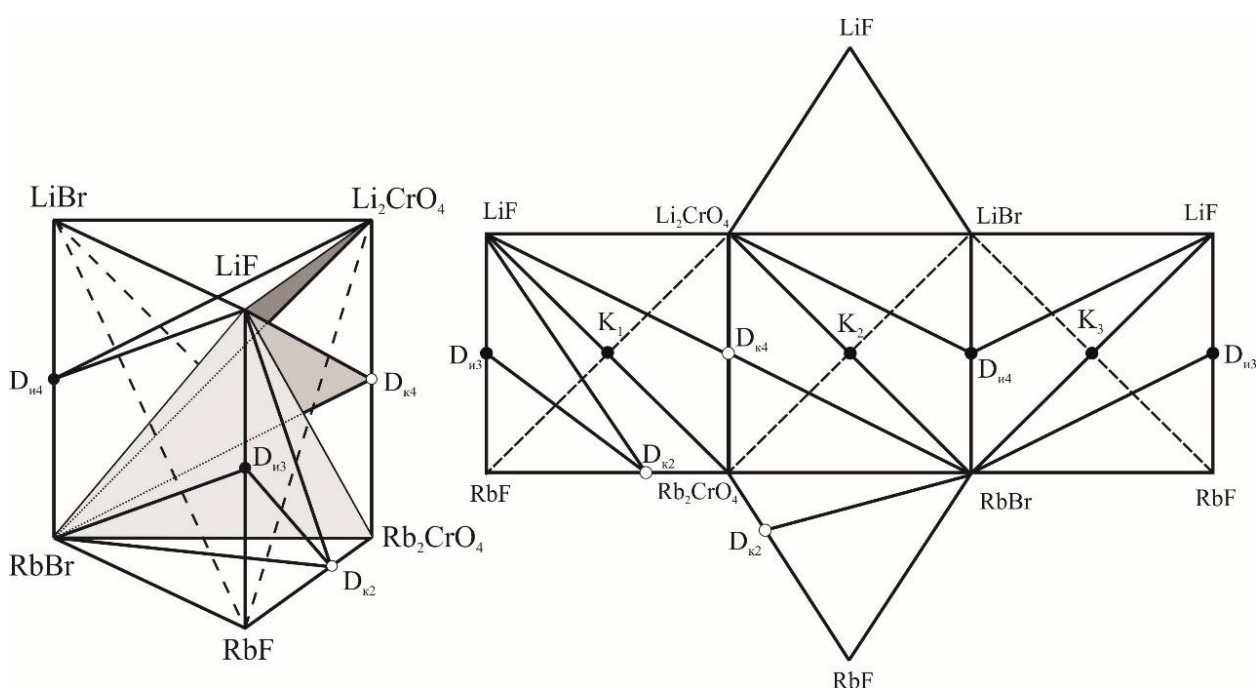
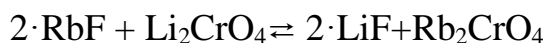


Рисунок 2.15 – Схема призмы составов и схема развортки четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ протекает следующая реакция обмена в точке полной конверсии K_1 :

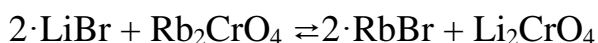


$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{LiF}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Rb}_2\text{CrO}_4)] - [2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{RbF}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Li}_2\text{CrO}_4)] = \\ &= [2 \cdot (-614.671) + (-1410.844)] - [2 \cdot (-555.760) + (-1392.016)] = -136.650 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{LiF}) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Rb}_2\text{CrO}_4)] - [2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{RbF}) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Li}_2\text{CrO}_4)] = \\ &= [2 \cdot (-586.400) + (-1300.617)] - [2 \cdot (-525.853) + (-1278.396)] = -143.315 \text{ кДж} \end{aligned}$$

В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ протекает следу-

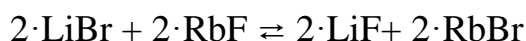
ющая реакция обмена в смеси, отвечающей точке полной конверсии K_2 :



$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{RbBr}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Li}_2\text{CrO}_4)] - [2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{LiBr}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Rb}_2\text{CrO}_4)] = \\ &= [2 \cdot (-394.597) + (-1392.016)] - [2 \cdot (-351.037) + (-1410.844)] = -68.292 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{RbBr}) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Li}_2\text{CrO}_4)] - [2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{LiBr}) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Rb}_2\text{CrO}_4)] = \\ &= [2 \cdot (-381.823) + (-1278.396)] - [2 \cdot (-341.732) + (-1300.617)] = -57.961 \text{ кДж} \end{aligned}$$

В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-$ протекает следующая реакция обмена в смеси, отвечающей точке полной конверсии K_3 :



$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{LiF}) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{RbBr})] - [2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{LiBr}) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{RbF})] = \\ &= [2 \cdot (-614.671) + 2 \cdot (-394.597)] - [2 \cdot (-351.037) + 2 \cdot (-555.760)] = -204.942 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ_{298\text{p-ии}} &= [2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{LiF}) + 2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{RbBr})] - [2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{LiBr}) + 2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{RbF})] = \\ &= [2 \cdot (-586.400) + 2 \cdot (-381.823)] - [2 \cdot (-341.732) + 2 \cdot (-525.853)] = -201.276 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Произведено разбиение четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ на симплексы с использованием теории графов.

Матрица смежности системы представлена в табл. 2.3.

Таблица 2.3 - Матрица смежности системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

	Индексы	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₁₄	X ₄₆	X ₃₆	X ₂₅
LiF	X ₁	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1
LiBr	X ₂		1	1	0	0	0	0	0	0	1
Li ₂ CrO ₄	X ₃			1	0	1	0	0	0	1	1
RbF	X ₄				1	1	0	1	1	0	0
RbBr	X ₅					1	1	1	1	1	1
Rb ₂ CrO ₄	X ₆						1	0	1	1	0
D _{и3}	X ₁₄							1	1	0	0
D _{к2}	X ₄₆								1	0	0
D _{к4}	X ₃₆									1	0
D _{и4}	X ₂₅										1

Составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$\begin{aligned} &(\text{X}_1 + \text{X}_4)(\text{X}_2 + \text{X}_4)(\text{X}_2 + \text{X}_5)(\text{X}_2 + \text{X}_6)(\text{X}_2 + \text{X}_{14})(\text{X}_2 + \text{X}_{46})(\text{X}_2 + \text{X}_{36})(\text{X}_3 + \text{X}_4)(\text{X}_3 + \text{X}_6) \\ &(\text{X}_3 + \text{X}_{14})(\text{X}_3 + \text{X}_{46})(\text{X}_4 + \text{X}_6)(\text{X}_4 + \text{X}_{36})(\text{X}_4 + \text{X}_{25})(\text{X}_6 + \text{X}_{14})(\text{X}_6 + \text{X}_{25})(\text{X}_{14} + \text{X}_{36})(\text{X}_{14} + \text{X}_{25}) \\ &(\text{X}_{46} + \text{X}_{36})(\text{X}_{46} + \text{X}_{25})(\text{X}_{36} + \text{X}_{25}) \end{aligned}$$

Упростим выражение до более простого вида с использованием закона по-

глощения:

$$(X_1+X_4)(X_2+X_4X_5X_6X_{14}X_{46}X_{36})(X_3+X_4X_6X_{14}X_{46})(X_4+X_6X_{36}X_{25}) \\ (X_6+X_{14}X_{25})(X_{14}+X_{36}X_{25})(X_{46}+X_{36}X_{25})(X_{36}+X_{25})$$

Решая полученное логическое выражение с учетом закона поглощения, получим набор однородных несвязанных графов:

$$(X_1X_2X_3X_6X_{25}X_{36}+X_2X_3X_4X_6X_{25}X_{36}+X_2X_3X_4X_{14}X_{25}X_{36}+X_2X_3X_4X_{14}X_{25}X_{46}+ \\ +X_2X_4X_6X_{14}X_{25}X_{46}+X_2X_4X_6X_{14}X_{36}X_{46}+X_4X_5X_6X_{14}X_{36}X_{46})$$

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

I) $X_4X_5X_{14}X_{46}$	RbF–RbBr– $D_{и3}$ – $D_{к2}$
II) $X_1X_5X_{14}X_{46}$	LiF–RbBr– $D_{и3}$ – $D_{к2}$
III) $X_1X_5X_6X_{46}$	LiF–RbBr– Rb_2CrO_4 – $D_{к2}$
IV) $X_1X_5X_6X_{36}$	LiF–RbBr– Rb_2CrO_4 – $D_{к4}$
V) $X_1X_3X_5X_{36}$	LiF– Li_2CrO_4 –RbBr– $D_{к4}$
VI) $X_1X_3X_5X_{25}$	LiF– Li_2CrO_4 –RbBr– $D_{и4}$
VII) $X_1X_2X_3X_{25}$	LiF–LiBr– Li_2CrO_4 – $D_{и4}$

Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют стабильные секущие элементы (стабильные треугольники):

I) $X_5X_{14}X_{46}$	RbBr– $D_{и3}$ – $D_{к2}$
II) $X_1X_5X_{46}$	LiF–RbBr– $D_{к2}$
III) $X_1X_5X_6$	LiF–RbBr– Rb_2CrO_4
IV) $X_1X_5X_{36}$	LiF–RbBr– $D_{к4}$
V) $X_1X_3X_5$	LiF– Li_2CrO_4 –RbBr
VI) $X_1X_3X_{25}$	LiF– Li_2CrO_4 – $D_{и4}$

Древо фаз системы $Li^+, Rb^+ || F^-, Br^-, CrO_4^{2-}$, построенное с учетом термодинамических расчетов, линейное, состоит из семи стабильных тетраэдров, связанных между собой шестью секущими треугольниками. Оно представлено на рис. 2.16.

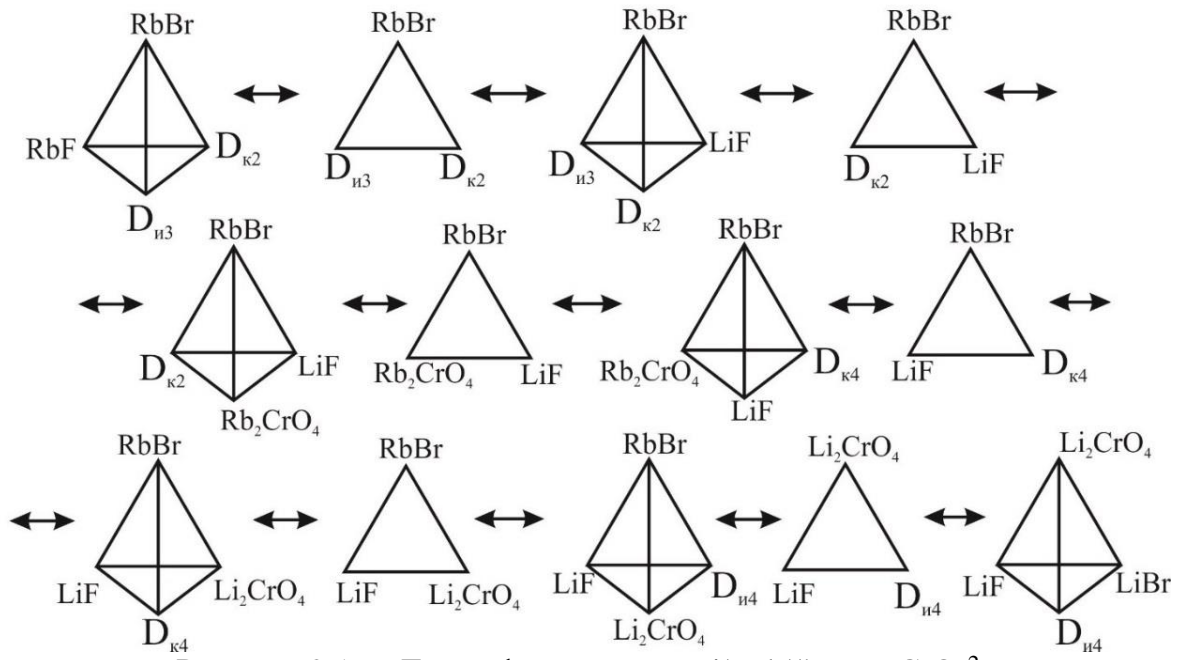


Рисунок 2.16 - Древо фаз системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Стабильные треугольники $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{RbBr}$ и $\text{LiF}-\text{RbBr}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ пересекают метастабильные треугольники, образуя линии конверсии. Химическое взаимодействие в четверной системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ описывается двумя линиями конверсии K_2-K_3 и K_3-K_1 , которые сходятся в точке полной конверсии K_3 . Фигура конверсии системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ представлена на рис. 2.17.

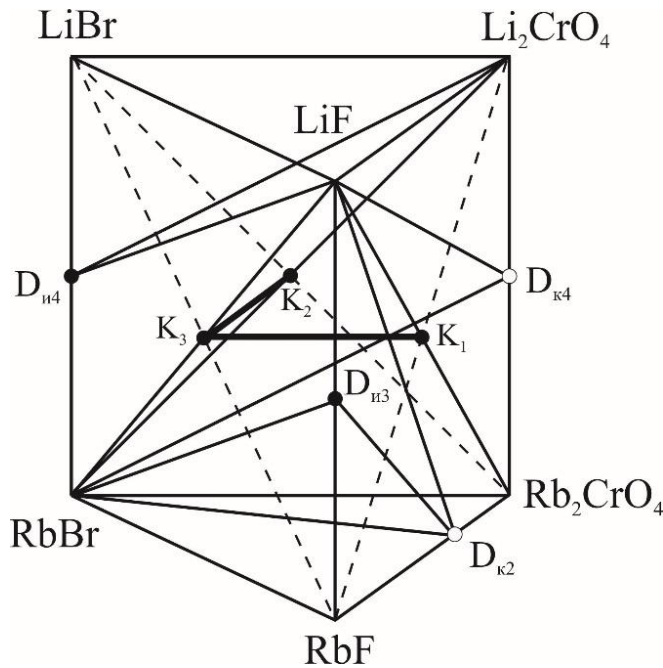
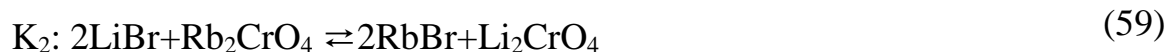
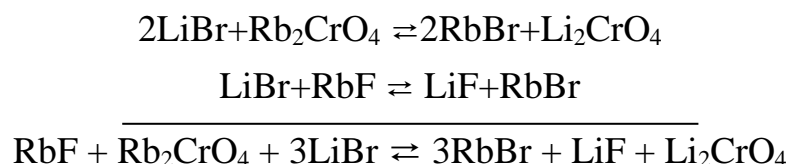


Рисунок 2.17 - Фигура конверсии системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

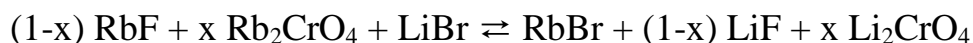
В смесях, отвечающих точкам полной конверсии, протекают следующие реакции:



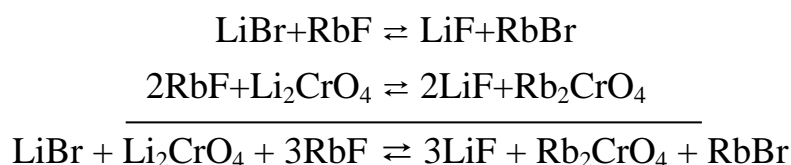
Суммируя реакции (59) и (60) для составов смесей точек полной конверсии K_2 и K_3 , получаем реакцию обмена, протекающую в смеси, отвечающей центральной точке линии конверсии K_2 - K_3 :



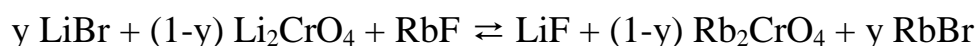
Выражая содержание компонентов в точке K_2 через x , в точке K_3 через $(1-x)$, получаем уравнение реакции обмена для любой смеси на линии конверсии K_2 - K_3 :



Кристаллизующиеся фазы для смесей линии конверсии K_2 - K_3 являются LiF , $RbBr$, Li_2CrO_4 . Суммируя реакции (60) и (58) для составов смесей точек полной конверсии K_1 и K_3 , получаем реакцию обмена, протекающую в смеси, отвечающей центральной точке линии конверсии K_3 - K_1 :



Выражая содержание компонентов в точке K_3 через y , в точке K_1 через $(1-y)$, получаем уравнение реакции обмена для составов смесей любой точки линии конверсии K_3 - K_1 :



Таким образом, стабильными продуктами реакции, приведенной выше, являются фазы LiF , $RbBr$, Rb_2CrO_4 .

Образованная линиями конверсии K_2 - K_3 и K_3 - K_1 треугольная плоскость отражает взаимодействие трех пар солей в четверной взаимной системе $Li^+, Rb^+ || F^-, Br^-, CrO_4^{2-}$.

2.3. Расчет температур плавления и составов стабильных треугольников в четырехкомпонентных взаимных системах

$\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и трехкомпонентной системе RbF -
 RbBr - Rb_2CrO_4

В настоящей работе был проведен расчет составов и температур плавления тройных эвтектик исследуемых трехкомпонентных систем, в которых предполагается образование эвтектической точки, методом Мартыновой – Сусарева [74]. Для удобства и быстроты расчетов данный метод был реализован программно в среде визуального программирования Delphi (АС Моделирование фазовых диаграмм). После ввода данных по температурам плавления компонентов системы (К), а также по составам и температурам плавления эвтектик ограничивающих двойных систем (мол.%), программа рассчитывает характеристики неинвариантной точки тройной системы. Таким образом были спрогнозированы температуры плавления и координаты эвтектик в трехкомпонентной системе RbF - RbBr - Rb_2CrO_4 (рис. 2.18), в стабильных секущих треугольниках NaF - RbI - Rb_2CrO_4 (рис. 2.19) и NaF - RbI - Na_2CrO_4 (рис. 2.20) четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и трех секущих треугольников Rb_2CrO_4 - RbBr - LiF (рис. 2.21), RbBr - LiF - LiRbCrO_4 (рис. 2.22), RbBr - LiF - Li_2CrO_4 (рис. 2.23) четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$.

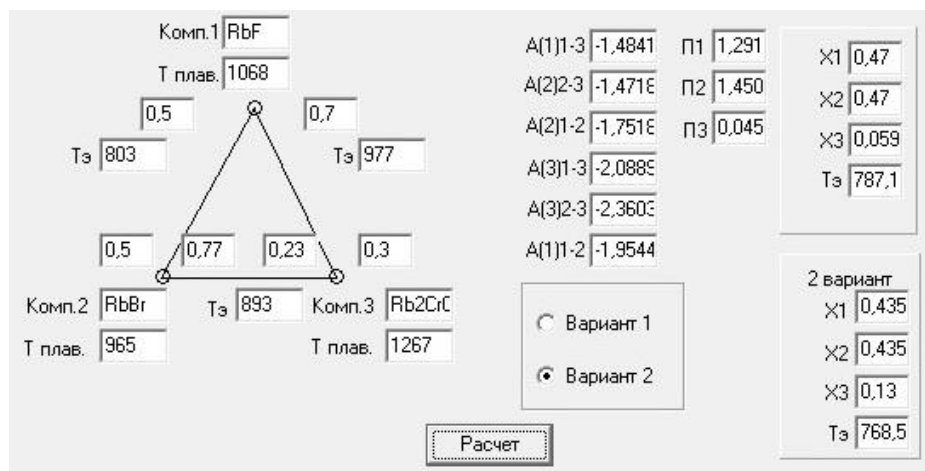


Рисунок 2.18 – Вычисление температуры и состава эвтектики трехкомпонентной системы RbF - RbBr - Rb_2CrO_4

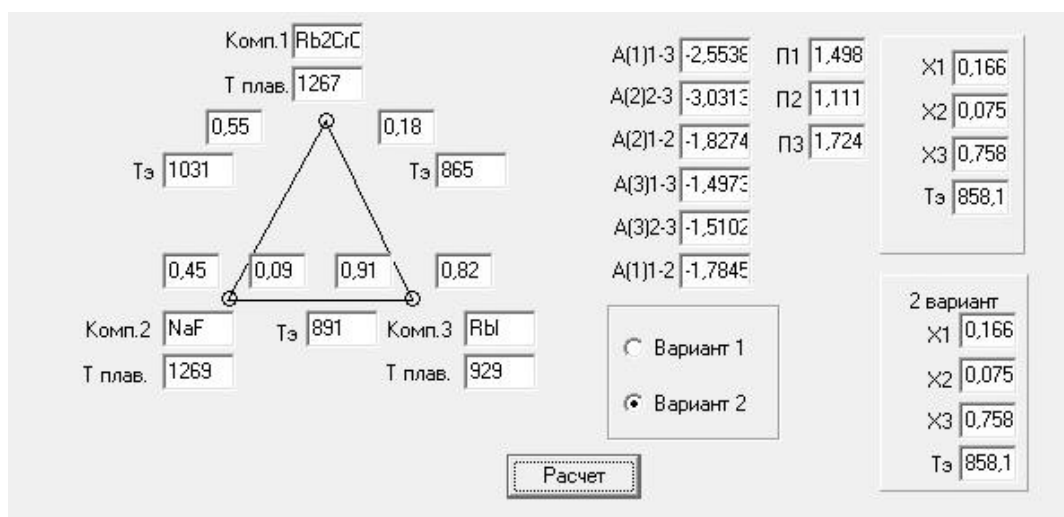


Рисунок 2.19– Вычисление температуры и состава эвтектики секущего треугольника $\text{NaF-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$

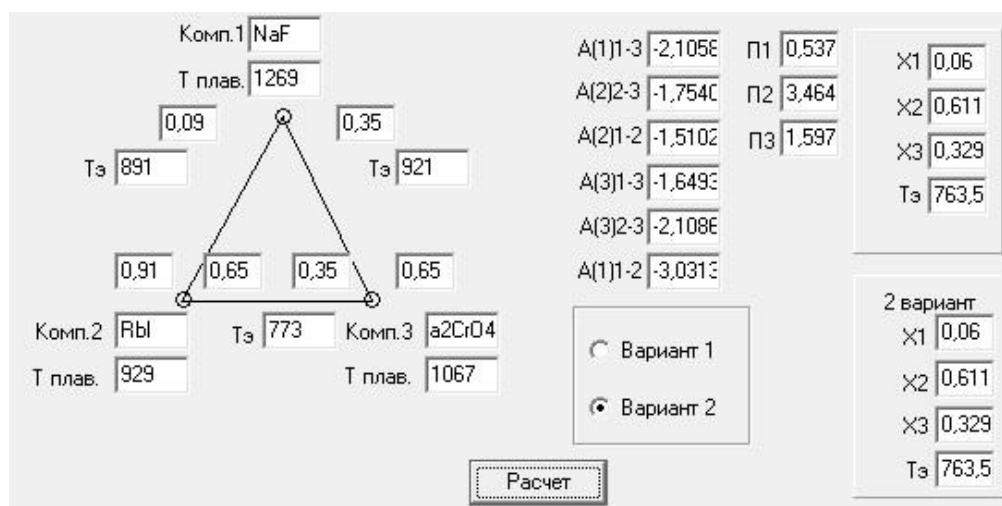


Рисунок 2.20 – Вычисление температуры и состава эвтектики секущего треугольника $\text{NaF-RbI-Na}_2\text{CrO}_4$

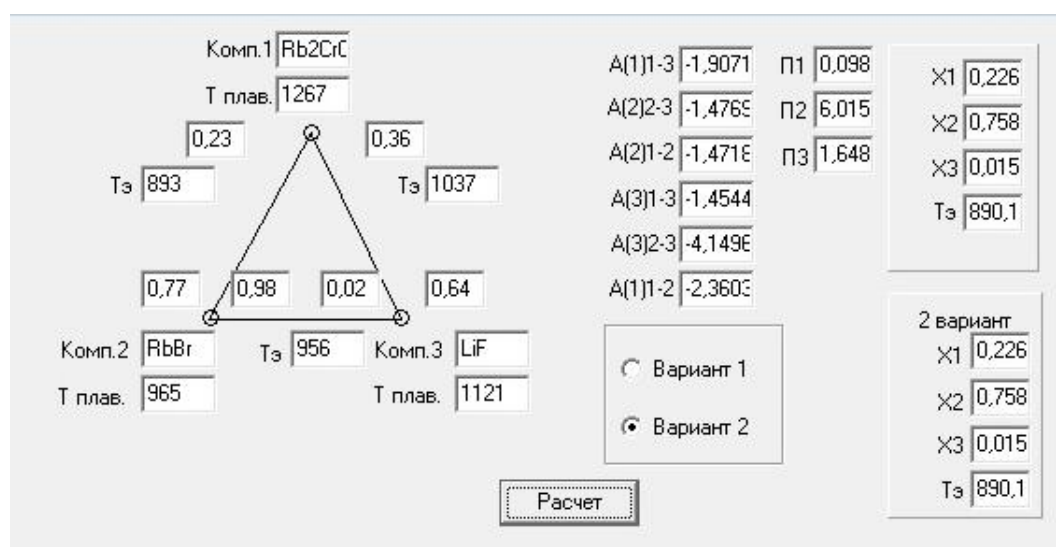


Рисунок 2.21 – Вычисление температуры и состава эвтектики секущего треугольника $\text{Rb}_2\text{CrO}_4\text{-RbBr-LiF}$

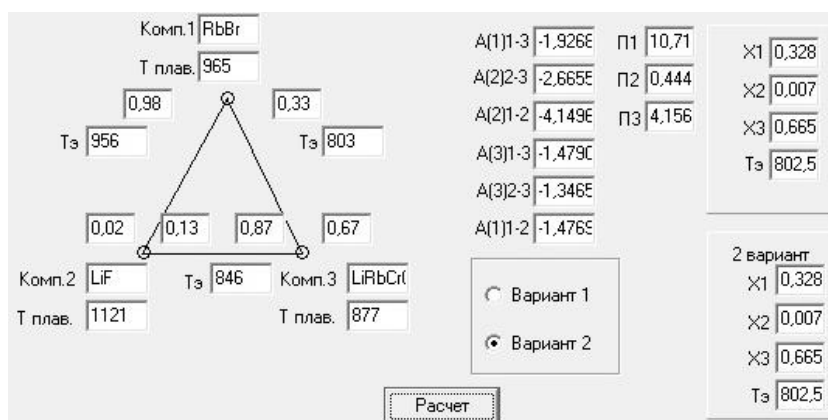


Рисунок 2.22 – Вычисление температуры и состава эвтектики секущего треугольника RbBr-LiF-LiRbCrO₄

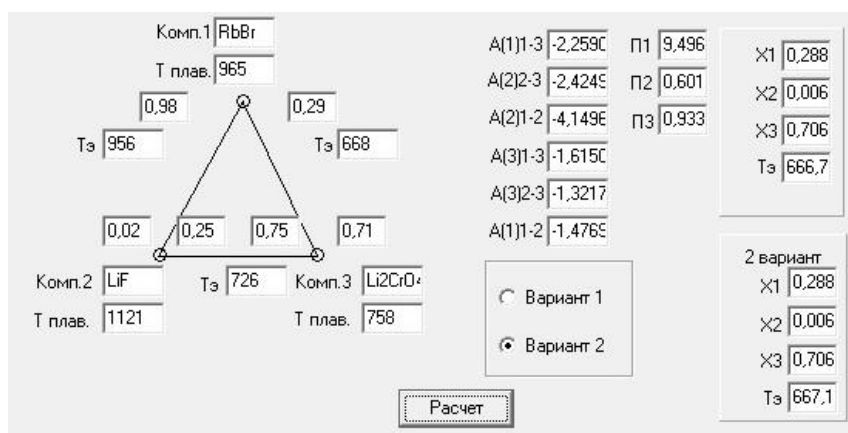


Рисунок 2.23 – Вычисление температуры и состава эвтектики секущего треугольника RbBr-LiF-Li₂CrO₄

Рисунки представляют собой интерфейс программы, включающей ввод исходных ограничивающих данных по системе и компонентам и непосредственные итоги расчета в виде состава и температуры эвтектики. Полученные в результате вычислений значения сведены в таблицу 2.4.

Таблица 2.4 Данные расчета составов низкоплавких смесей и их температур плавления в стабильных треугольниках четырехкомпонентных взаимных систем Na⁺, Rb⁺||F⁻, I⁻, CrO₄²⁻, Li⁺, Rb⁺||F⁻, Br⁻, CrO₄²⁻ и в трехкомпонентной системе RbF-RbBr-Rb₂CrO₄

Системы	Данные расчета содержания компонентов, экв. %			Расчетные значения температур плавления эвтек. смесей, °C
	X ₁	X ₂	X ₃	
RbF-RbBr-Rb ₂ CrO ₄	44.34	44.34	11.32	514.1
NaF-RbI-Rb ₂ CrO ₄	6	65	29	585
NaF-RbI-Na ₂ CrO ₄	4.52	45.97	49.51	490.5
Rb ₂ CrO ₄ -RbBr-LiF	37	62	1	617
RbBr-LiF-LiRbCrO ₄	19.7	0.4	79.9	530
RbBr-LiF-Li ₂ CrO ₄	16.88	0.35	82.77	394

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Инструментальное обеспечение исследований

3.1.1. Дифференциальный термический анализ

Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа [82-83, 123]. Кривые нагрева и охлаждения образцов снимали на установке ДТА (рис. 3.1) с верхним подводом термопар.

Установка состоит из печи шахтного типа 2, в которой спираль нагрева 3 питается от ЛАТРа 1. В печь помещаются два платиновых микротигля: один с исследуемой навеской 4, другой – с эталоном 5. В каждый тигель сверху опускается горячий спай комбинированной платина-платинородиевой термопары 6 (ГОСТ 10821-64), а холодные спаи термостатируются при 0°C в сосуде Дьюара 7 с тающим льдом. Сигнал от термопар поступает в виде аналогового сигнала на АЦП 8, где преобразовывается в цифровой сигнал и далее следует на компьютер 9. На компьютере данные фиксируются в виде температурных и дифференциальных кривых [124-126].

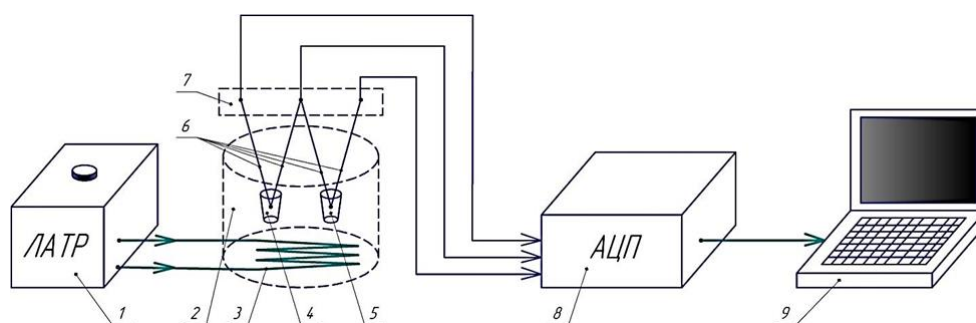


Рисунок 3.1 – Принципиальная схема установки ДТА с верхним подводом термопар и с выводом данных на компьютер: 1 – лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), 2 – блок нагрева (печи шахтного типа), 3 – спираль нагрева, 4 – тигель с образцом, 5 – тигель с эталоном, 6 – комбинированная термопара; 7 – холодный спай термопар (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 составляла 5-15 град/мин. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный оксид алюминия квалификации "чда". Градуировку термопар проводили по температурам плавления и поли-

морфных превращений безводных неорганических солей (табл. 3.1) [81, 89-90]. Точность измерения температур составляла $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$, при точности взвешивания составов 0,5% на электронных весах AdventurerOhausRV214. Построение диаграмм состояния проводилось в графическом редакторе CorelDRAW X6, расчеты осуществлялись в МО Excel 2007. Составы всех смесей, представленные в работе, выражены в экв. %, температура - $^{\circ}\text{C}$.

Таблица 3.1 – Реперные вещества для калибровки установки ДТА [81, 89-90]

№	Вещество	Фазовый переход	Температура, $^{\circ}\text{C}$
1	LiNO_3	плавление	253
2	NaNO_3	плавление	306.5
3	KNO_3	плавление	334.5
4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	плавление	397
5	CsCl	полиморфное превращение	470
6	PbCl_2	плавление	494
7	K_2SO_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_2SO_4	плавление	884
14	BaCl_2	плавление	961
15	NaF	плавление	996
16	K_2SO_4	плавление	1069

3.1.2. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ [86, 127] проб осуществлен на дифрактометре ARLX'TRA. Использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$, монохроматизация осуществлялась 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 ча-

сов, помещали их в платиновые тигли, закаляли во льду с водой, перетирали в агатовой ступке и помещали в стеклянные бюксы. Идентификацию максимумов проводили по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям J/J_0 (%) рефлексов с использованием картотеки ASTM и программы XRAYAN™ 1.80.

Съемка рентгенограмм проведена в лаборатории рентгеновской дифрактометрии электронной и зондовой микроскопии СамГТУ [128-130].

3.1.3. Определение энтальпий фазовых превращений

Методом количественного ДТА определяли удельную энтальпию плавления. Снималось по три кривые нагревания (охлаждения) со скоростью 15 К/мин для исследуемого сплава и наиболее близкого по температуре эталонного вещества, в роли которого служил хлорид свинца (II). Площади пиков дифференциальных кривых ДТА ограничивали в соответствии с рекомендациями международного комитета по стандартизации в термическом анализе [82]. Расчет удельной энтальпии плавления проводился по формуле (3.1) [131]:

$$\Delta_m H_{ис} = \Delta_m H_{эт} \cdot \frac{S_{ис}}{S_{эт}} \cdot \frac{T_{ис}}{T_{эт}} \text{ кДж/кг}, \quad (3.1)$$

где $\Delta_m H_{эт}$ – удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, сравнимого с температурой фазового перехода исследуемой смеси, кДж/кг; $S_{ис}$, $S_{эт}$ – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающие фазовому переходу исследуемой смеси и эталонного вещества соответственно; $T_{ис}$, $T_{эт}$ – температуры фазовых переходов исследуемой смеси и эталонного вещества соответственно, К. Точность определения удельных энтальпий плавления составляет $\pm 7.5\%$.

Для сравнения энтальпия плавления рассчитана по правилу аддитивности (3.2), а также по формуле 3.3 и равенству 3.4:

$$\Delta_m H_{ис} = \sum_{i=3,4} \omega_i \Delta_m H_i \text{ кДж/кг}, \quad (3.2)$$

$$\Delta_m H_{ис} = \Delta_m H_{эт} \cdot K \cdot \frac{S_{ис}}{S_{эт}} \text{ кДж/кг}, \quad (3.3)$$

$$\Delta_m H_{ис}/T_{ис} = 25.1 \pm 4.2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, \quad (3.4)$$

где ω_i – массовая доля компонента в смеси; $\Delta_m H_i$ – энтальпия плавления компонента; i – количество компонентов в смеси; $\Delta_m H_{\text{эт}}$ – удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, сравнимого с температурой фазового перехода исследуемой смеси, кДж/кг; $S_{\text{ис}}$, $S_{\text{эт}}$ – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающие фазовому переходу исследуемой смеси и эталонного вещества соответственно; $K = 1 + 0.00052\Delta T$, где ΔT – разница температур плавления исследуемой смеси и эталона, К; $T_{\text{ис}}$, $T_{\text{эт}}$ – температуры фазовых переходов исследуемой смеси и эталона соответственно, К.

3.2. Исходные вещества

Для проведения экспериментальных исследований использовались различные химические реактивы (табл. 3.2). Основным требованием, предъявляемым к химическим реактивам, является их чистота, которая регламентируется техническими условиями (ТУ) и Государственными стандартами (ГОСТ).

Все исходные вещества были предварительно обезвожены прокаливанием, 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
LiF	чда	ТУ 6-09-3529-84
NaF	чда	ГОСТ 4463-76
KF	хч	ГОСТ 20848-75
RbF	ч	ТУ 6-09-04-229-83
LiBr	ч	ТУ 6-09-04-1-83
RbBr	ч	ТУ 6-09-3200-73
NaI	хч	ГОСТ 8422-76
KI	хч	ГОСТ 4232-77
RbI	хч	ТУ 6-09-1909-77
Li ₂ CrO ₄	ч	ТУ 6-09-3969-84
Na ₂ CrO ₄	чда	ТУ 6-09-91-84
K ₂ CrO ₄	хч	ГОСТ 4459-75
Rb ₂ CrO ₄	ч	ТУ 6-09-3202-73
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 KI-K₂CrO₄-K₂WO₄

Исследована трехкомпонентная система KI-K₂CrO₄-K₂WO₄ [132-133], треугольник составов представлен на рис. 3.2. Данные по двухкомпонентной ограничивающей системе эвтектического типа KI-K₂CrO₄ приведены в [95]. Системы K₂CrO₄-K₂WO₄ с образованием непрерывных рядов твердых растворов и KI-K₂WO₄ с образованием эвтектики также исследованы [93, 101]. Исходя из перечисленных ограничивающих элементов, в системе прогнозируется кристаллизация непрерывных рядов твердых растворов.

Для экспериментального изучения в соответствии с правилами проекционно-термографического метода выбран политермический разрез A[70% KI + 30% K₂WO₄]-B[70% KI + 30% K₂CrO₄], выбранный в поле кристаллизации йодида калия. Из *T-x* – диаграммы состояния разреза A-B (рис. 3.3) подтверждено наличие в системе непрерывных рядов твердых растворов.

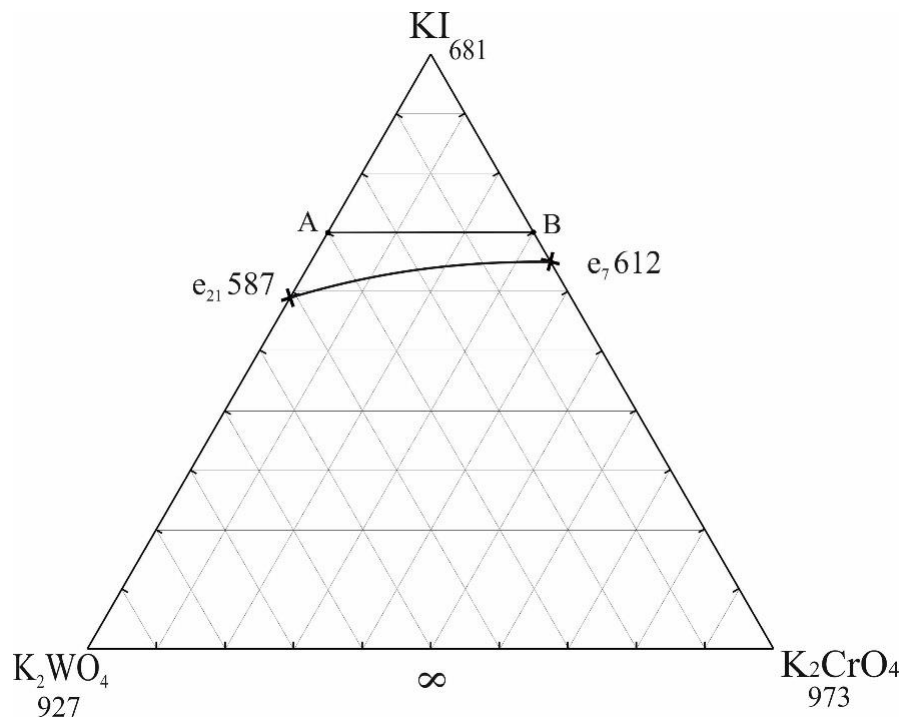


Рисунок 3.2 – Треугольник составов системы KI-K₂CrO₄-K₂WO₄

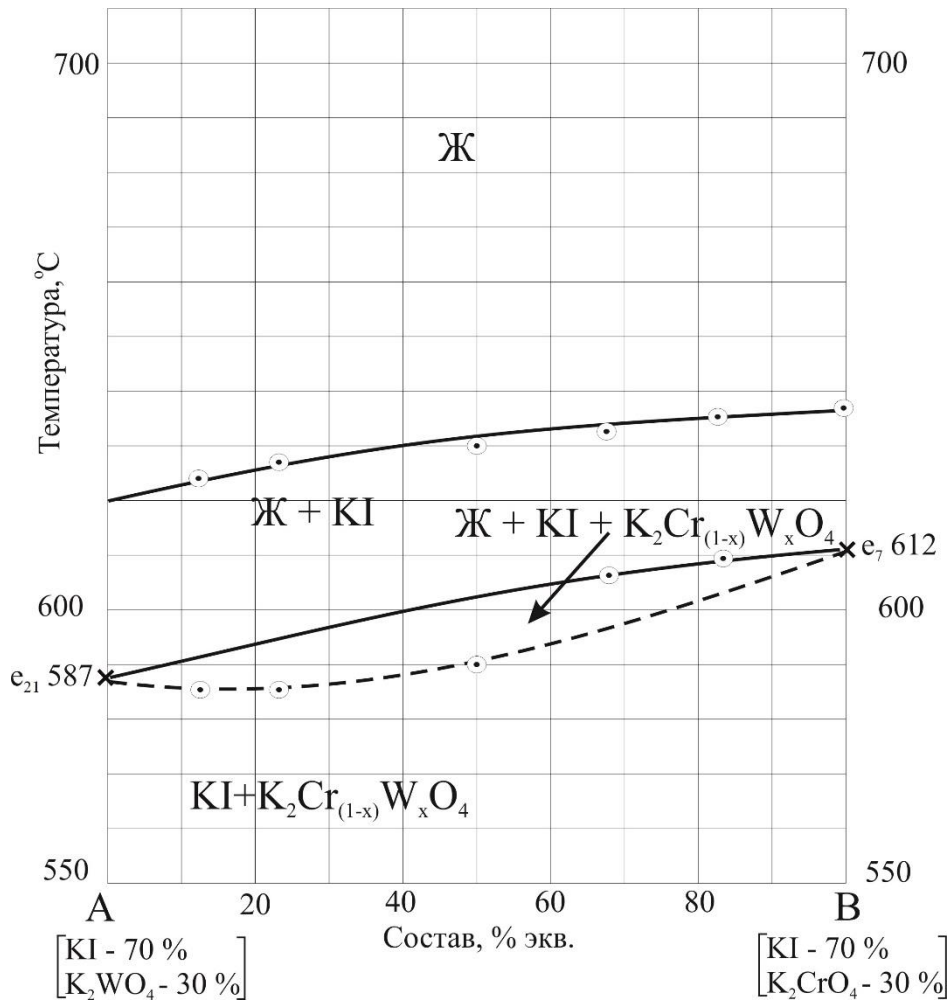


Рисунок 3.3 – Диаграмма состояния разреза А-В

Максимальное поле кристаллизации принадлежит фазе твердых растворов $K_2Cr_{(1-x)}W_xO_4$, минимальное – фазе компонента KI. Таким образом, система представлена:

– двумя поверхностями кристаллизации:

1) $e_{21}KIe_7$ – поверхность кристаллизации компонента KI, дивариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons KI$;

2) $e_{21}K_2CrO_4K_2WO_4e_7$ – поверхность кристаллизации твердых растворов $K_2Cr_{(1-x)}WO_4$, дивариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons K_2Cr_{(1-x)}W_xO_4$;

– одной кривой моновариантного равновесия:

1) $e_{21}e_7 - Ж \rightleftharpoons KI + K_2Cr_{(1-x)}W_xO_4$.

3.3.2. Трехкомпонентная система NaF-Na₂CrO₄-Na₂WO₄

Экспериментально исследована трехкомпонентная система NaF-Na₂CrO₄-Na₂WO₄ [134], треугольник составов представлен на рис. 3.4. Двухкомпонентные системы, входящие в трехкомпонентную систему, исследованы ранее: в системе NaF-Na₂CrO₄ образуется эвтектика [93], в системе NaF-Na₂WO₄ присутствует соединение инконгруэнтного плавления 2NaF·Na₂WO₄, что приводит к образованию перитектики и эвтектики [98], в системе Na₂CrO₄-Na₂WO₄ образуются непрерывные ряды твердых растворов (НРТР) с минимумом [98].

Устойчивость НРТР внутри трехкомпонентной системы приведет к образованию точки выклинивания, т.е. двухкомпонентное соединение D_{и1} будет существовать только в ограниченной области. При условии распада НРТР в трехкомпонентной системе образуются тройные перитектическая и эвтектическая точки.

Для исключения образования в трехкомпонентной системе перитектики и эвтектики экспериментально исследован разрез F[30% NaF + 70% Na₂CrO₄] - G[30% NaF + 70% Na₂WO₄]. *T-x* – диаграмма разреза F-G показала отсутствие в тройной системе перитектики и эвтектики. Однако, в связи с наложением на термограмме эффектов вторичной кристаллизации и эффектов, соответствующих температуре точки выклинивания, поиск направления из данного политермического разреза оказался затруднен. Поэтому дополнительно был исследован разрез C[55% NaF + 45% Na₂CrO₄] - H[55% NaF + 45% Na₂WO₄], из *T-x* – диаграммы которого определено направление на точку выклинивания \bar{R}_1 и температура ее кристаллизации (рис. 3.5).

Изучением разреза, выходящего из вершины фторида натрия и проходящего через точку пересечения ветвей вторичной кристаллизации компонентов хромата и вольфрамата натрия, определены характеристики трехкомпонентной точки выклинивания: R₁ 624: NaF - 37%, Na₂CrO₄ - 38%, Na₂WO₄ - 25% (рис. 3.6).

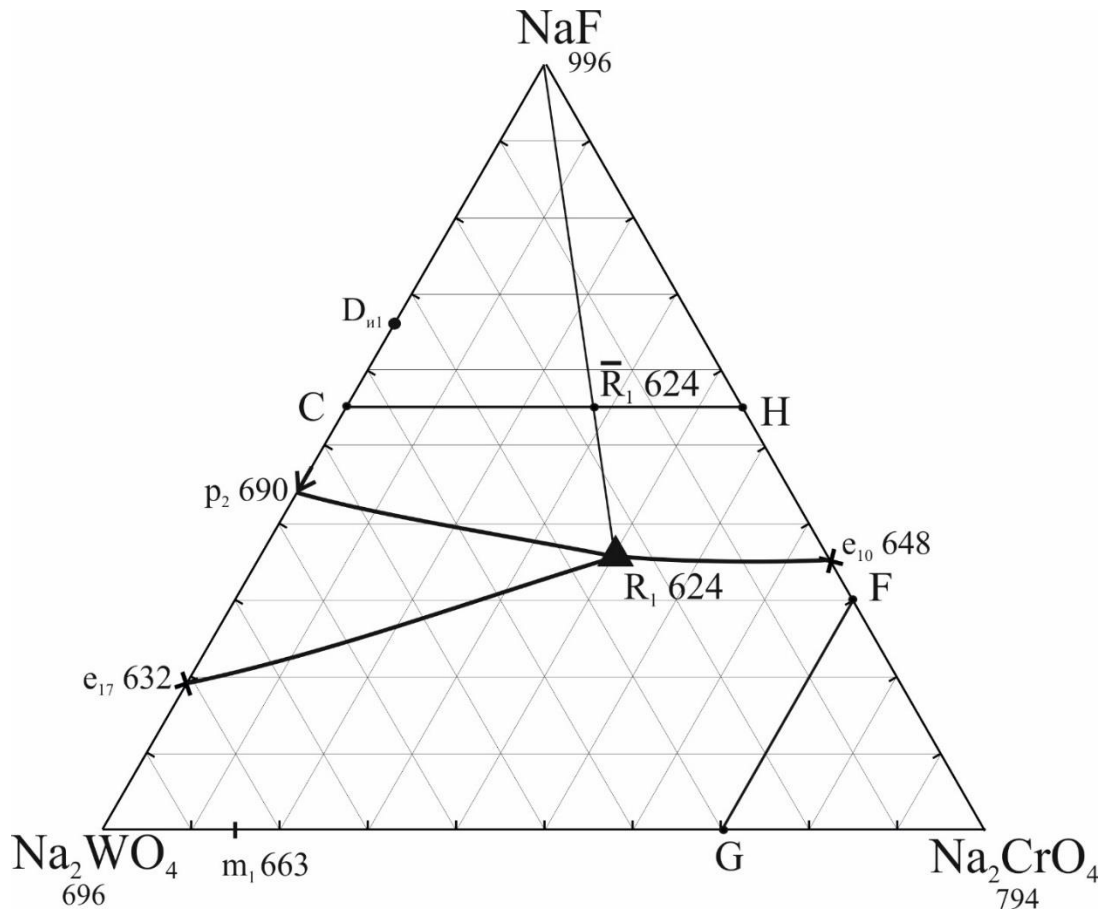


Рисунок 3.4 – Треугольник составов системы NaF-Na₂CrO₄-Na₂WO₄

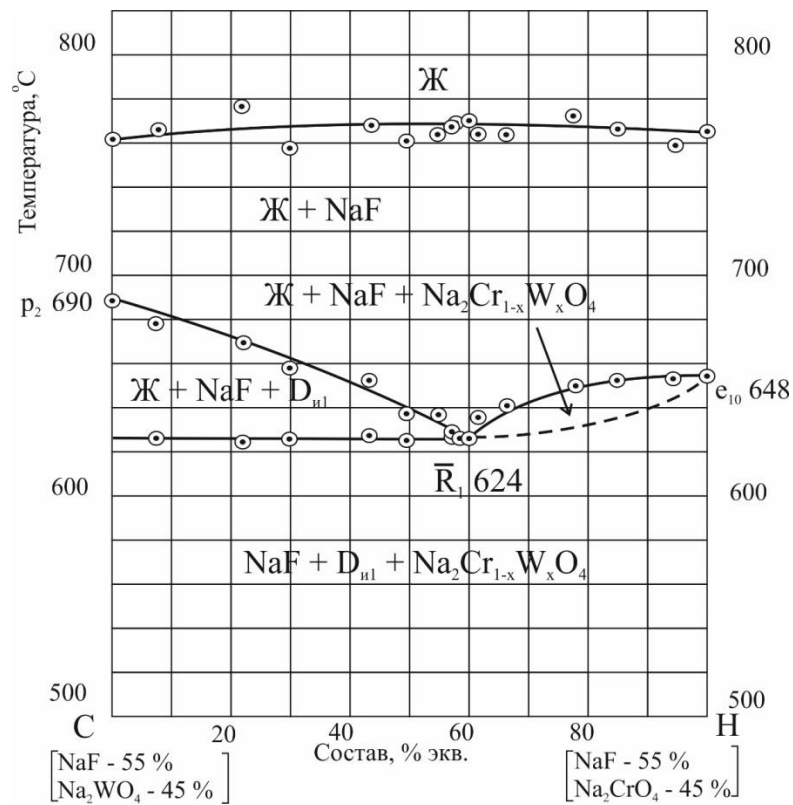


Рисунок 3.5 – T-x диаграмма политермического разреза C-H трехкомпонентной системы NaF-Na₂CrO₄-Na₂WO₄

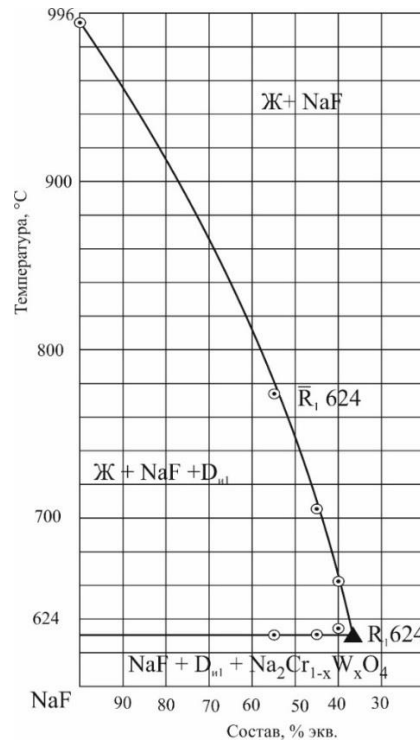


Рисунок 3.6 – T - x – диаграмма разреза $\text{NaF} \rightarrow \bar{R}_1 624 \rightarrow R_1 624$

Таким образом, в трехкомпонентной системе кристаллизуются следующие фазы: фторид натрия, хромат натрия, вольфрамат натрия и соединение D_{III} . Максимальное поле кристаллизации принадлежит фазе твердых растворов $\text{Na}_2\text{Cr}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$, минимальное – фазе соединения D_{III} (Na_3FCrO_4). Система представлена:

– тремя поверхностями кристаллизации:

1) $p_2\text{NaFe}_{10}R_1$ – поверхность кристаллизации компонента NaF , дивариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF}$;

2) $e_{10}\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{Na}_2\text{WO}_4e_{17}R_1$ – поверхность кристаллизации твердых растворов $\text{Na}_2\text{Cr}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$, дивариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Cr}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$;

3) $p_2e_{17}R_1$ – поверхность кристаллизации соединения D_{III} (Na_3FCrO_4), дивариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{FCrO}_4$;

– тремя кривыми моновариантного равновесия:

1) $p_2R_1 - \text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{Na}_3\text{FCrO}_4$;

2) $R_1e_{10} - \text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{Na}_2\text{Cr}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$;

3) $e_{17}R_1 - \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{FCrO}_4 + \text{Na}_2\text{Cr}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$;

– одной точкой неинвариантного состояния:

1) $R_1 - \text{Ж} + \text{Na}_3\text{FCrO}_4 \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{Na}_2\text{Cr}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$

3.3.3. Трехкомпонентная система $\text{KF-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$

Впервые исследована трехкомпонентная система $\text{KF-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$, треугольник составов представлен на рис. 3.7. В исследованных ранее системах $\text{KF-K}_2\text{CrO}_4$ и $\text{KF-K}_2\text{WO}_4$ присутствуют соединения конгруэнтного плавления $\text{KF}\cdot\text{K}_2\text{CrO}_4$ ($D_{\text{к1}}$) и $\text{KF}\cdot\text{K}_2\text{WO}_4$ ($D_{\text{к3}}$) [99, 100], приводящие к образованию двух двойных эвтектик, в системе $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ образуются непрерывные ряды твердых растворов без экстремумов (НРТР) [93].

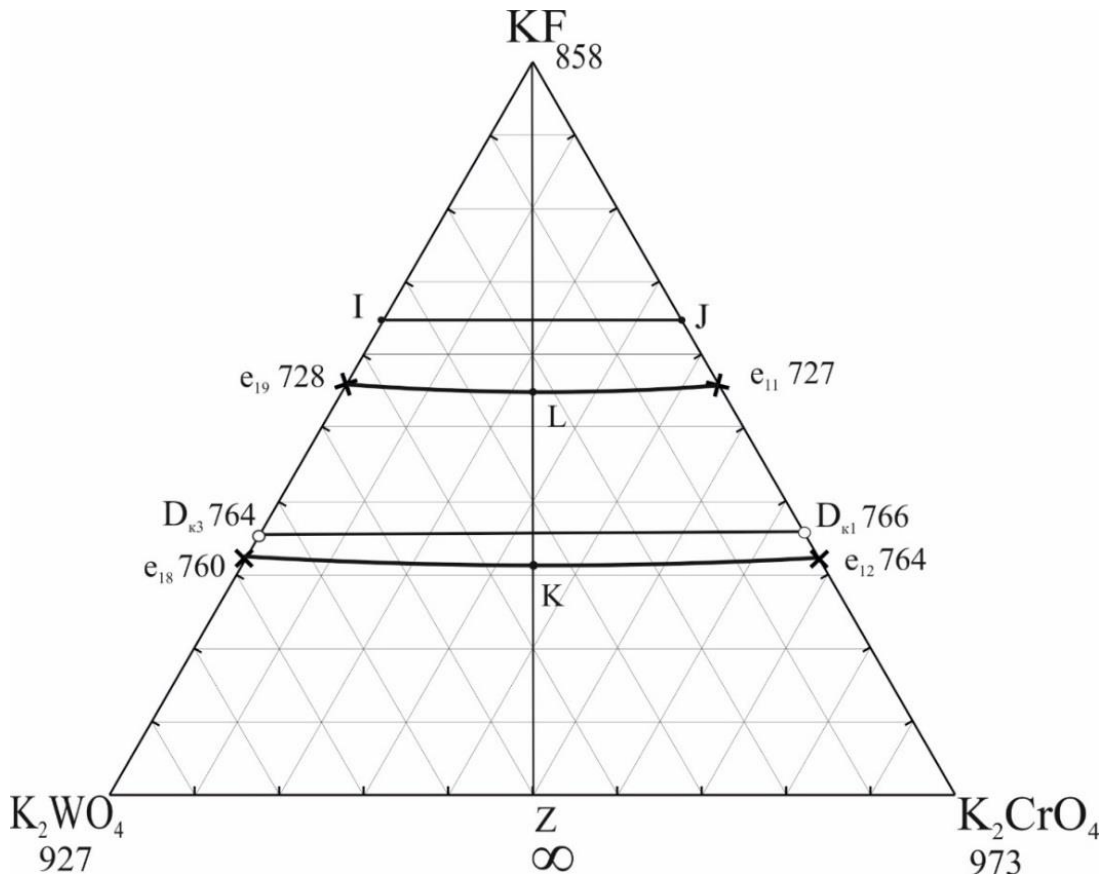


Рисунок 3.7 – Треугольник составов системы $\text{KF-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$

Исходя из характера элементов ограничения, в системе прогнозируется образование НРТР. Для экспериментального исследования выбран политермический разрез $[100\% \text{KF}] - \text{Z}[50\% \text{K}_2\text{WO}_4 + 50\% \text{K}_2\text{CrO}_4]$, выходящий из вершины KF на двойную $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$, проходящий через все симплексы системы, расположение которого показано на рис. 3.7. $T-x$ – диаграмма разреза KF-Z (рис. 3.8) показала наличие твердых растворов во всех симплексах тройной системы. Так же были определены точки пересечения данного разреза с линиями моновариантных рав-

новесий: точка L на линии, отвечающей совместной кристаллизации фторида калия и твердых растворов на основе соединений D_{K3} и D_{K1} и точка K на линии, отвечающей совместной кристаллизации твердых растворов на основе соединений D_{K3} и D_{K1} и твердых растворов на основе хромата – вольфрамата калия.

Дополнительно были исследованы разрезы J[65% KF + 35% K_2CrO_4] - I[65% KF + 35% K_2WO_4] и D_{K3} [34% KF + 66% K_2CrO_4] - D_{K1} [34% KF + 66% K_2WO_4], $T-x$ – диаграммы которых представлены на рис. 3.9 и 3.10. Из разреза D_{K3} - D_{K1} подтверждено наличие твердых растворов в области кристаллизации соединений D_{K3} и D_{K1} .

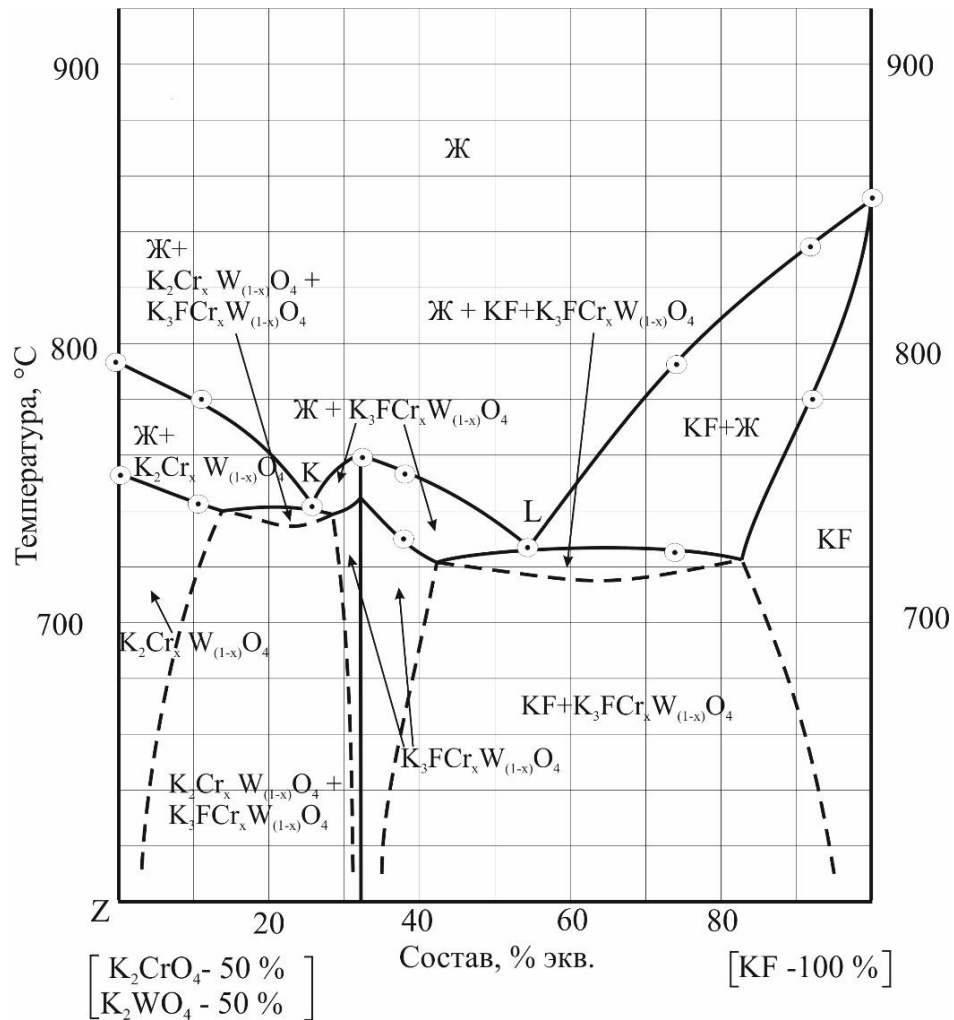


Рисунок 3.8 – $T-x$ – диаграмма разреза KF-Z

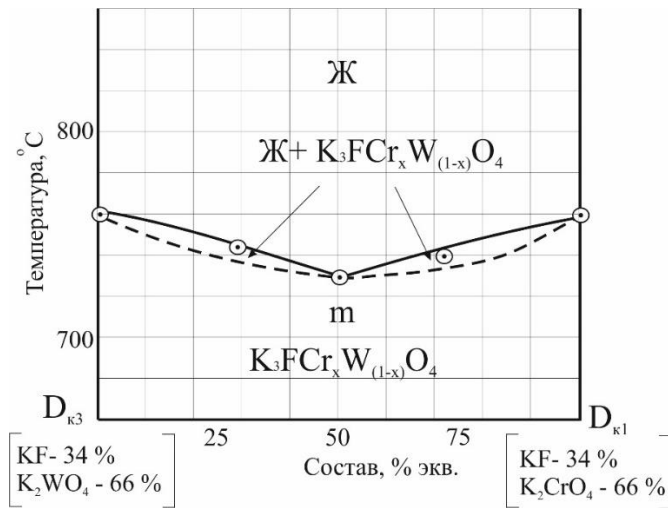


Рисунок 3.9 – $T-x$ – диаграмма
разреза $D_{к3}-D_{к1}$

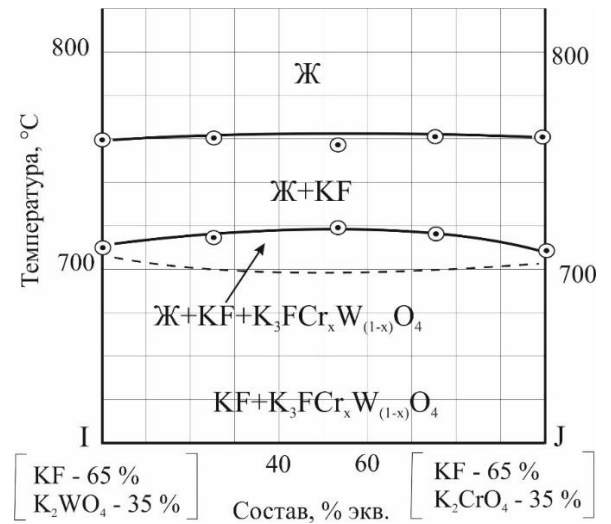


Рисунок 3.10 – $T-x$ – диаграмма р
азреза I-J

Максимальное поле кристаллизации принадлежит фазе твердых растворов $K_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$, минимальное – фазе компонента KF. Таким образом, система представлена:

– тремя поверхностями кристаллизации:

1) $e_{19}KFe_{11}$ – поверхность кристаллизации компонента KF, дивариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons KF$;

2) $e_{19}e_{18}e_{12}e_{11}$ – поверхность кристаллизации твердых растворов соединений $D_{к1}$ и $D_{к3}$, дивариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons K_3FCr_xW_{(1-x)}O_4$;

3) $e_{18}K_2CrO_4K_2WO_4e_{12}$ – поверхность кристаллизации твердых растворов $K_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$, дивариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons K_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$;

– двумя кривыми моновариантного равновесия:

1) $e_{19}e_{11}$ – $Ж \rightleftharpoons KF + K_3FCr_xW_{(1-x)}O_4$;

2) $e_{18}e_{12}$ – $Ж \rightleftharpoons K_3FCr_xW_{(1-x)}O_4 + K_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$.

3.3.4. Трехкомпонентная система $NaI-Na_2CrO_4-Na_2WO_4$

Экспериментально изучена тройная система $NaI-Na_2CrO_4-Na_2WO_4$ [133], элементами ограничения системы являются три двухкомпонентные системы: две эвтектические $NaI-Na_2WO_4$ [101], $NaI-Na_2CrO_4$ [95] и система $Na_2WO_4-Na_2CrO_4$ [98]

с образованием НРТР, поэтому в трехкомпонентной системе прогнозируется кристаллизация НРТР.

Для экспериментального исследования был выбран политермический разрез $O[70\% \text{NaI} + 30\% \text{Na}_2\text{WO}_4] - S[70\% \text{NaI} + 30\% \text{Na}_2\text{CrO}_4]$ (рис. 3.11) в поле кристаллизации компонента йодида калия.

$T-x$ – диаграмма разреза $O-S$ (рис. 3.12) подтвердила наличие непрерывных рядов твердых растворов в трехкомпонентной системе. Характер ветвей вторичной кристаллизации показал минимальную температуру плавления твердых растворов \bar{M}_3 499°C (рис. 3.11).

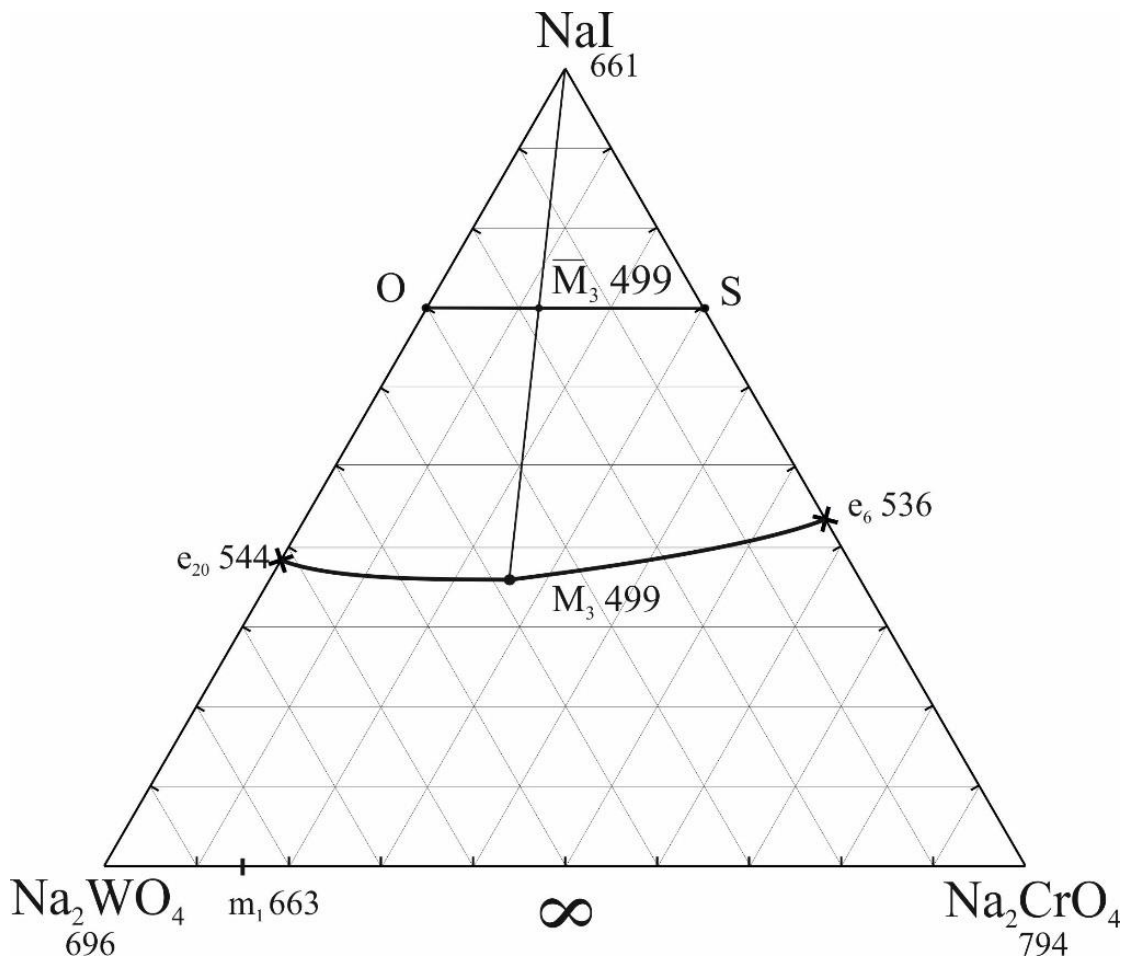
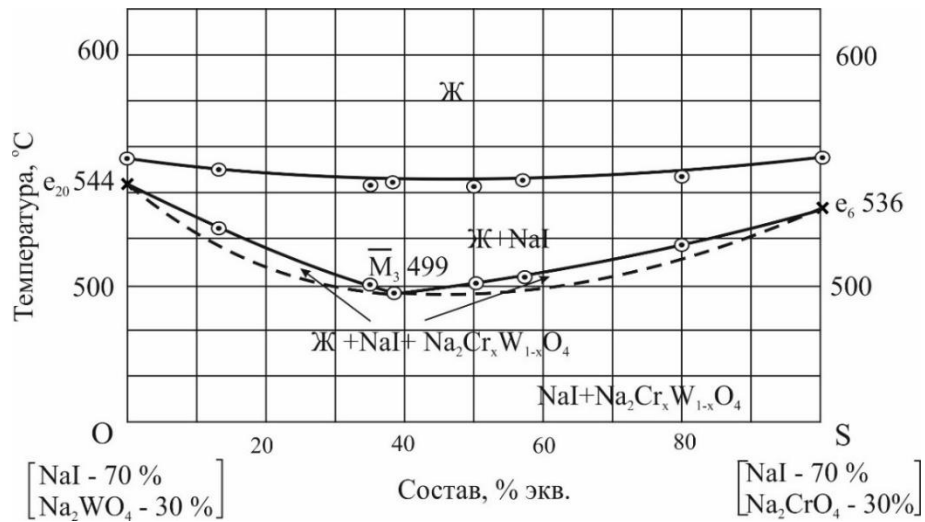
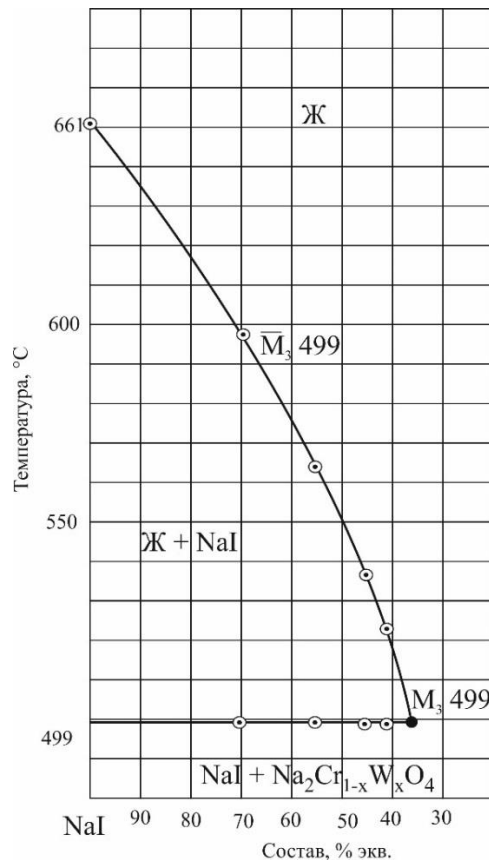


Рисунок 3.11 – Треугольник составов системы $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$

Рисунок 3.12 – T - x – диаграмма разреза O-S

Изучением разреза, выходящего из вершины NaI и проходящего через направление на минимум $\bar{M}_3 499$ (рис. 3.13), определено содержание компонентов в минимуме твердых растворов: NaI - 36%, Na₂CrO₄ - 26%, Na₂WO₄ - 38%.

Рисунок 3.13 – T - x -диаграмма разреза NaI→ $\bar{M}_3 499$ → $\bar{M}_3 499$

Максимальное поле кристаллизации принадлежит фазе твердых растворов Na₂Cr_xW_(1-x)O₄, минимальное – фазе компонента NaI. Таким образом, система представлена:

– двумя поверхностями кристаллизации:

1) $e_{20}NaIe_6M_3$ – поверхность кристаллизации компонента NaI, дивариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons NaI$;

2) $e_{20}Na_2WO_4Na_2CrO_4e_6M_3$ – поверхность кристаллизации твердых растворов $Na_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$, дивариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons Na_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$;

– одной кривой моновариантного равновесия:

1) $e_{20}M_3e_6 - Ж \rightleftharpoons NaI + Na_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$;

– одной точкой условно невариантного состояния:

1) $M_3 - Ж \rightleftharpoons NaI + Na_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$

Для состава минимума M_3 499 (36% NaI + 26% Na_2CrO_4 + 38% Na_2WO_4) была снята дериватограмма нагрева (рис. 3.14). На кривой ДТА отмечен один эндотермический эффект (505°C), соответствующий образованию минимума. Потеря массы в данном температурном диапазоне не наблюдалась.

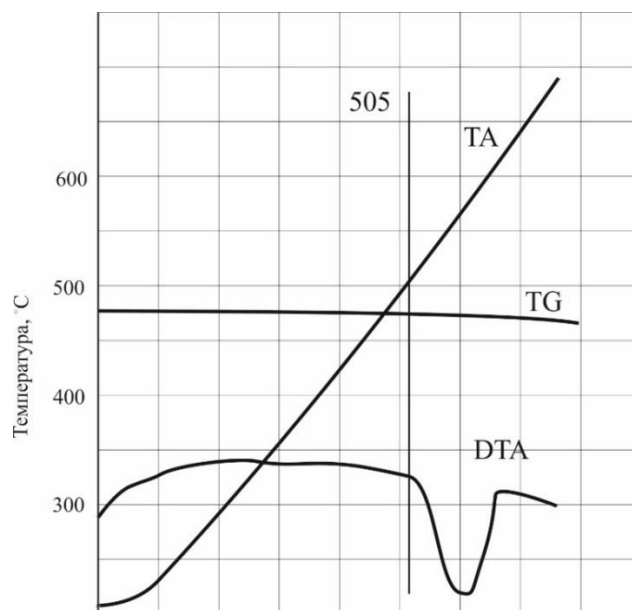


Рисунок 3.14 – Дериватограмма нагревания образца состава 36 % NaI + 26 % Na_2CrO_4 + 38 % Na_2WO_4

Также для состава минимума M_3 499 методом количественного ДТА определена удельная энтальпия плавления [33, 34]. В результате расчетов получим:

$$\Delta_m H_M = 85.8 \cdot \frac{498.5}{213} \cdot \frac{772.15}{768.15} = 202 \text{ кДж/кг} = 27 \text{ кДж/моль}$$

3.3.5. Трехкомпонентная система RbF-RbBr-Rb₂CrO₄

С целью подтверждения результатов прогноза и нахождения характеристик точек невариантного равновесия экспериментально исследована система RbF-RbBr-Rb₂CrO₄, остов составов которой представлен на рис. 3.15. Элементами ограничения являются три двойные системы, проведенный обзор литературы показал, что в системах RbF-RbBr и RbBr-Rb₂CrO₄ образуются эвтектики [92, 99], в системе RbF-Rb₂CrO₄ присутствует двойное соединение Rb₃FCrO₄ конгруэнтного плавления [93]. Исходя из элементов ограничения, в системе прогнозируется образование двух невариантных точек: двух эвтектик или эвтектики и перитектики.

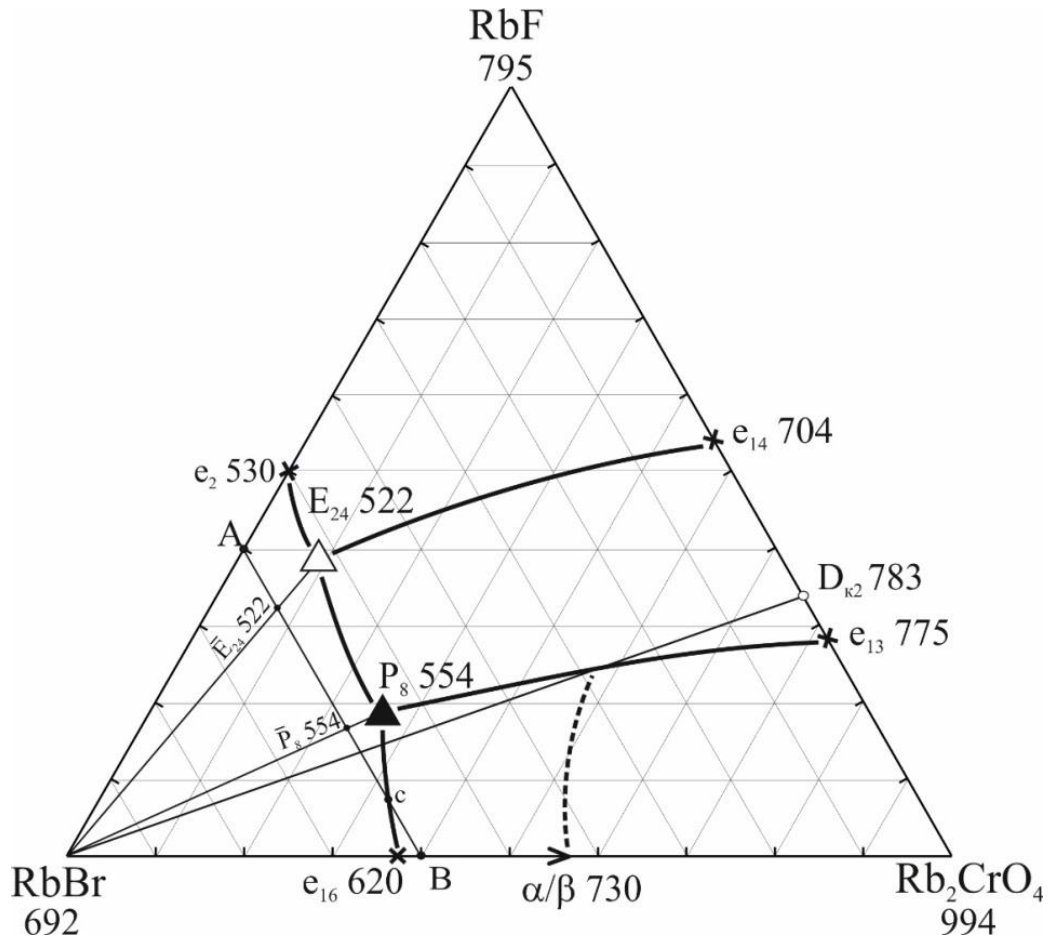


Рисунок 3.15 – Треугольник составов системы RbF-RbBr-Rb₂CrO₄

Для нахождения точек невариантных равновесий в системе RbF-RbBr-Rb₂CrO₄ в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [85] выбран политермический разрез A[60% RbBr + 40% RbF] - B[60%

RbBr + 40% Rb₂CrO₄], проходящий через оба вторичных фазовых треугольника системы (рис. 3.16).

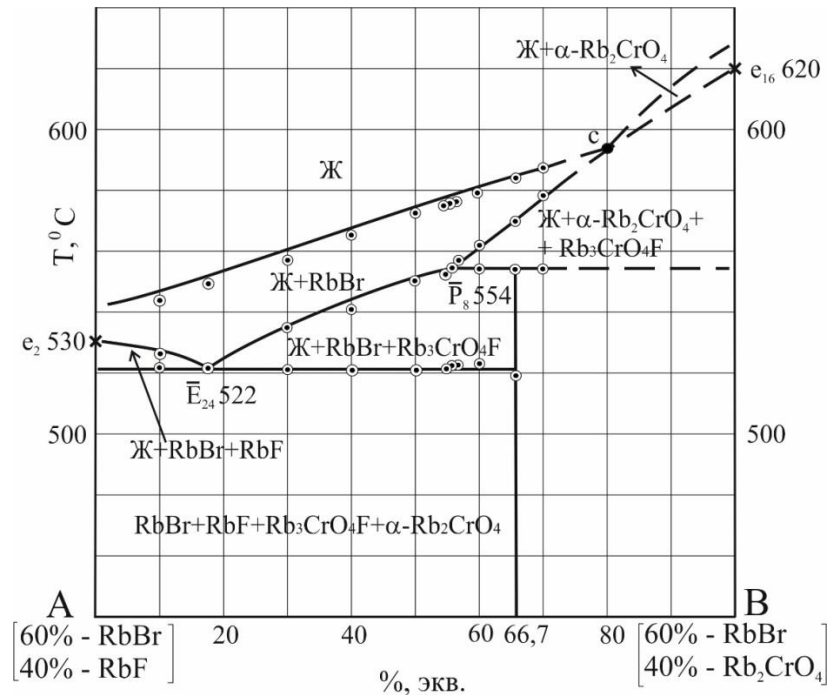


Рисунок 3.16 – T - x диаграмма разреза АВ системы RbF-RbBr-Rb₂CrO₄

Экспериментальное исследование разреза А-В позволило определить направления на две трехкомпонентные невариантные точки \bar{P}_8 и \bar{E}_{24} и температуры плавления перитектики (554°C) и эвтектики (522°C).

Изучением разрезов, выходящих из вершины RbBr и проходящих через точки пересечения ветвей вторичной кристаллизации \bar{P}_8 и \bar{E}_{24} на разрезе А-В, определены составы смесей, отвечающих невариантным точкам (рис. 3.17 и 3.18): E_{24} 522 при содержании компонентов 39.5% RbF, 52% RbBr, 8.5% Rb₂CrO₄; температура плавления эвтектики P_8 составила 554°C при содержании компонентов 19.7% RbF, 55% RbBr, 25.3% Rb₂CrO₄. Данные ДТА по политермическим разрезам системы RbF-RbBr-Rb₂CrO₄ представлены в *Приложении*.

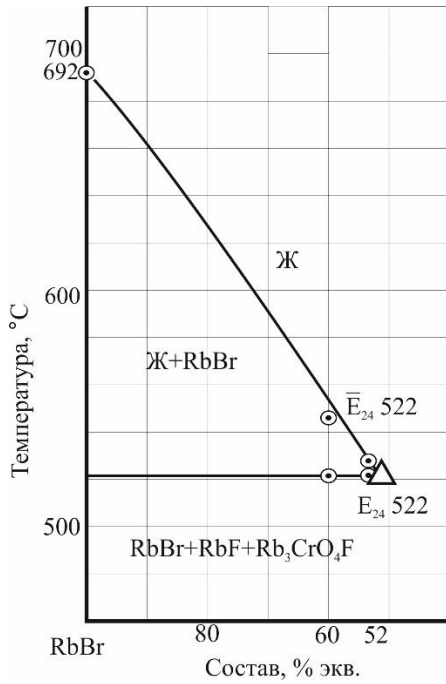


Рисунок 3.17 – T - x – диаграмма разреза $\text{RbBr} \rightarrow \bar{E}_{24} 522 \rightarrow E_{24} 522$

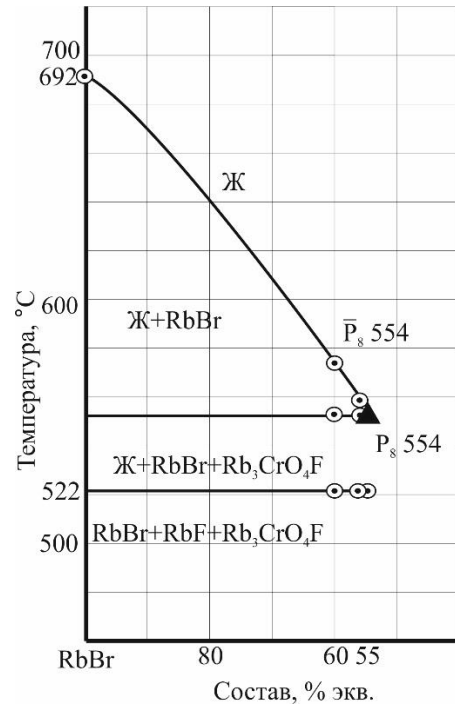


Рисунок 3.18 – T - x – диаграмма разреза $\text{RbBr} \rightarrow \bar{P}_8 554 \rightarrow P_8 554$

Максимальное поле кристаллизации принадлежит фазе компонента RbF , минимальное – фазе компонента RbBr . Система представлена:

– четырьмя поверхностями кристаллизации:

1) $e_2 \text{RbFe}_{14} E_{24}$ – поверхность кристаллизации компонента RbF , дивариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{RbF}$;

2) $e_{14} E_{24} P_8 e_{13}$ – поверхность кристаллизации соединения $D_{\kappa 2}$ (Rb_3FCrO_4), дивариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Rb}_3\text{FCrO}_4$;

3) $e_{16} P_8 e_{13} \text{Rb}_2\text{CrO}_4$ – поверхность кристаллизации компонента Rb_2CrO_4 , дивариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Rb}_2\text{CrO}_4$;

4) $\text{RbBr} e_2 E_{24} P_8 e_{16}$ – поверхность кристаллизации компонента RbBr , дивариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{RbBr}$;

– пятью кривыми моновариантного равновесия:

1) $e_2 E_{24} - \text{Ж} \rightleftharpoons \text{RbBr} + \text{RbF}$;

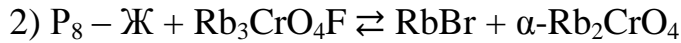
2) $e_{14} E_{24} - \text{Ж} \rightleftharpoons \text{RbF} + \text{Rb}_3\text{CrO}_4\text{F}$

3) $e_{13} P_8 - \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Rb}_3\text{CrO}_4\text{F} + \text{Rb}_2\text{CrO}_4$

4) $e_{16} P_8 - \text{Ж} \rightleftharpoons \text{RbBr} + \alpha\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$

5) $E_{24} P_8 - \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Rb}_3\text{CrO}_4\text{F} + \text{RbBr}$

– двумя точками нонвариантного состояния:



3.3.6. Трехкомпонентная взаимная система $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Квадрат составов системы представлен на рисунке 3.19. Ограничивающие двойные системы исследованы ранее: системы $\text{LiBr-Li}_2\text{CrO}_4$ [97] и $\text{RbBr-Rb}_2\text{CrO}_4$ [99] – эвтектического типа плавления, в системах $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$ [102] и LiBr-RbBr [106, 107] образуются соединения конгруэнтного и инконгруэнтного типа плавления соответственно.

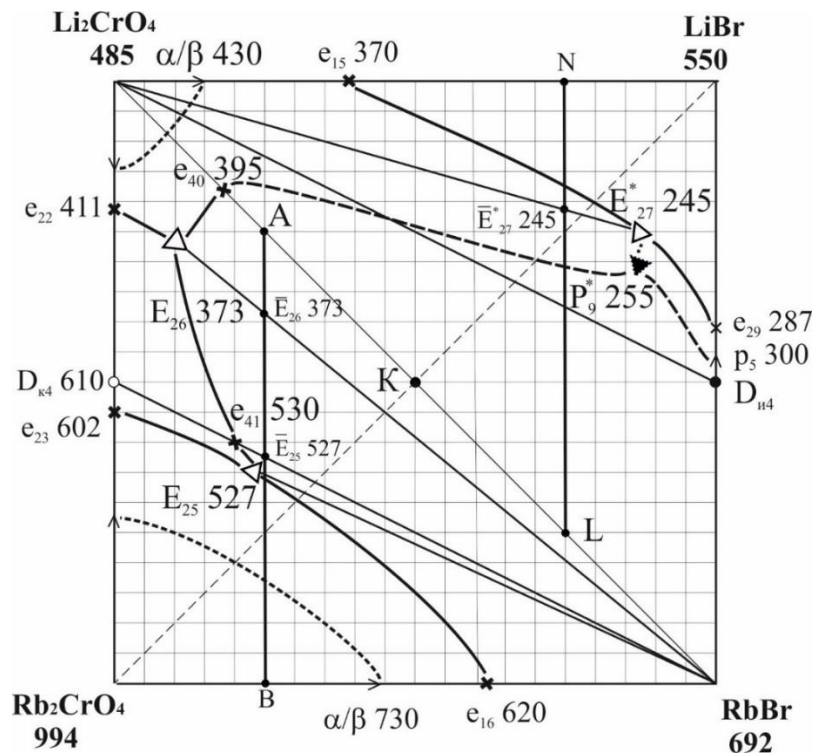


Рисунок 3.19 - Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Подтверждение разбиения системы на вторичные фазовые треугольники доказано исследованием химического взаимодействия из твердой фазы гомогенизированной смеси эквивалентных количеств LiBr и Rb_2CrO_4 .

На кривой ДТА нагрева (рис. 3.20) отмечено четыре термоэффекта, один из которых экзоэффект, отвечающий реакции обмена (323°C) и три эндоэффекта – при 291°C , 392°C и 545°C .



Рисунок 3.20 – Дериватограмма нагрева смеси 50% LiBr + 50% Rb₂CrO₄

На кривой ДТА охлаждения расплавленной смеси (рис. 3.21) фиксируется только два экзоэффекта: первый отвечает температуре ликвидуса (542°C), а второй – температуре плавления квазидвойной эвтектики (378°C).

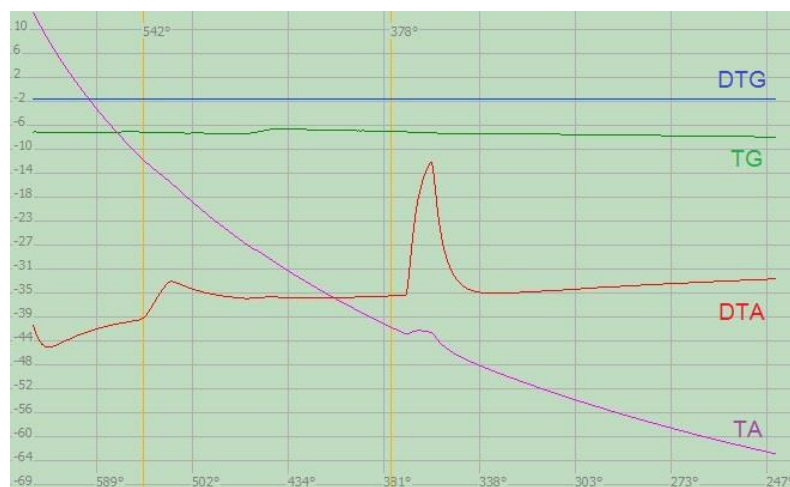


Рисунок 3.21 – Дериватограмма охлаждения смеси 50% LiBr + 50% Rb₂CrO₄

Эквивалентный состав смеси LiBr и Rb₂CrO₄, выдержанный при $365\text{--}370^{\circ}\text{C}$ после расплавления, был закален во льду, измельчен и прописан на дифрактометре ARLX'TRA. На рентгенограмме смеси (рис. 3.22) после реакции отмечены рефлексы, соответствующие только двум фазам – бромиду рубидия и хромату лития (α -модификация), что подтверждает разбиение системы.

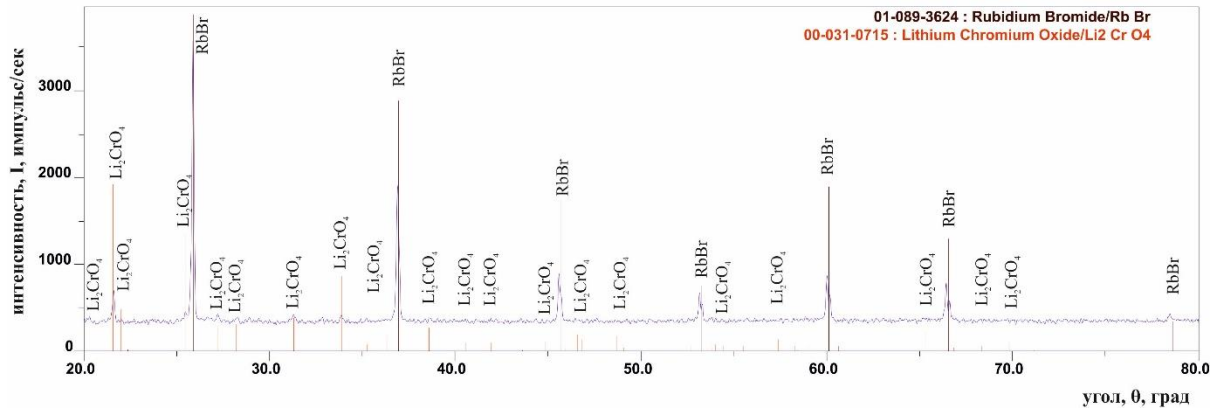


Рисунок 3.22 – Рентгенограмма смеси 50% LiBr + 50% Rb₂CrO₄

Также подтверждением разбиения являются данные ДТА квазибинарного сечения Li₂CrO₄-RbBr (рис. 3.23) [135]. Ликвидус на T - x -диаграмме представлен тремя кривыми кристаллизации – α - Li₂CrO₄, β -Li₂CrO₄ и RbBr. Кривая ДТА охлаждения смеси, отвечающей квазидвойной эвтектике e_{40} 395 состава 17% RbBr и 83% Li₂CrO₄, показана на рис. 3.24. Фазовый состав квазидвойной эвтектики, отожженный при 370-375°C, приведен на рентгенограмме (рис. 3.25).

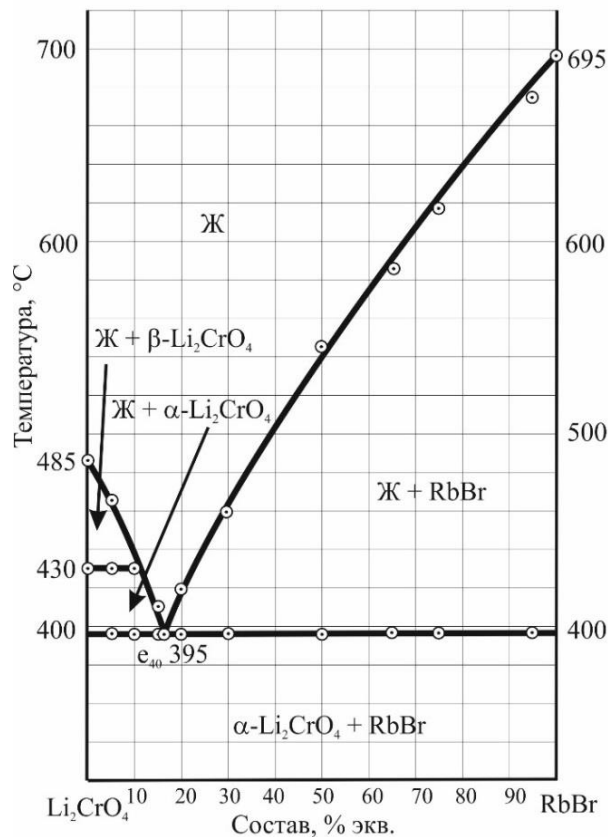


Рисунок 3.23 – T - x -диаграмма квазибинарного сечения Li₂CrO₄-RbBr

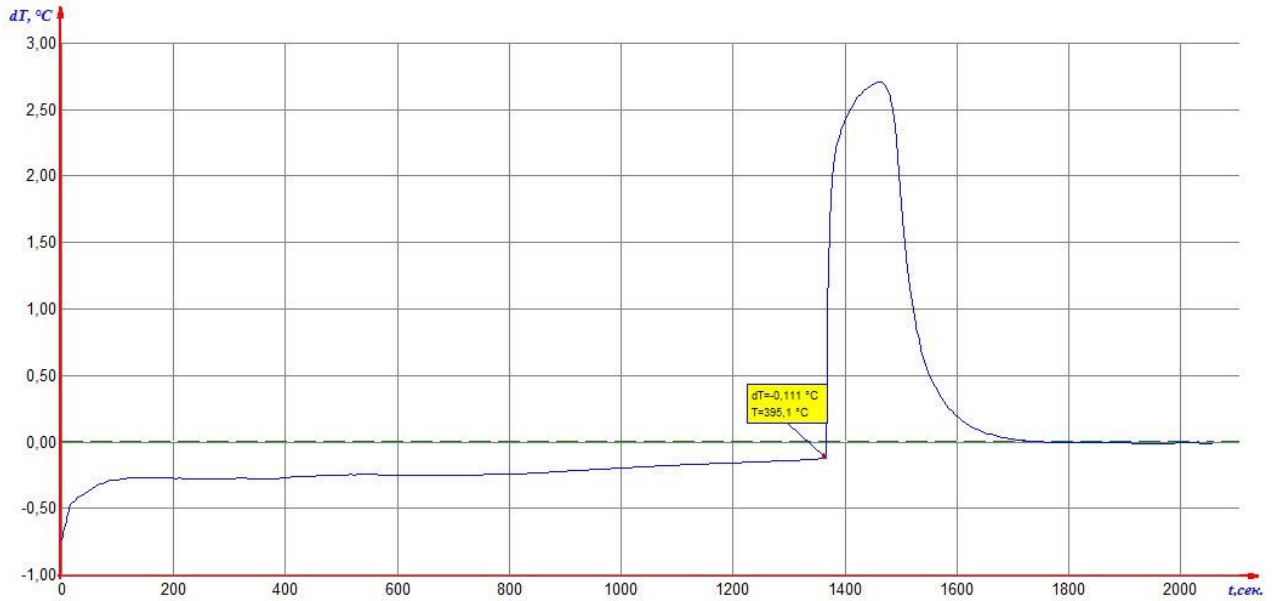


Рисунок 3.24 – Термограмма охлаждения смеси e_{40} 395 состава
17% RbBr и 83% Li_2CrO_4

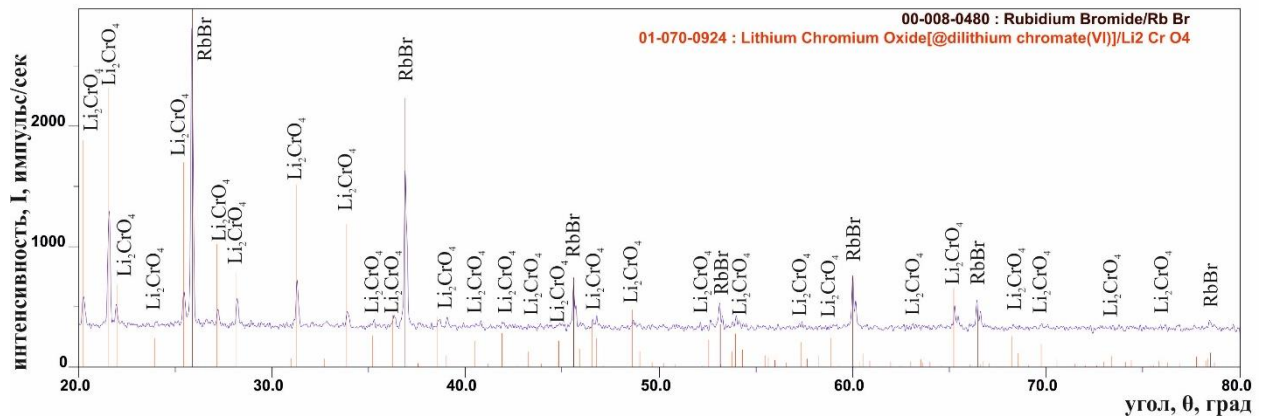


Рисунок 3.25 – Рентгенограмма смеси 17% RbBr + 83% Li_2CrO_4

Аналогично квазидвойной системе, методом ДТА исследована стабильная секущая D_{K4} -RbBr (рис. 3.26), определена перевальная эвтектика e_{41} 530. Ликвидус представлен также двумя кривыми кристаллизации: соединение D_{K4} и RbBr. Кривая ДТА охлаждения смеси, отвечающей квазидвойной эвтектике e_{41} 530 состава 20% RbBr и 80% LiRbCrO_4 , показана на рис. 3.26.

Для выявления точек невариантных равновесий в фазовом треугольнике Li_2CrO_4 - Rb_2CrO_4 -RbBr исследован вначале политермический разрез A[25% RbBr + 75 % Li_2CrO_4] - B[25% RbBr + 75% Rb_2CrO_4], из T - x – диаграммы которого (рис. 3.27) были найдены температуры плавления тройных эвтектик и соотношения двух компонентов: хромата лития и соединения D_{K4} для \bar{E}_{26} 373 и хромата рубидия и соединения D_{K4} для \bar{E}_{25} 527.

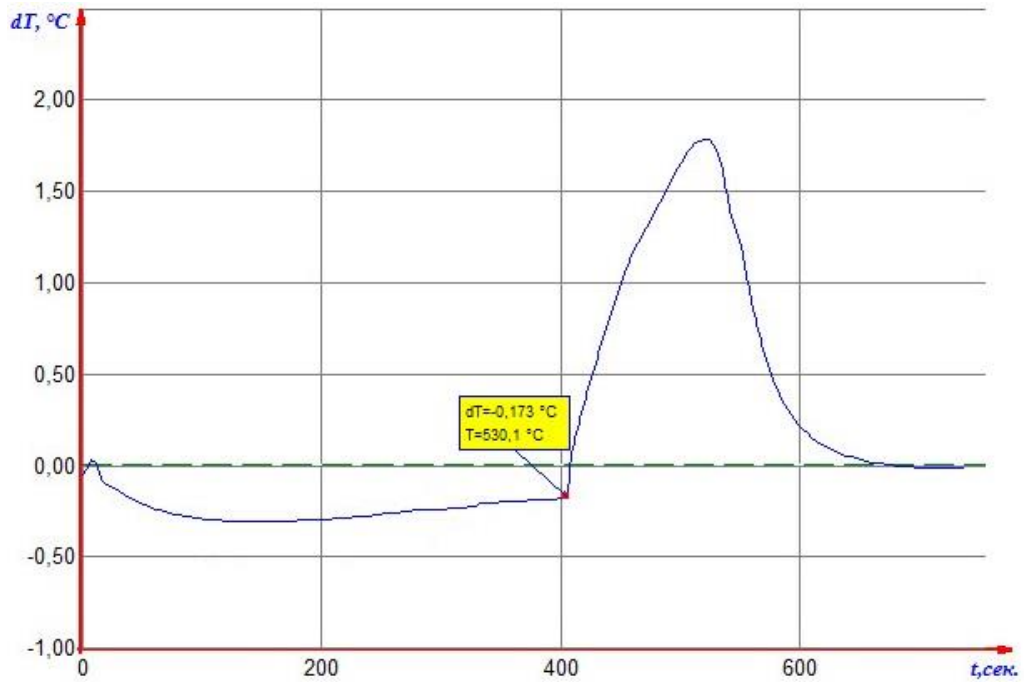
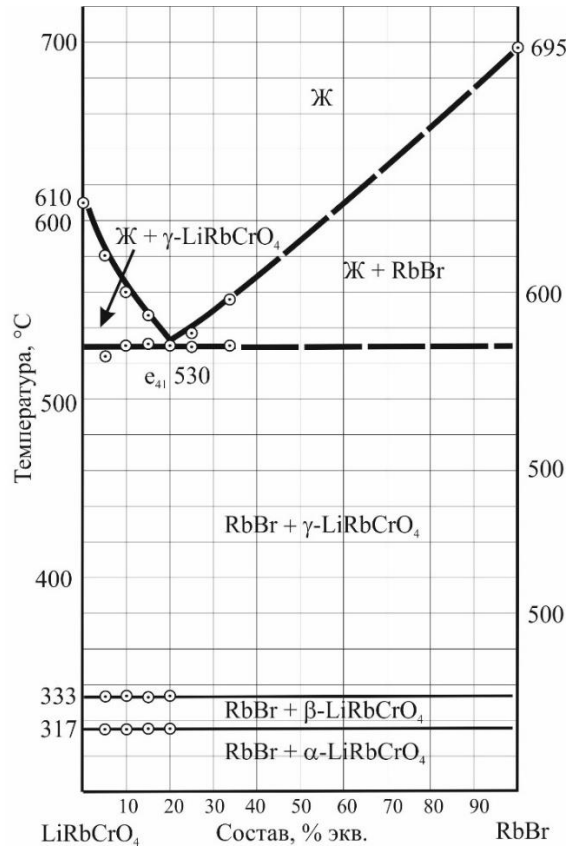


Рисунок 3.26 – T - x -диаграмма стабильной секции $D_{\text{к4}}$ -RbBr и термограмма охлаждения смеси e_{41} 530 состава 20% RbBr и 80% LiRbCrO₄

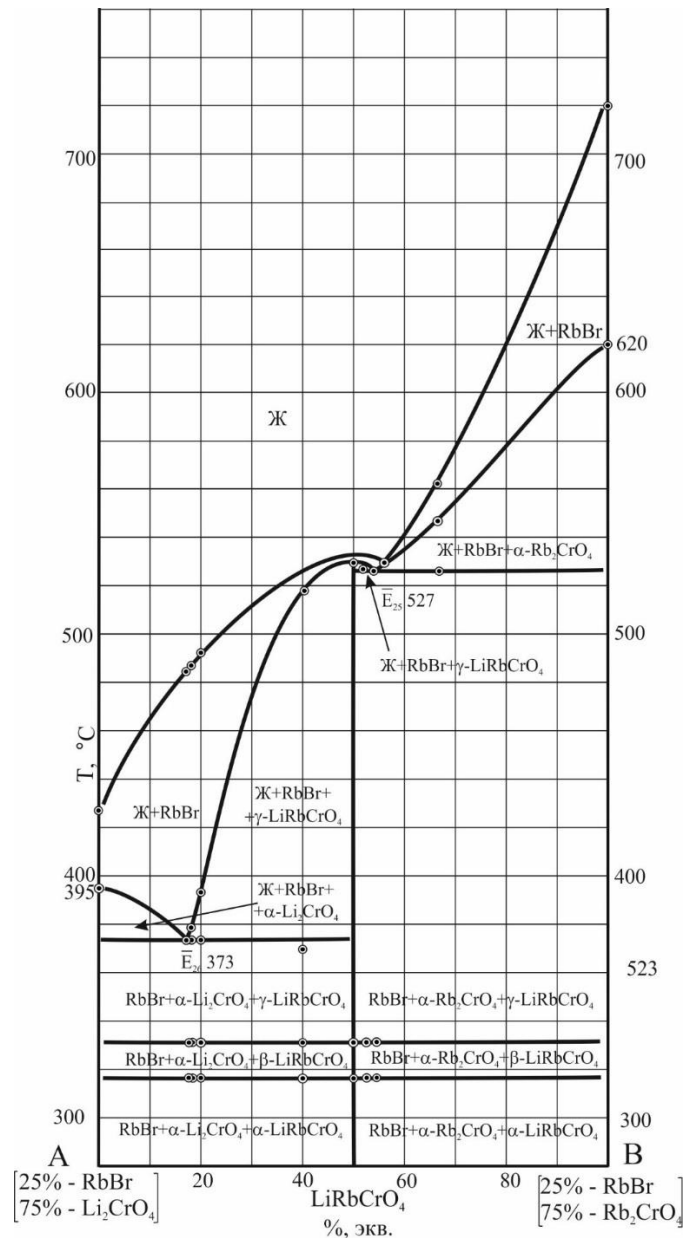


Рисунок 3.27 – T - x -диаграмма разреза АВ системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Исследованием разрезов, проходящих через проекции эвтектик и полюс кристаллизации – RbBr (рис. 3.28 и 3.29), выявлены составы тройных эвтектик: 10% RbBr , 74% Li_2CrO_4 , 16% Rb_2CrO_4 – E_{26} 373 и 24.5% RbBr , 35.25% Li_2CrO_4 , 40.25% Rb_2CrO_4 – E_{25} 527. Кривые ДТА охлаждения тройных эвтектик приведены на рис. 3.30. Фазовый состав тройной эвтектики E_{26} 373 подтвержден методом РФА (рис. 3.31).

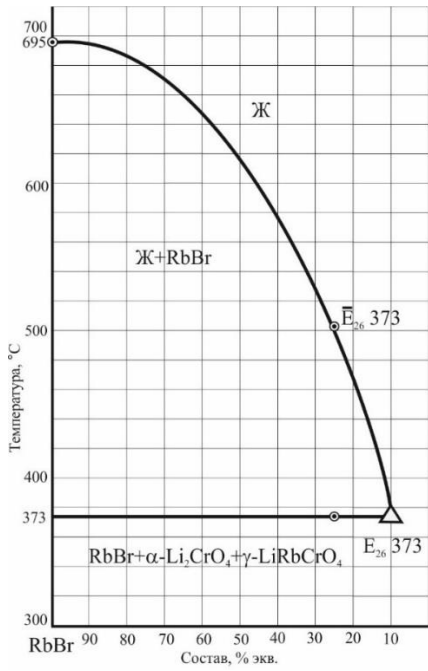


Рисунок 3.28 – T-x- диаграмма политермического разреза $RbBr \rightarrow \bar{E}_{26} 373 \rightarrow E_{26} 373$

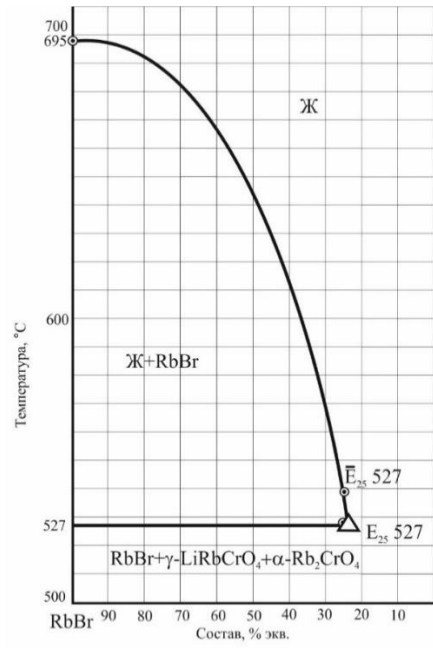


Рисунок 3.29 – T-x- диаграмма политермического разреза $RbBr \rightarrow \bar{E}_{25} 527 \rightarrow E_{25} 527$

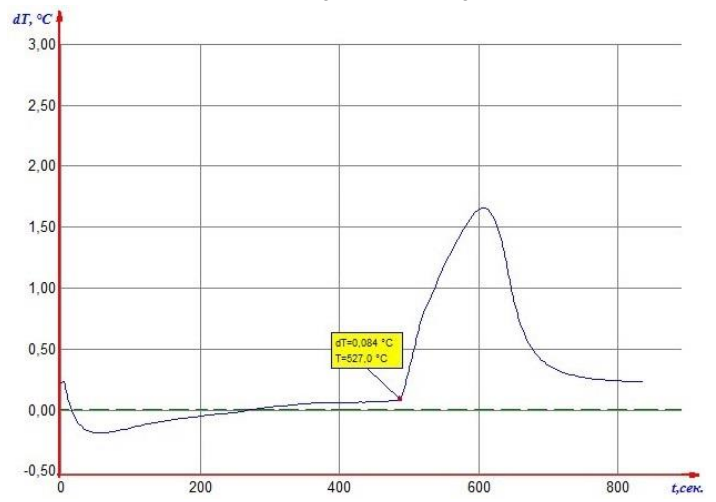
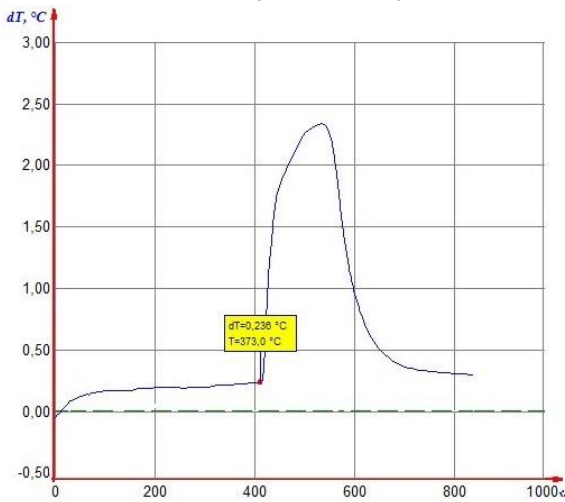


Рисунок 3.30 – Термограммы охлаждения смесей $E_{26} 373$ и $E_{25} 527$

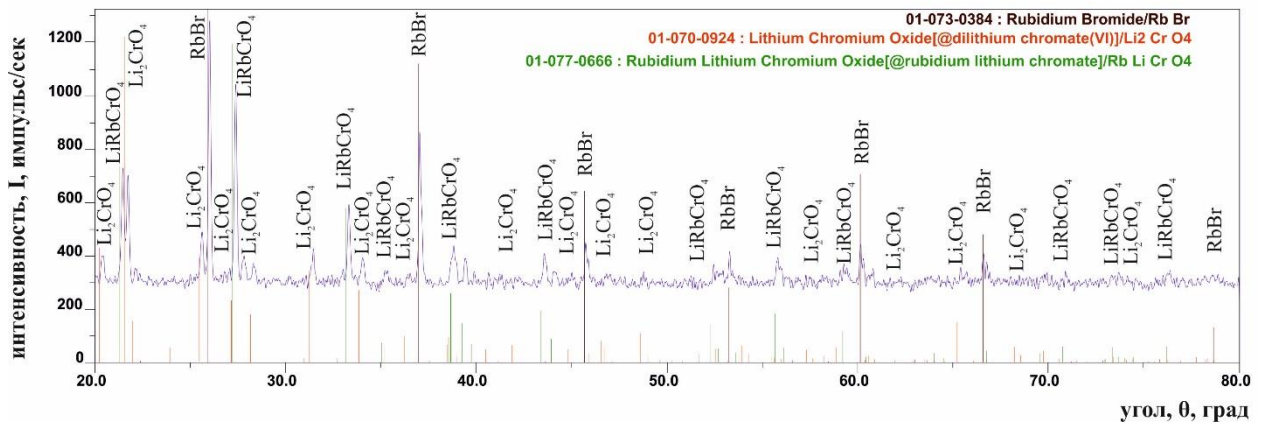


Рисунок 3.31 – Рентгенограмма смеси $E_{26} 373$: 10% RbBr + 74% Li_2CrO_4 + 16% Rb_2CrO_4

Для выявления тройной эвтектики в фазовом треугольнике LiBr-Li₂CrO₄-D_{и4} был исследован политермический разрез K[25% Li₂CrO₄ + 75% LiBr] - L[25% Li₂CrO₄ + 75% RbBr]. Из *T-x* – диаграммы определены температуры плавления эвтектики (245°C) и перитектики (255°C). Исследованием нонвариантного разреза Li₂CrO₄ → E₂₇ 245 → E₂₇ 245 определен состав тройной эвтектики. Состав тройной перитектики не определялся и изображен в квадрате приближенно.

Максимальное поле кристаллизации принадлежит фазе компонента RbBr, минимальное – фазе соединения D_{и4} (LiRbBr₂). Таким образом, система представлена:

– шестью поверхностями кристаллизации:

1) e₁₅LiBr e₂₉E₂₇* – поверхность кристаллизации компонента LiBr, дивариантное равновесие Ж ⇌ LiBr;

2) e₂₉E₂₇* p₅P₉* – поверхность кристаллизации соединения D_{и4} (LiRbBr₂), дивариантное равновесие Ж ⇌ LiRbBr₂;

3) e₁₅E₂₇* p₉E₄₀e₂₆e₂₂Li₂CrO₄ – поверхность кристаллизации компонента Li₂CrO₄, дивариантное равновесие Ж ⇌ Li₂CrO₄;

4) e₂₂E₂₆e₄₁E₂₅e₂₃ – поверхность кристаллизации соединения D_{к4} (LiRbCrO₄), дивариантное равновесие Ж ⇌ LiRbCrO₄;

5) e₁₆E₂₅e₄₁E₂₆e₄₀P₉*RbBr – поверхность кристаллизации компонента RbBr, дивариантное равновесие Ж ⇌ RbBr;

6) e₂₃E₂₅e₁₆Rb₂CrO₄ – поверхность кристаллизации компонента Rb₂CrO₄, дивариантное равновесие Ж ⇌ Rb₂CrO₄;

– одиннадцатью кривыми моновариантного равновесия:

1) e₁₅E₂₇* – Ж ⇌ LiBr + Li₂CrO₄;

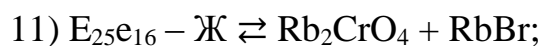
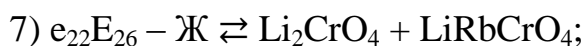
2) e₂₉E₂₇* – Ж ⇌ LiBr + LiRbBr₂;

3) E₂₇*P₉* – Ж ⇌ LiRbBr₂ + Rb₂CrO₄;

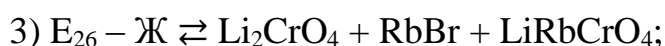
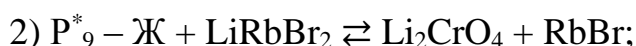
4) p₅P₉* – Ж ⇌ LiRbBr₂ + RbBr;

5) e₄₀P₉* – Ж ⇌ RbBr + Li₂CrO₄;

6) e₄₀E₂₆ – Ж ⇌ RbBr + Li₂CrO₄;



– четырьмя точками неинвариантного состояния:



Аналогично изучению твердофазной реакции обмена нестабильных солей $2\text{LiBr} + \text{Rb}_2\text{CrO}_4$ системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ (рис. 3.20 и 3.21) исследовано взаимодействие гомогенизированных смесей эквивалентных количеств нестабильных солей $2\text{RbF} + \text{Li}_2\text{CrO}_4$ системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ [114] и $2\text{RbCl} + \text{Li}_2\text{CrO}_4$ системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ [136] (рис. 3.32-3.35).

Термоэффекты на кривой нагревания смеси 50 экв.% $\text{RbF} + 50$ экв.% Li_2CrO_4 (рис. 3.32) соответствуют следующим фазовым превращениям: эндоэффект при 414°C соотносится с полиморфным переходом $\alpha/\beta\text{-Li}_2\text{CrO}_4$ ($430 \pm 3^\circ\text{C}$); началу реакции обмена соответствует экзоэффект при 491°C , близкий к температуре плавления перитектики P_6 505°C ; экзоэффект переходит в эндоэффект при 563°C , близкий к температуре плавления тройной эвтектики E_{11} 566°C в симплексе $\text{Rb}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiF}$; а также эндоэффект (765°C), согласующийся с температурами квазидвойной эвтектики (764°C) и ликвидуса, которые вследствие близких температур не разделяются.

На кривой охлаждения (рис. 3.33) фиксируются только два экзоэффекта – первый отвечает температуре ликвидуса и квазидвойной эвтектики e_{31} 764 , а второй экзоэффект при 514°C близок по температуре к тройной перитектике P_6 505°C .



Рисунок 3.32 – Дериватограмма нагрева состава 50 экв.% RbF + 50 экв.% Li₂CrO₄



Рисунок 3.33 – Дериватограмма охлаждения состава 50 экв.% RbF + 50 экв.% Li₂CrO₄

Таким образом, кривые ДТА нагрева и охлаждения (рис. 3.32 и 3.33) позволяют получить информацию о наличии α/β -полиморфного перехода у Li₂CrO₄, начале экзотермической реакции, температуре перитектики в симплексе LiF-Rb₂CrO₄-LiRbF₂, температуре эвтектики в симплексе LiRbCrO₄-Rb₂CrO₄-LiF, температуре перевальной точки и температуре ликвидуса.

На кривой ДТА нагревания смеси 50 экв.% LiCl + 50 экв.% Rb₂CrO₄ (рис. 3.34) фиксируется экзоэффект, начало которого при 261°C, отвечающий реакции

обмена и переходящий в эндоэффект при 334°C , соответствующий перитектике P_2 . При 449°C температура отвечает ликвидусу.

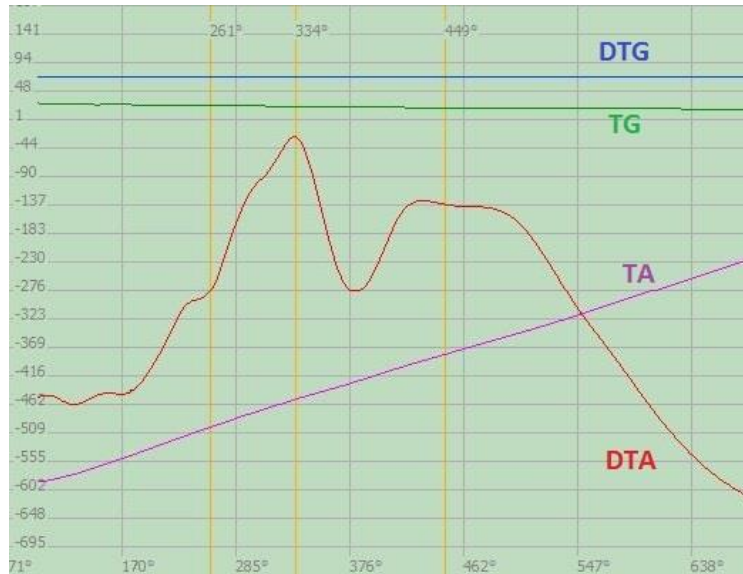


Рисунок 3.34 – Дериватограмма нагрева состава 50 экв.% RbCl + 50 экв.% Li_2CrO_4

На кривой ДТА охлаждения смеси (рис. 3.35) первый экзоэффект отвечает температуре ликвидуса, второй – перитектике P_2 , третий – эвтектике E_1 .



Рисунок 3.35 – Дериватограмма охлаждения состава 50 экв.% RbCl + 50 экв.% Li_2CrO_4

Таким образом, по кривым ДТА нагрева и охлаждения смеси (рис. 3.34 и 3.35) можно определить температуры ликвидуса, тройной перитектики и низкоплавкой эвтектики.

3.4. Четырехкомпонентные системы

3.4.1. Четырехкомпонентная система NaF-NaI-Na₂CrO₄-Na₂WO₄

Исследована четырехкомпонентная система NaF-NaI-Na₂CrO₄-Na₂WO₄, развертка представлена на рис. 3.36 [137]. Трехкомпонентные системы, являющиеся элементами ограничения, были исследованы ранее: в системе NaF-NaI-Na₂CrO₄ образуется эвтектика [109], в системе NaF-NaI-Na₂WO₄ образуется эвтектика и перитектика [111], в системе NaF-Na₂CrO₄-Na₂WO₄ соединение NaF·Na₂WO₄ выклинивается [134], в системе NaI-Na₂CrO₄-Na₂WO₄ образуются непрерывные ряды твердых растворов с минимумом [133].

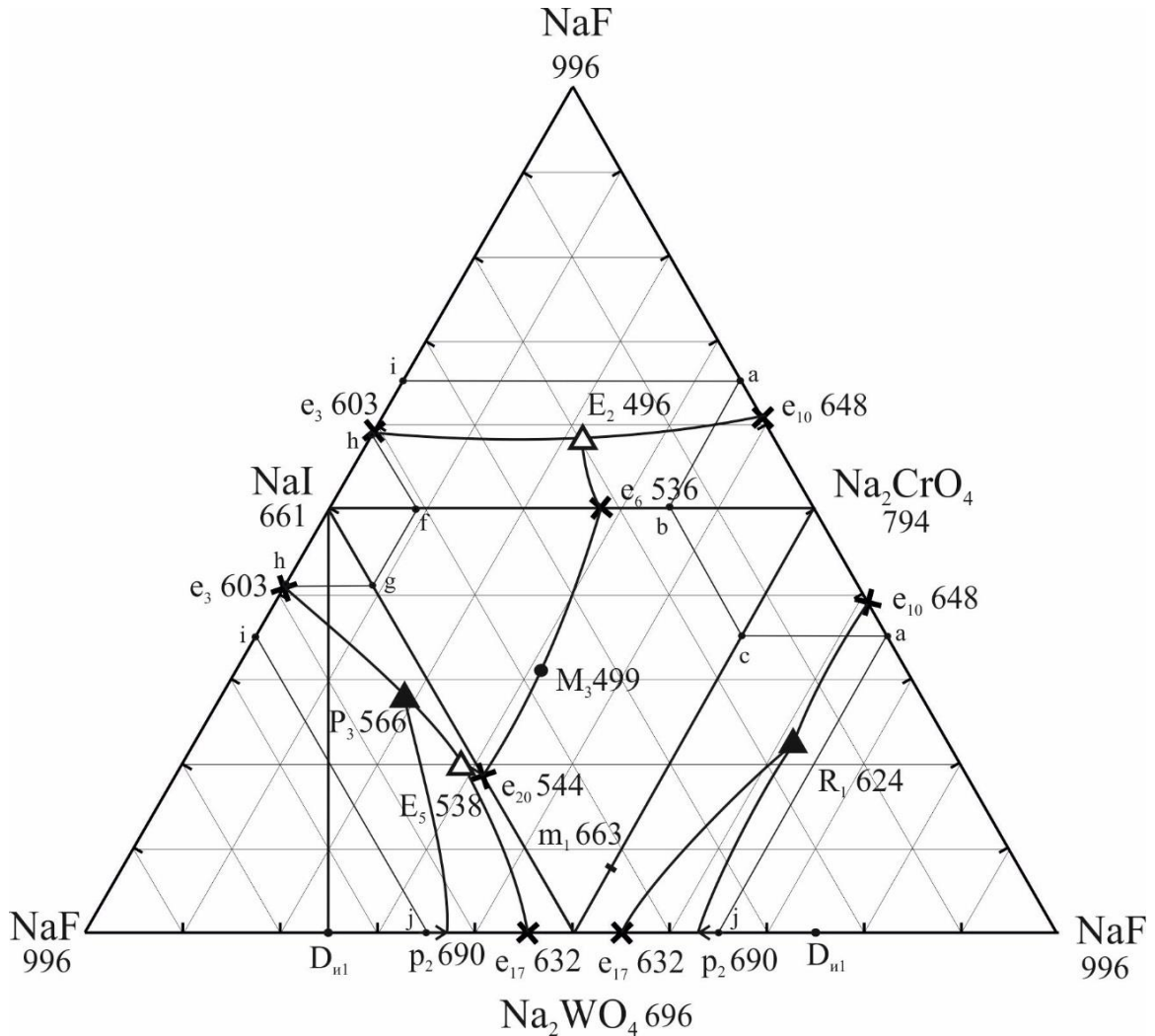


Рисунок 3.36 - Развертка четырехкомпонентной системы NaF-NaI-Na₂CrO₄-Na₂WO₄

Исследовано три политермических сечения, находящиеся в объемах кристаллизации хромата натрия, фторида натрия и иодида натрия. На протяжении всех политермических разрезов фиксировалось количество термоэффектов не более трех, что свидетельствует о кристаллизации НРТР в четырехкомпонентной системе. Исходя из анализа элементов ограничения сделано предположение об образовании внутри объема системы четырехкомпонентной точки выклинивания R_*^{\square} (рис. 3.37). Таким образом, в системе соединение $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$ кристаллизуется в ограниченном объеме, остальные объемы представлены фторидом и иодидом натрия и НРТР на основе хромата и вольфрамата натрия.

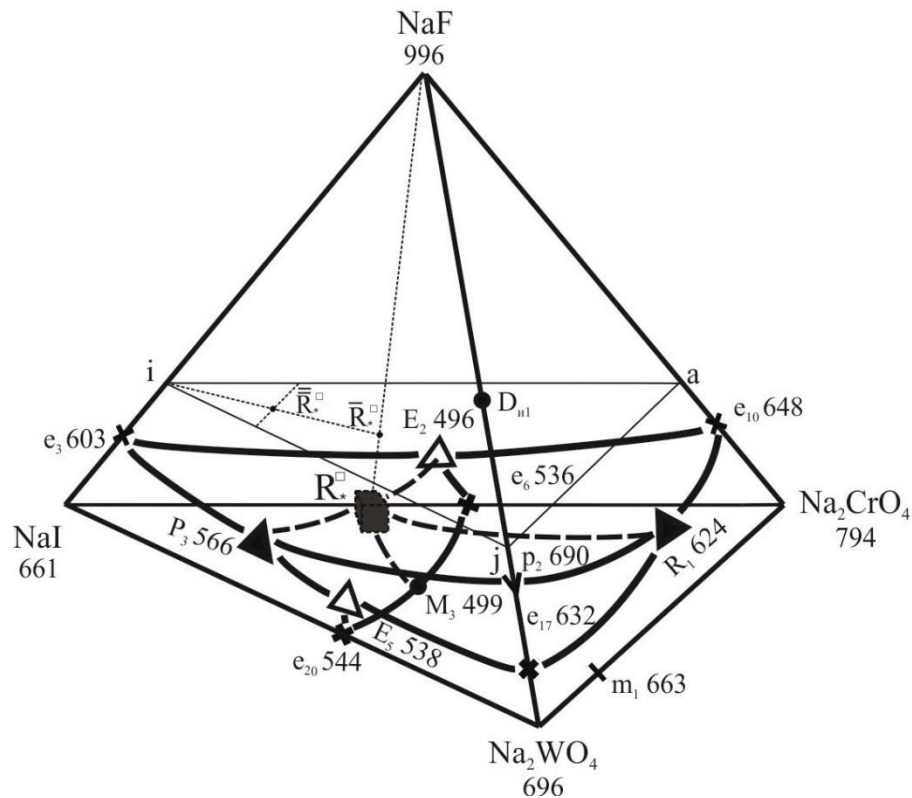


Рисунок 3.37 – Схема расположения объемов кристаллизации системы $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$

3.4.2. Четырехкомпонентная система $\text{KF-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$

Экспериментально изучена четырехкомпонентная система $\text{KF-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$, развертка представлена на рис. 3.38 [138]. Двухкомпонентные и трехкомпонентные системы, входящие в четырехкомпонентную систему,

исследованы ранее в различных работах: в системе $\text{KF-KI-K}_2\text{CrO}_4$ образуется эвтектика и перитектика [109], в системе $\text{KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ образуются НРТР [132-133], в системе $\text{KF-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ также образуются непрерывные ряды твердых растворов (НРТР), а в системе $\text{KF-KI-K}_2\text{WO}_4$ соединение $\text{D}_{\text{к3}}$ разбивает систему на два симплекса, в каждом из которых образуется эвтектика [112].

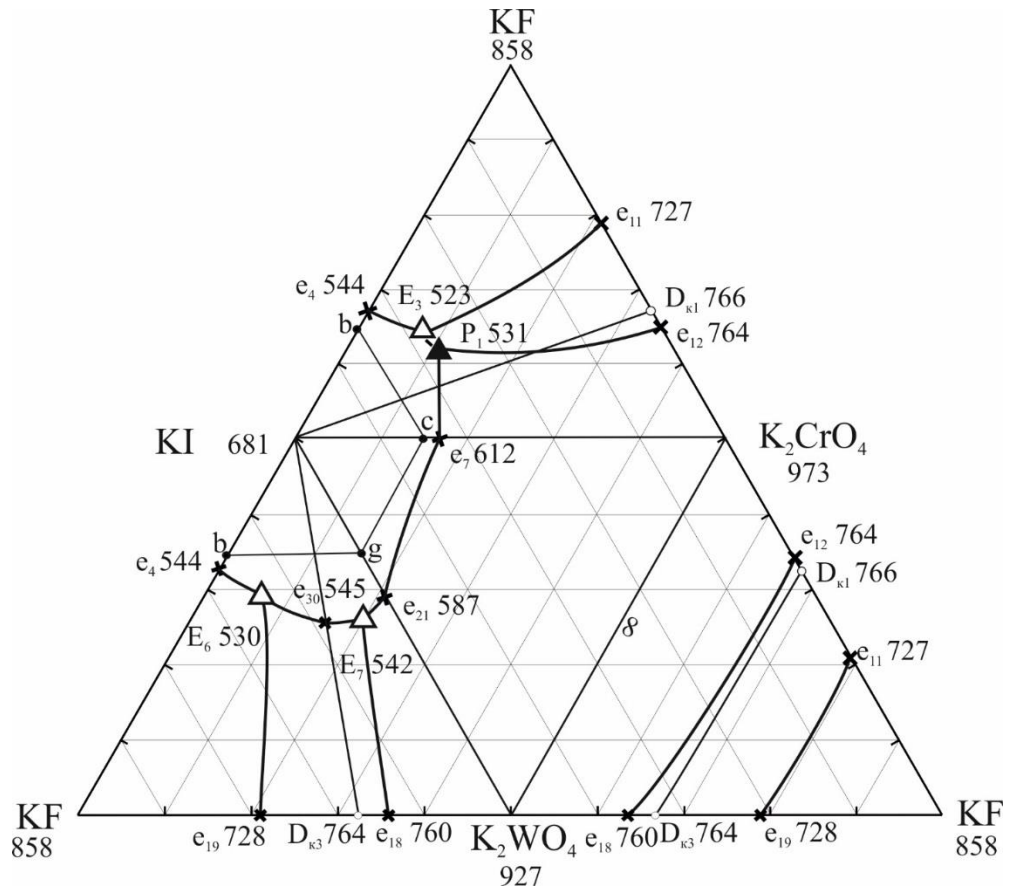


Рисунок 3.38 – Развертка четырехкомпонентной системы $\text{KF-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$

Для экспериментального исследования было выбрано политермическое сечение $b[70\% \text{ KI} + 30\% \text{ KF}] - c[70\% \text{ KI} + 30\% \text{ K}_2\text{CrO}_4] - g[70\% \text{ KI} + 30\% \text{ K}_2\text{WO}_4]$, расположенное в поле иодида калия (рис. 3.39). В данном сечении исследовался разрез $W[21\% \text{ KF} + 70\% \text{ KI} + 9\% \text{ K}_2\text{WO}_4] - X[21\% \text{ KF} + 70\% \text{ KI} + 9\% \text{ K}_2\text{CrO}_4]$, $T-x$ – диаграмма которого (рис. 3.40) подтверждает наличие в системе непрерывных рядов твердых растворов, т.е. термоэффекты, соответствующие эвтектической кристаллизации отсутствуют.

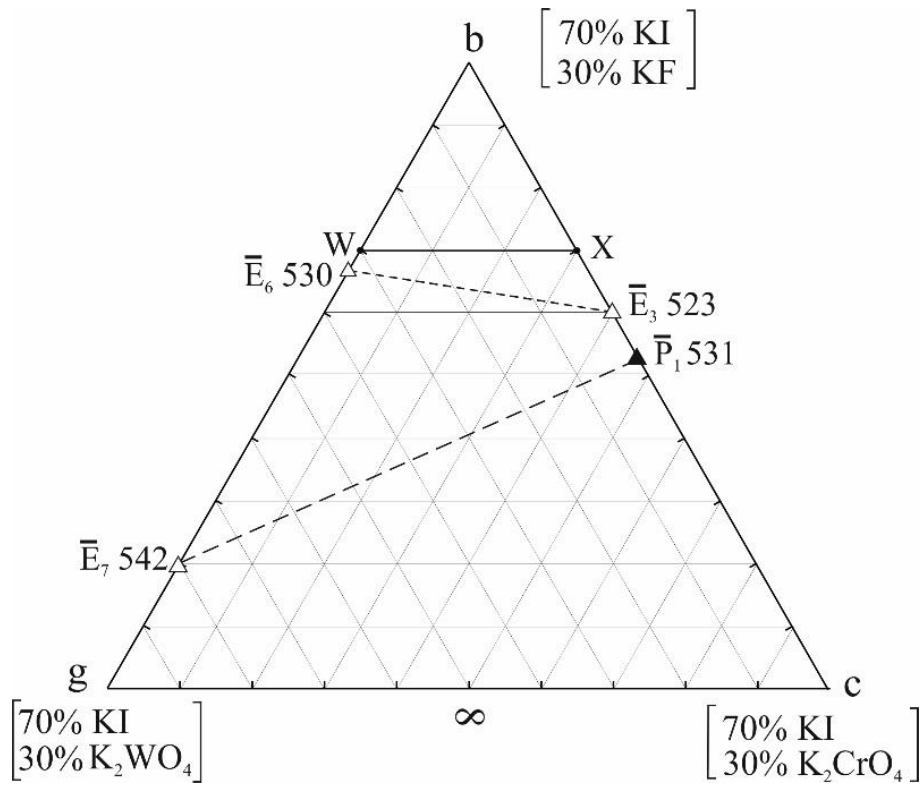


Рисунок 3.39 – Треугольник разреза bсg

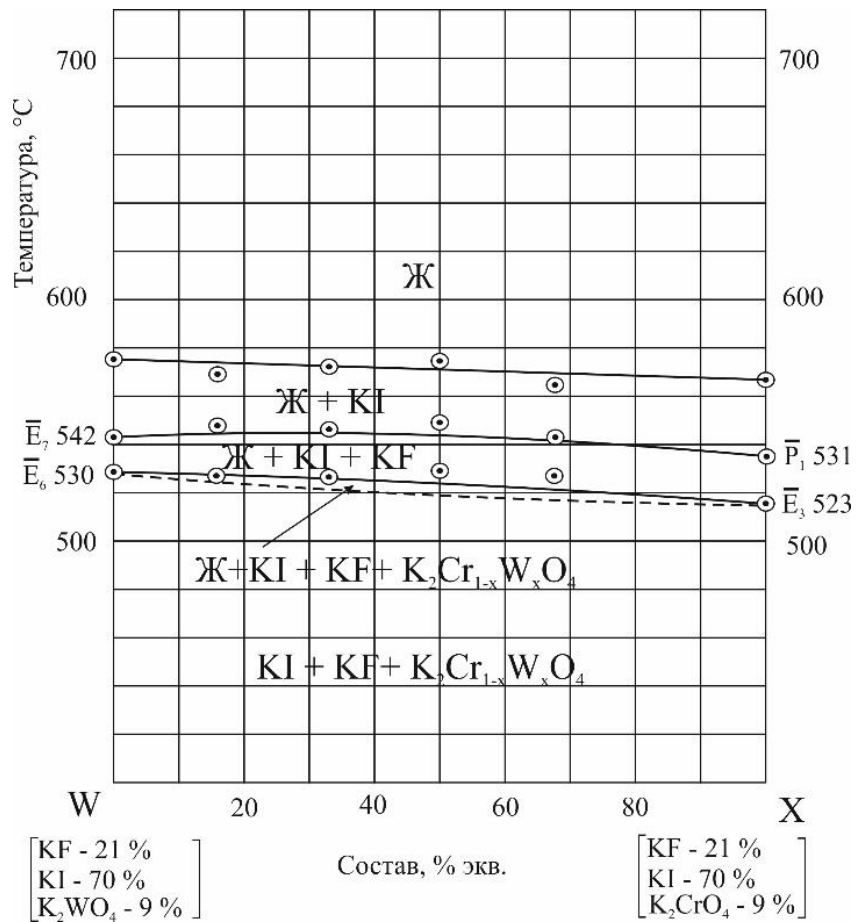


Рисунок 3.40 – T-x – диаграмма разреза W-X

3.4.3. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \Gamma, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Развертка четверной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \Gamma, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ представлена на рис. 3.41. Ограничивающие системы исследованы ранее: в системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \Gamma, \text{CrO}_4^{2-}$ образуются НРТР [119], в системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \Gamma, \text{WO}_4^{2-}$ образуются две тройные эвтектики и одна перитектика [118]. В системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ образуются НРТР [120], в системе $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ образуются НРТР с минимумом [133], в системе $\text{KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ также образуются НРТР [132-133].

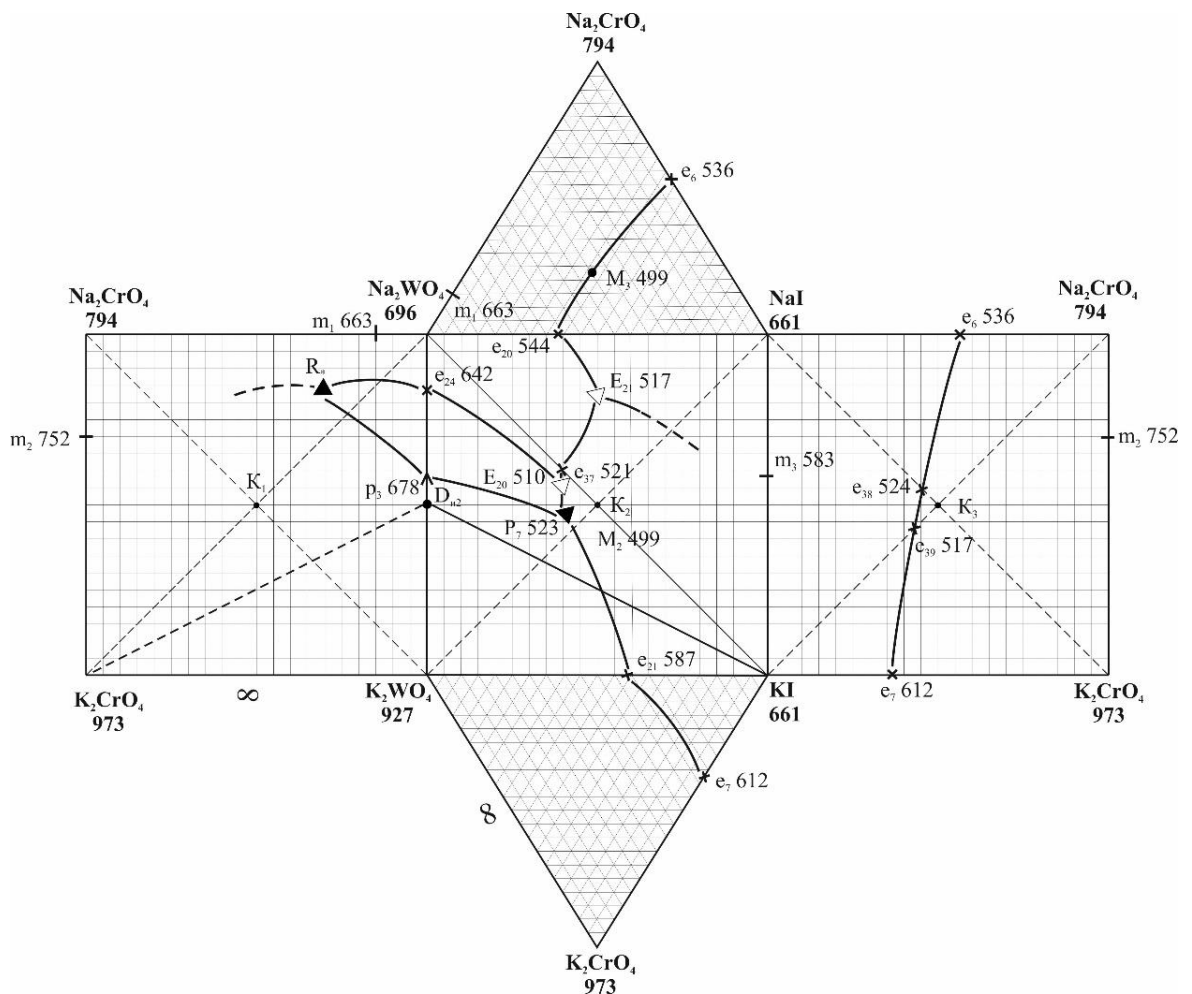


Рисунок 3.41 - Развертка четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \Gamma, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Так как данные по трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ являются противоречивыми, то для уточнения литературных данных был проведен дополнительный эксперимент, и на развертку были нанесены данные, соответствующие полученным результатам уточняющего экспери-

мента. По данным термодинамического расчета в системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ стабильной условно была принята диагональ $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$. В соответствии с этим, с помощью теории графов четырехкомпонентная взаимная система была разбита на симплексы. Для экспериментального исследования был выбран стабильный секущий треугольник $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-KI}$. В данном треугольнике были прописаны несколько составов; количество эффектов оказалось меньше мерности симплекса. Это говорит о том, что в системе отсутствуют точки невариантного равновесия, то есть во всей системе кристаллизуются непрерывные ряды твердых растворов.

3.4.4. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ разбивается двумя стабильными треугольниками на три симплекса [139], которые являются стабильными тетраэдрами: $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaF-RbI-RbF-Rb}_2\text{CrO}_4$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaF-NaI-RbI}$ (рис. 3.42).

Стабильный треугольник $\text{NaF-RbI-Na}_2\text{CrO}_4$. Изучение треугольника $\text{NaF-RbI-Na}_2\text{CrO}_4$ проводилось в работе [121], однако в результате уточнения данных по системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, экспериментальное исследование тройной эвтектики $E_{22} 485$ (9% NaF , 37% RbI , 54% Na_2CrO_4) было проведено заново (рис. 3.43). В результате эксперимента температура эвтектики составила 498°C , эти данные приняты в настоящей работе.

Стабильный треугольник $\text{NaF-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$. Экспериментально исследован стабильный треугольник $\text{NaF-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ [140], треугольник составов которого представлен на рис. 3.44. Для исследования был выбран политермический разрез $A[33\% \text{NaF} + 67\% \text{RbI}] - B[33\% \text{NaF} + 67\% \text{Rb}_2\text{CrO}_4]$ в поле кристаллизации фторида натрия.

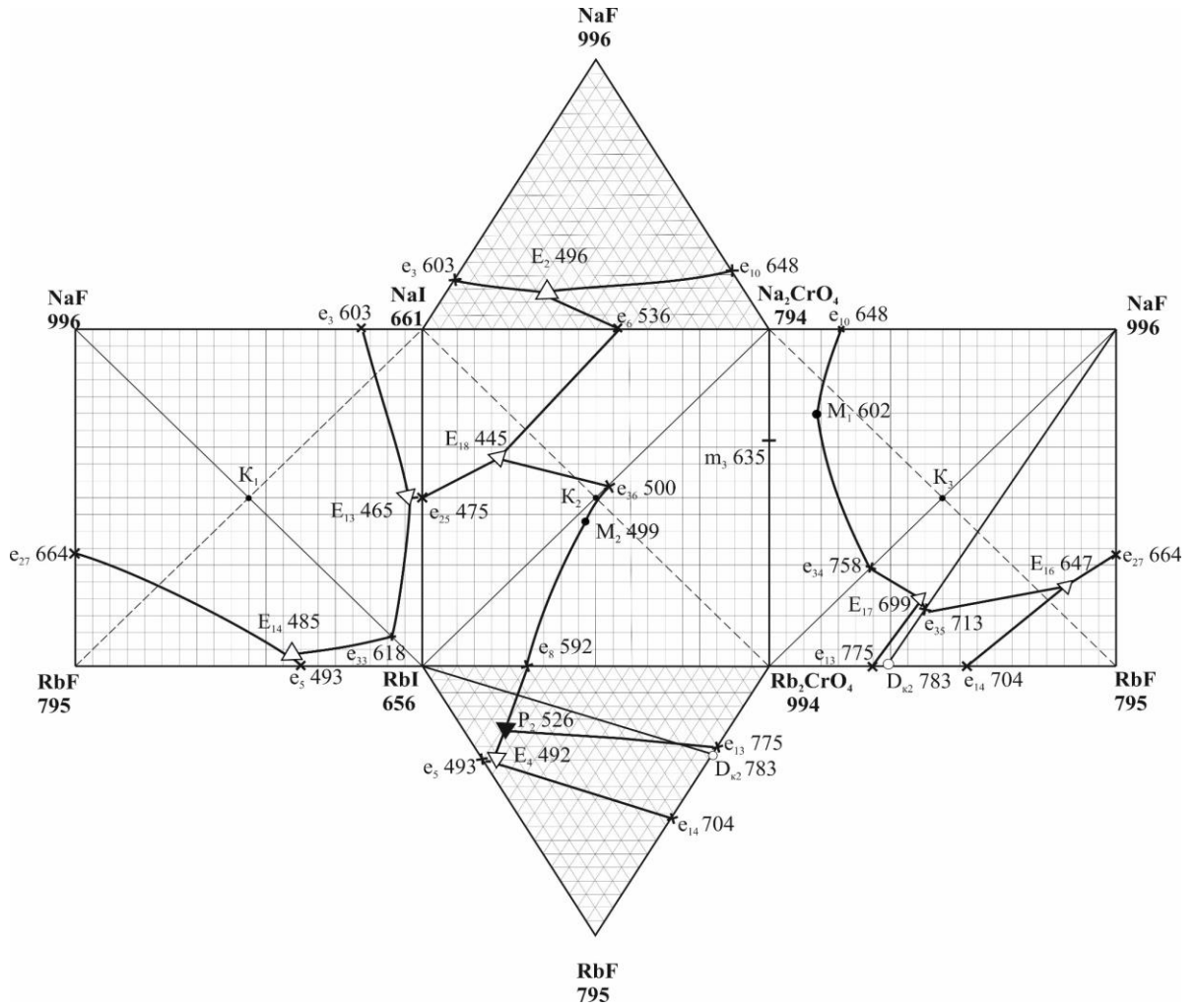


Рисунок 3.42 - Развертка четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

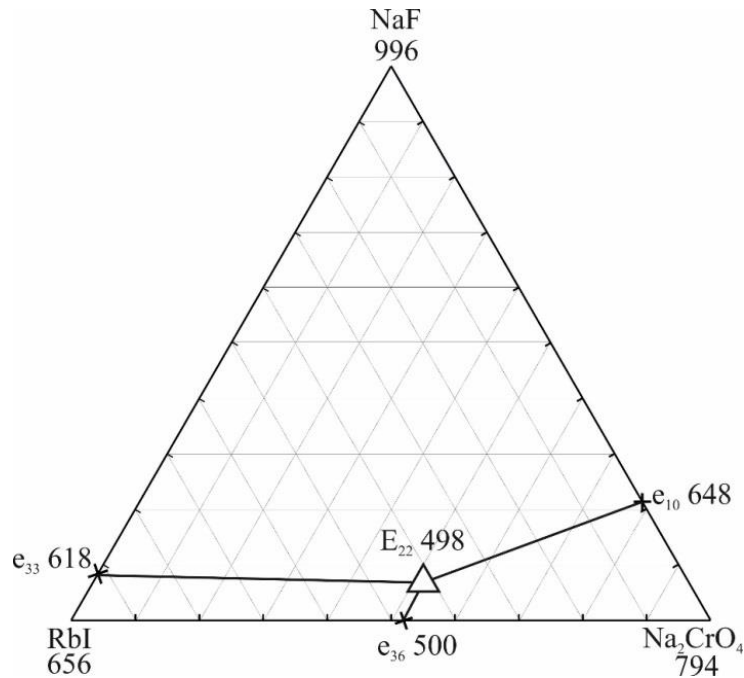


Рисунок 3.43 - Стабильный треугольник $\text{NaF-RbI-Na}_2\text{CrO}_4$

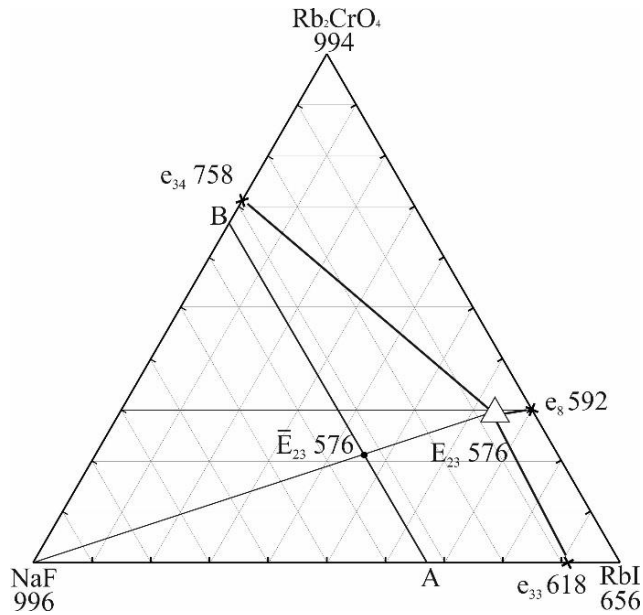


Рисунок 3.44 - Стабильный треугольник NaF-RbI-Rb₂CrO₄

Из диаграммы состояния разреза А-В (рис. 3.45) подтверждено наличие в системе тройной эвтектики. Изучением разреза, выходящего из вершины фторида натрия и проходящего через проекцию тройной эвтектики \bar{E}_{23} 576 (рис. 3.46) найдены характеристики тройной эвтектики E_{23} 576: NaF - 7.5%, RbI - 62.5%, Rb₂CrO₄ - 30%.

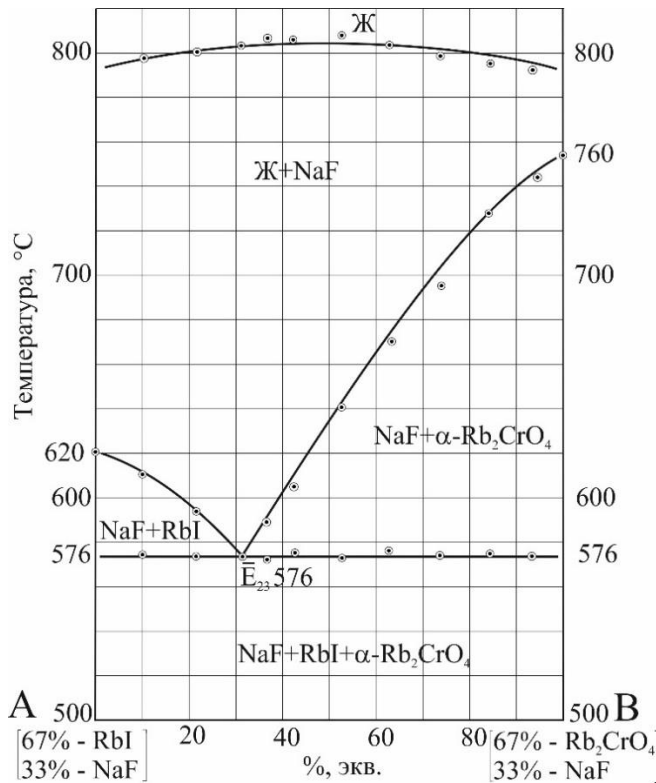


Рисунок 3.45 – T-x – диаграмма состояния разреза А-В

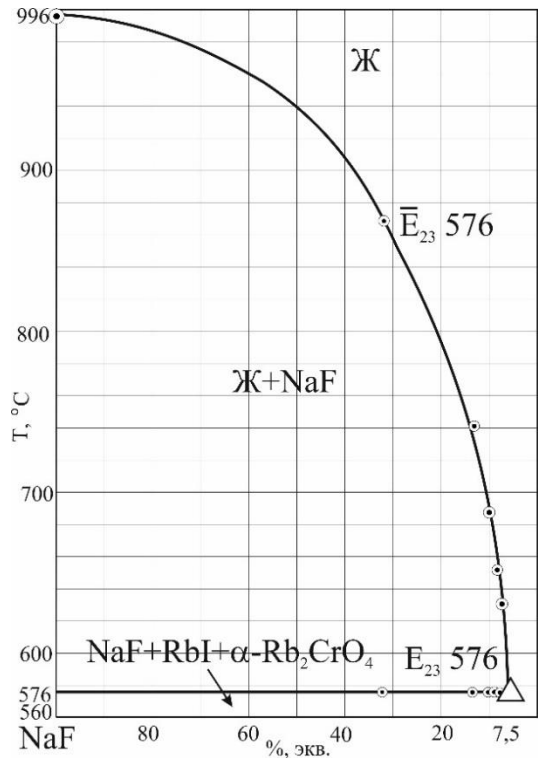


Рисунок 3.46 T-x – диаграмма разреза NaF → \bar{E}_{23} 576 → E_{23} 576

Стабильный тетраэдр NaF-Na₂CrO₄-RbI-Rb₂CrO₄. Экспериментально исследован стабильный тетраэдр NaF-Na₂CrO₄-RbI-Rb₂CrO₄ [141], развертка которого представлена на рис. 3.47. Для изучения в поле кристаллизации фторида натрия выбрано политермическое сечение $x[40\% \text{ NaF} + 60\% \text{ Na}_2\text{CrO}_4] - y[40\% \text{ NaF} + 60\% \text{ Rb}_2\text{CrO}_4] - z[40\% \text{ NaF} + 60\% \text{ RbI}]$, представленное на рис. 3.48. В сечении xuz экспериментально исследован политермический разрез $J[40\% \text{ NaF} + 42\% \text{ RbI} + 18\% \text{ Rb}_2\text{CrO}_4] - Q[40\% \text{ NaF} + 42\% \text{ RbI} + 18\% \text{ Na}_2\text{CrO}_4]$ (рис. 3.49). $T-x$ – диаграмма разреза J-Q показала отсутствие в тетраэдре эвтектики, образуются непрерывные ряды твердых растворов. Таким образом, стабильный тетраэдр NaF-Na₂CrO₄-RbI-Rb₂CrO₄ представлен следующими объемами кристаллизации: фторида натрия, йодида рубидия и твердых растворов на основе хроматов натрия и рубидия (Na_xRb_{1-x}CrO₄) (рис. 3.50).

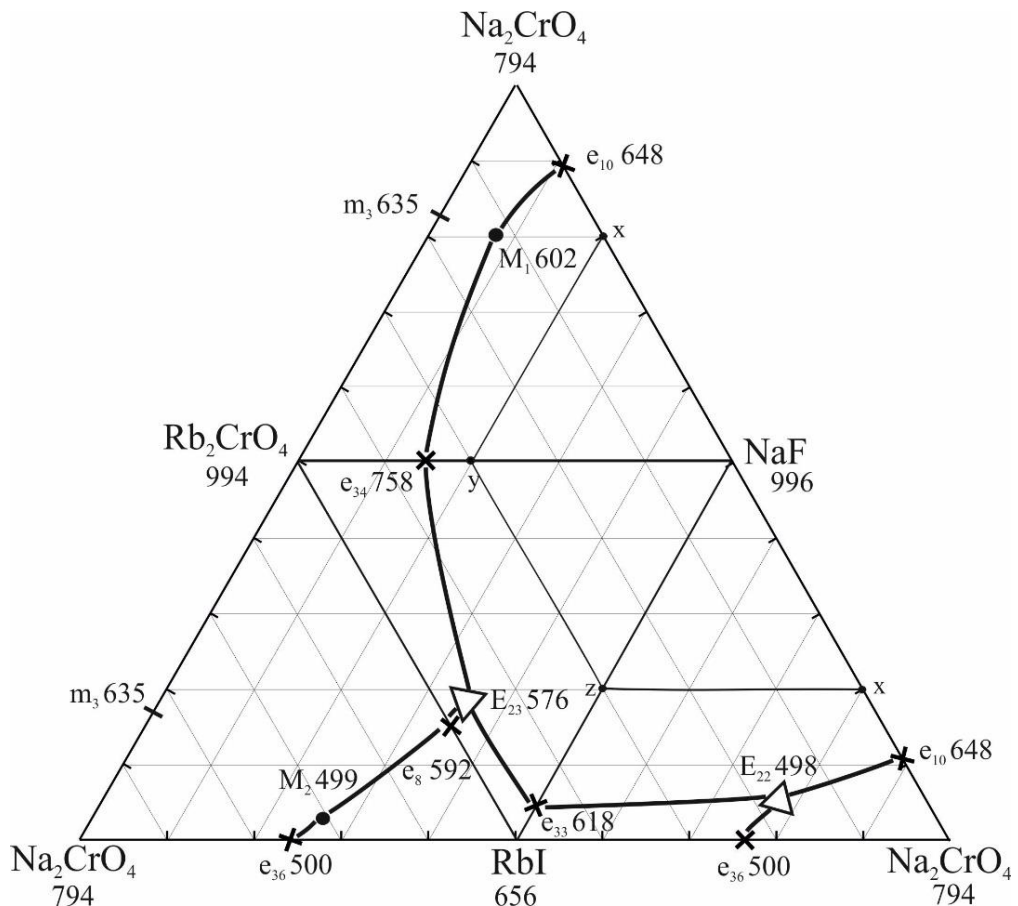


Рисунок 3.47 – Развертка стабильного тетраэдра NaF-Na₂CrO₄-RbI-Rb₂CrO₄

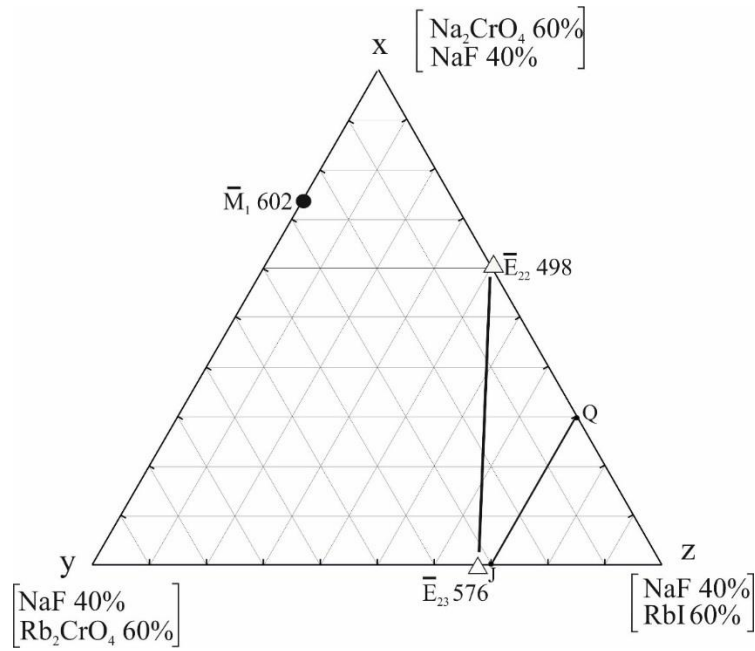


Рисунок 3.48 – Политермическое сечение хуз

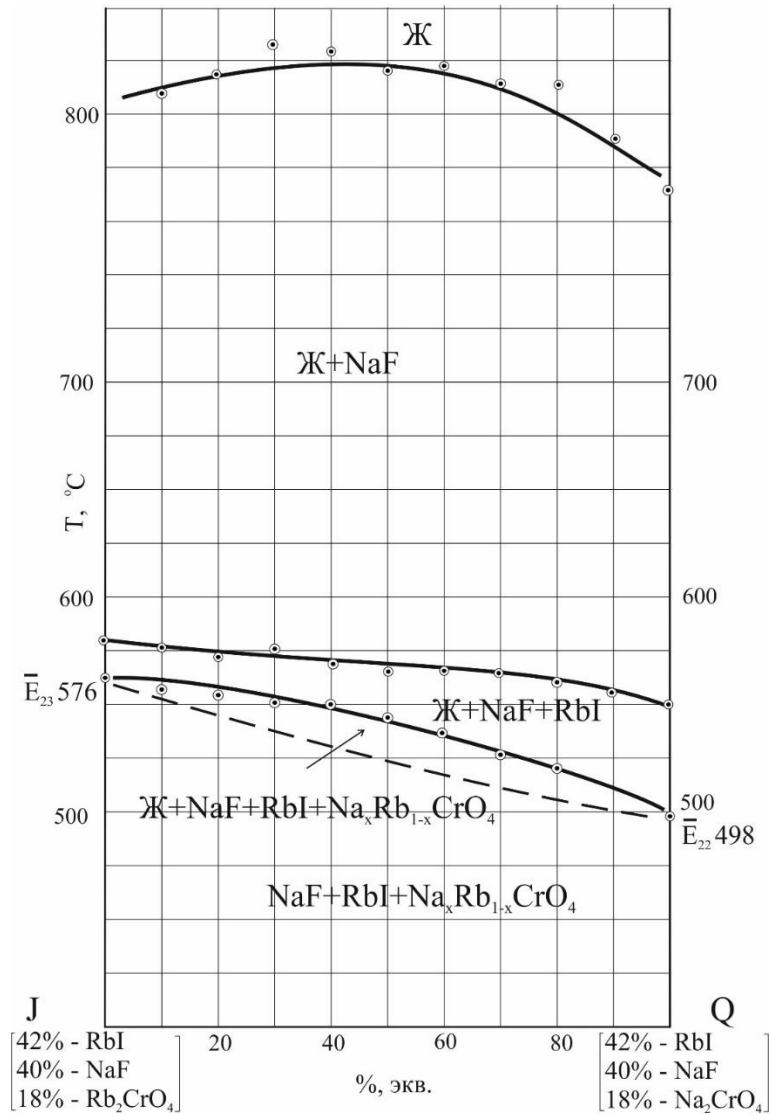


Рисунок 3.49 – T-x – диаграмма разреза J-Q

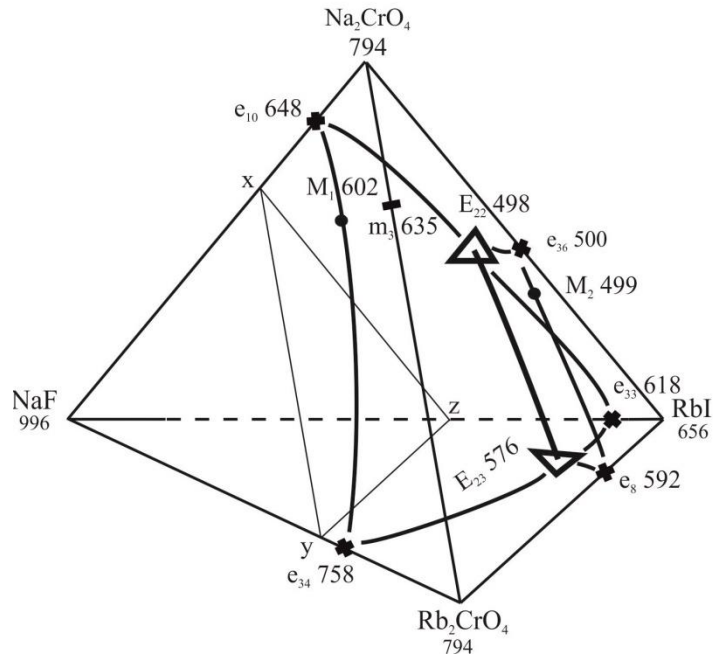


Рисунок 3.50 – Схема расположения объемов кристаллизации тетраэдра NaF-Na₂CrO₄-RbI-Rb₂CrO₄ и сечения хуз

Стабильный тетраэдр NaF-RbI-RbF-Rb₂CrO₄. Экспериментально исследован стабильный тетраэдр NaF-RbI-RbF-Rb₂CrO₄ [142], развертка которого представлена на рис. 3.51.

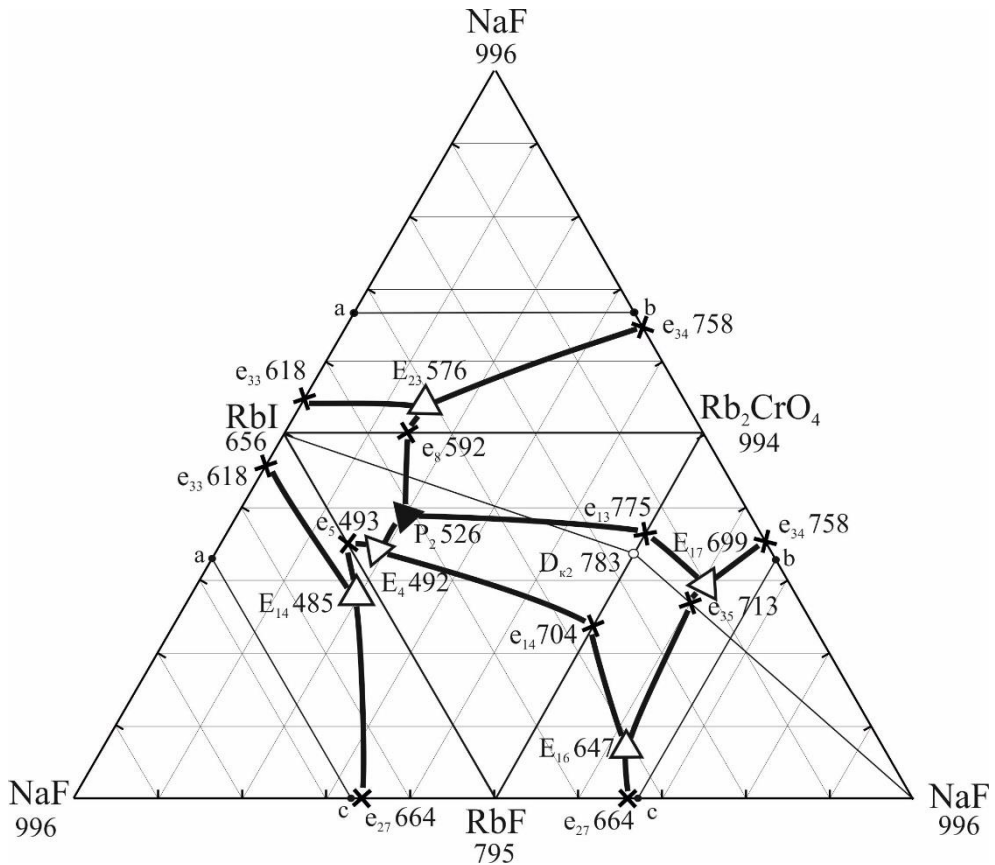


Рисунок 3.51 – Развертка стабильного тетраэдра NaF-RbI-RbF-Rb₂CrO₄

Для изучения выбрано политермическое сечение a[34% NaF + 66% RbI] - b[43% NaF + 66% Rb₂CrO₄] - c[34% NaF + 66% RbF] в поле кристаллизации фторида натрия, представленное на рис.3.52.

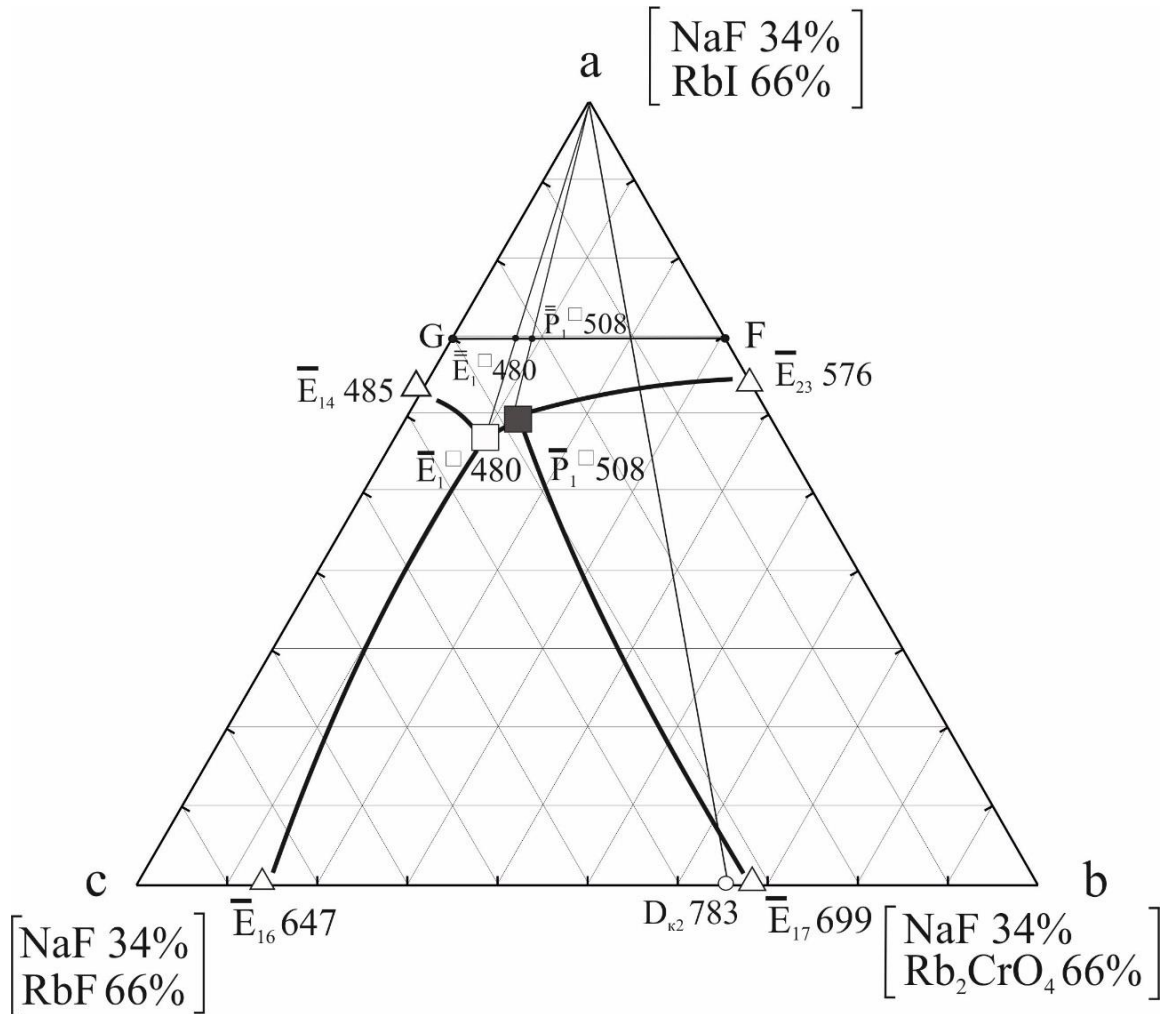


Рисунок 3.52 – Политермическое сечение abc

В сечении хуz экспериментально исследован политермический разрез G[34% NaF + 46.2% RbI + 19.8% RbF] - F[34% NaF + 46.2% RbI + 19.8% Rb₂CrO₄], диаграмма которого приведена на рис. 3.53. T-x – диаграмма разреза G-F выявила наличие в тетраэдре четверных точек эвтектики и перитектики, температура эвтектики составляет 480°C, температура перитектики – 508°C, таким образом, были определены направления на проекции четверных точек эвтектики и перитектики.

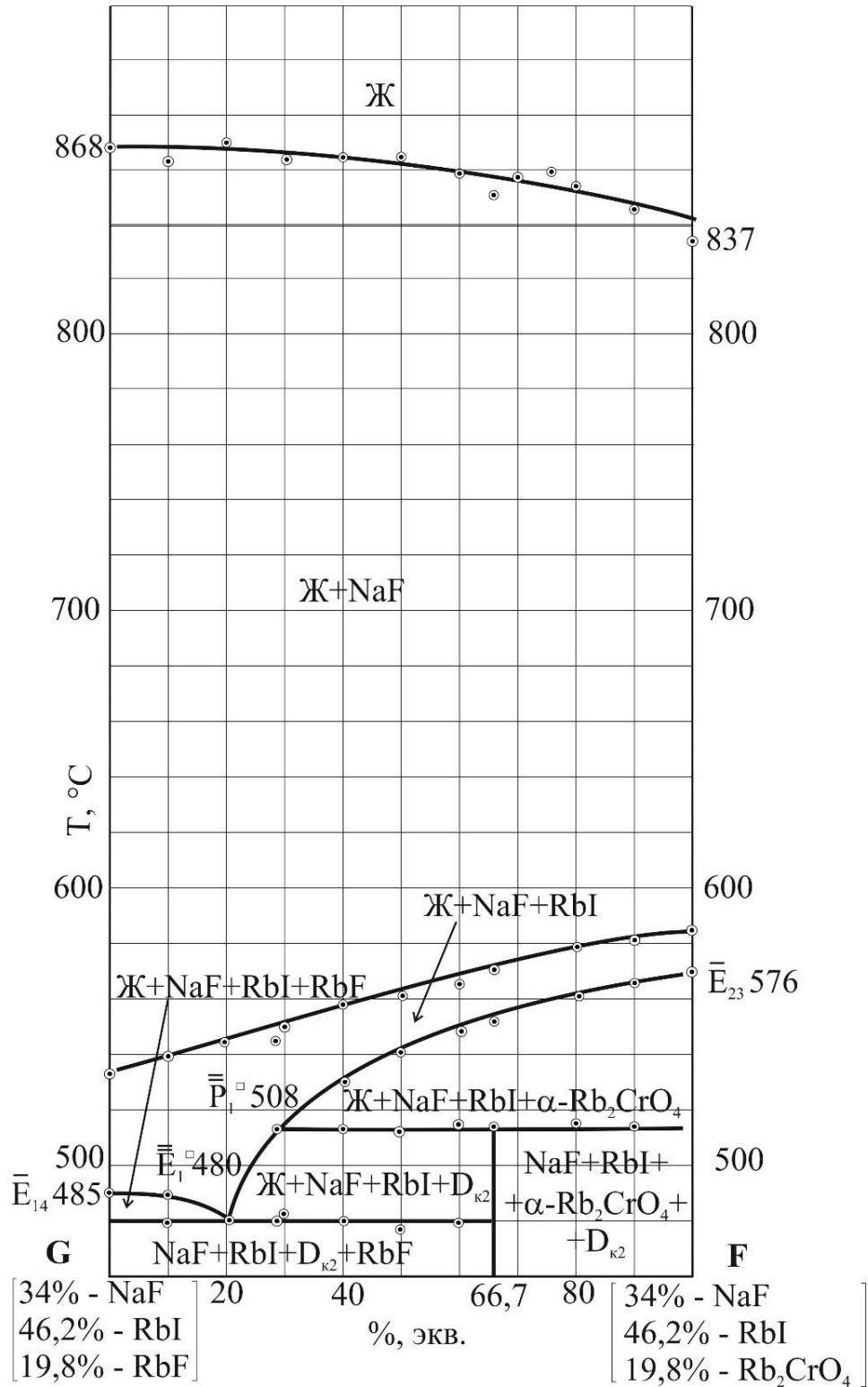


Рисунок 3.53 – T-x – диаграмма разреза G-F

Изучением разрезов, выходящих из вершины a[34% NaF + 66% RbI] сечения abc и проходящего через направление $\bar{P}_1^{\square}508$ и направление $\bar{E}_1^{\square}480$, были найдены проекции на четверные точки перитектики $\bar{P}_1^{\square}508$ и эвтектики $\bar{E}_1^{\square}480$ (рис. 3.54 и рис. 3.55).

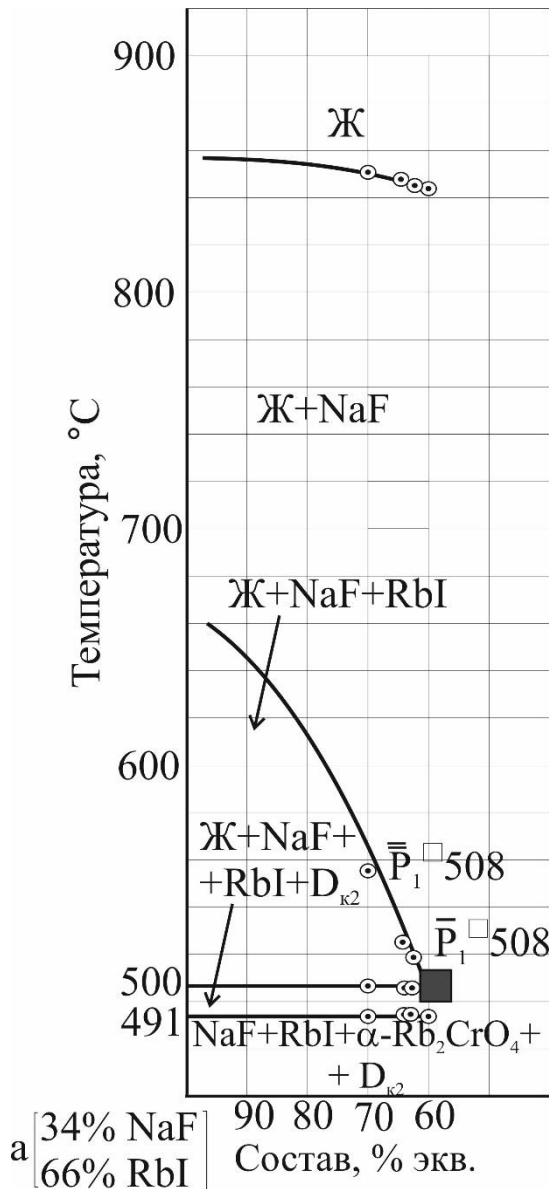


Рисунок 3.54 – $T-x$ – диаграмма разреза $a \rightarrow \bar{P}_1 \square 508 \rightarrow \bar{P}_1 \square 508$

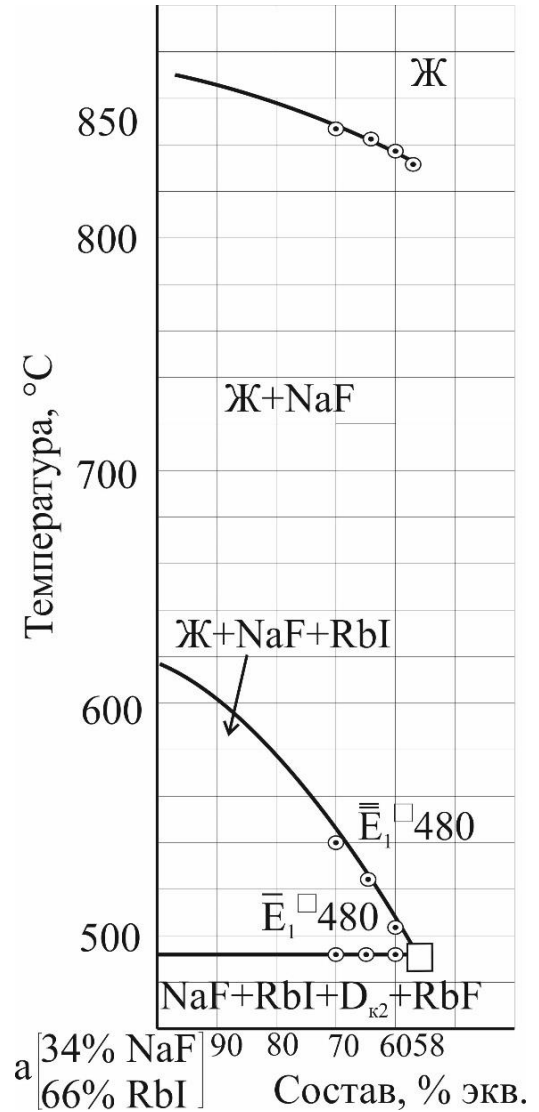


Рисунок 3.55 – $T-x$ – диаграмма разреза $a \rightarrow \bar{E}_1 \square 480 \rightarrow \bar{E}_1 \square 480$

Изучением разреза, выходящего из вершины компонента фторида натрия и проходящего через проекцию перитектики $\bar{P}_1 \square 508$, был найден процентный состав четверной перитектики $P_1 \square 508$ стабильного тетраэдра $\text{NaF-RbI-RbF-Rb}_2\text{CrO}_4$ (рис.3.56): 6% NaF, 56.4% RbI, 10.81% Rb_2CrO_4 , 26.79% RbF. Изучением разреза, выходящего из вершины компонента фторида натрия и проходящего через проекцию эвтектики $\bar{E}_1 \square 480$, был найден процентный состав четверной эвтектики $E_1 \square 480$ стабильного тетраэдра $\text{NaF-RbI-RbF-Rb}_2\text{CrO}_4$ (рис.3.57): 6% NaF, 54.52% RbI, 8.46% Rb_2CrO_4 , 31.02% RbF.

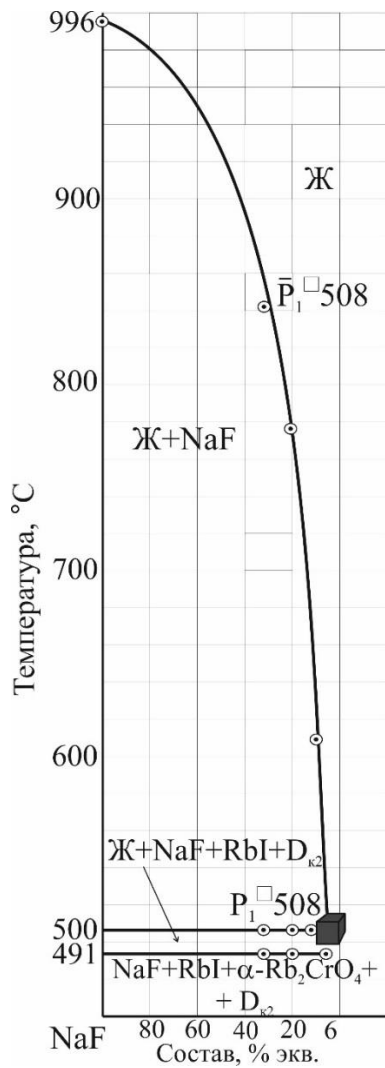


Рисунок 3.56 - $T-x$ – диаграмма разреза $\text{NaF} \rightarrow \bar{P}_1 \square 508 \rightarrow P_1 \square 508$

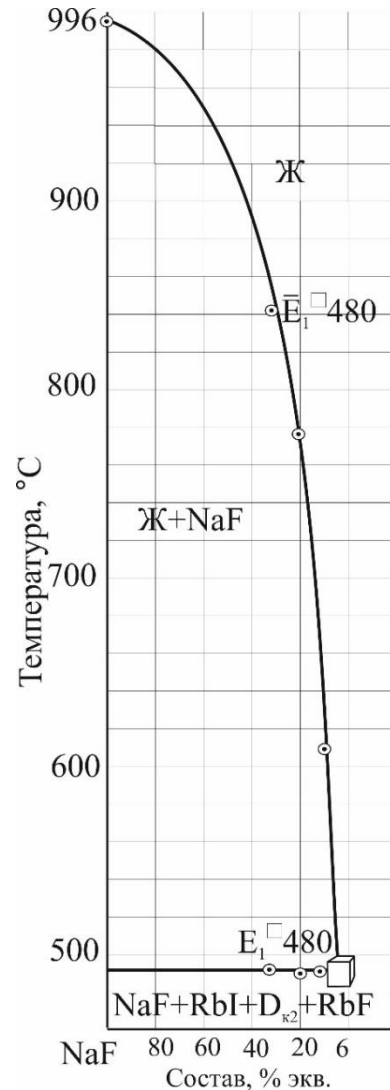


Рисунок 3.57 $T-x$ – диаграмма разреза $\text{NaF} \rightarrow \bar{E}_1 \square 480 \rightarrow E_1 \square 480$

Таким образом, стабильный тетраэдр $\text{NaF-RbI-RbF-Rb}_2\text{CrO}_4$ представлен следующими объемами кристаллизации: компонента фторида натрия, компонента йодида рубидия, компонента фторида рубидия, компонента хромата рубидия и соединения $\text{Rb}_3\text{CrO}_4\text{F}$ (D_{k2}) (рис. 3.58).

Для состава четверной эвтектики, выявленного в процессе исследования в стабильном тетраэдре $\text{NaF-RbF-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ взаимной четырехкомпонентной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ методом количественного ДТА определена удельная энтальпия плавления. В результате расчетов по формуле (3.1) получим:

$$\Delta_m H_E = 85.8 \cdot \frac{27651357.7}{12264171} \cdot \frac{764.15}{768.15} = 192.4 \text{ кДж/кг} = 53.5 \text{ кДж/моль}$$

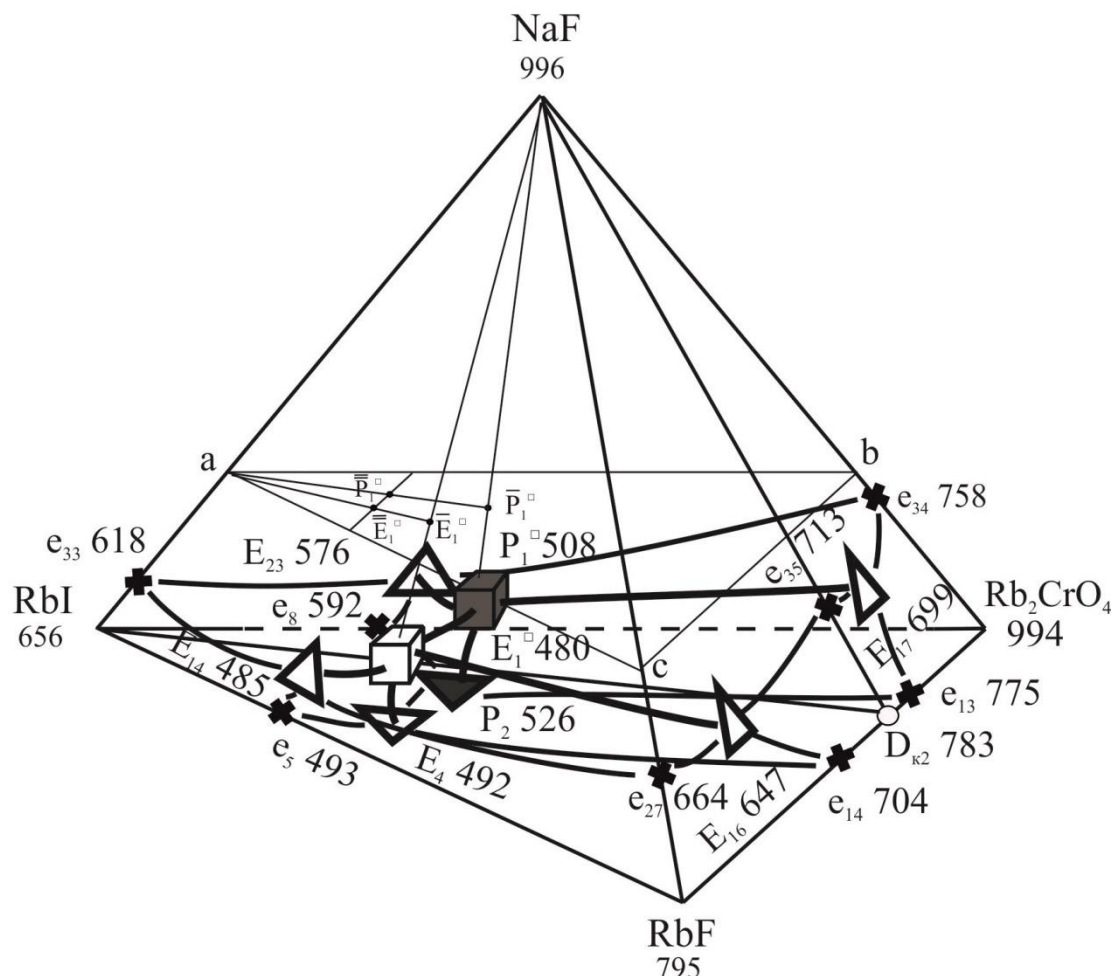


Рисунок 3.58 – Схема расположения объемов кристаллизации тетраэдра NaF-RbI-RbF-Rb₂CrO₄ и сечения abc

Стабильный тетраэдр Na₂CrO₄-NaF-NaI-RbI. Экспериментально исследован стабильный тетраэдр Na₂CrO₄-NaF-NaI-RbI, анализ элементов ограничения стабильного тетраэдра позволил предположить наличие в нем четверной эвтектики (рис. 3.59). В объеме кристаллизации компонента фторида натрия выбрано политермическое сечение $u[25\% \text{ NaF} + 75\% \text{ NaI}] - n[25\% \text{ NaF} + 75\% \text{ Na}_2\text{CrO}_4] - s[25\% \text{ NaF} + 75\% \text{ RbI}]$ (рис. 3.60). $T-x$ – диаграмма разреза $K[25\% \text{ NaF} + 41.25\% \text{ NaI} + 33.75\% \text{ RbI}] - L[25\% \text{ NaF} + 41.25\% \text{ NaI} + 33.75\% \text{ Na}_2\text{CrO}_4]$ представлена на рис. 3.61, определено направление на проекцию четверной эвтектики, температура составляет 439°C.

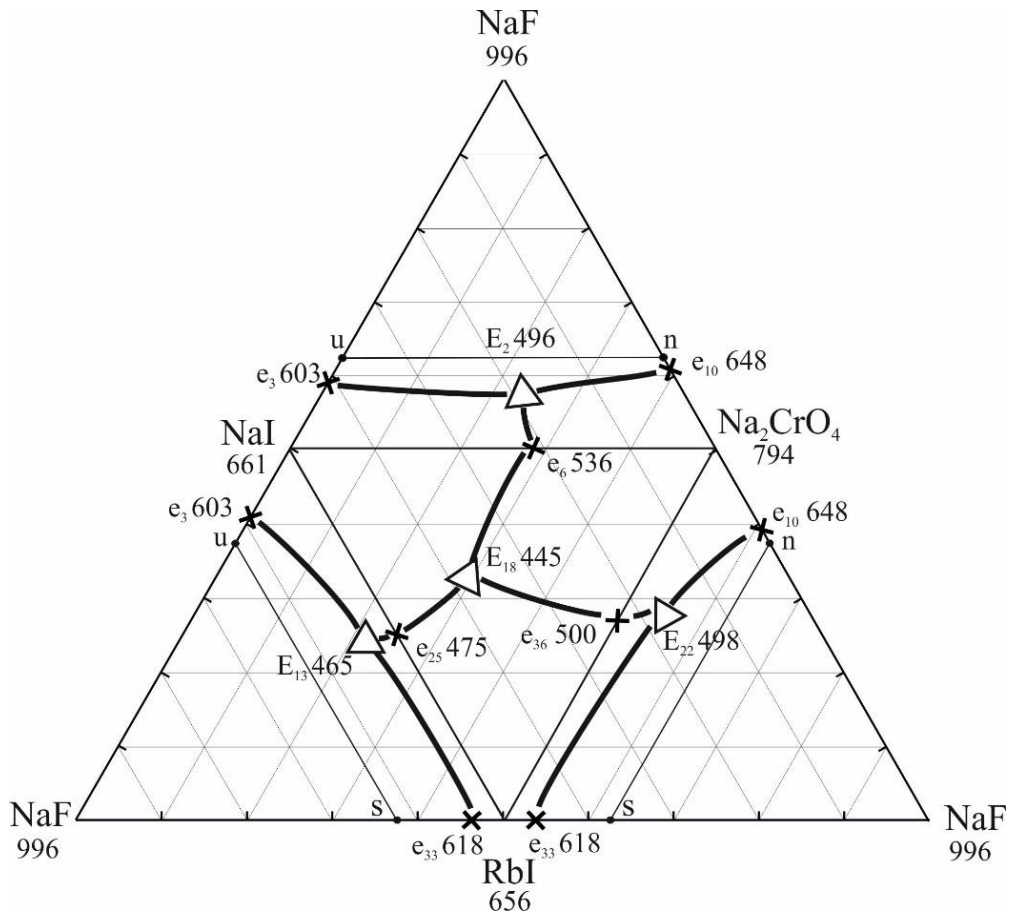


Рисунок 3.59 – Развертка стабильного тетраэдра Na₂CrO₄-NaF-NaI-RbI

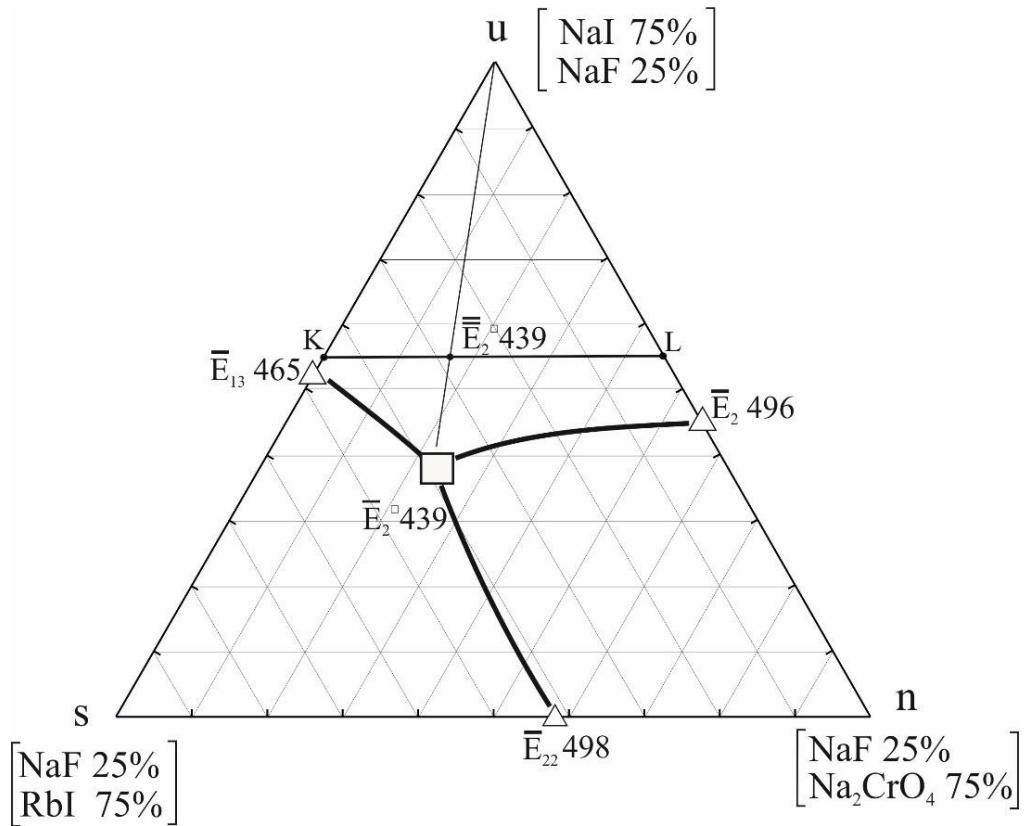
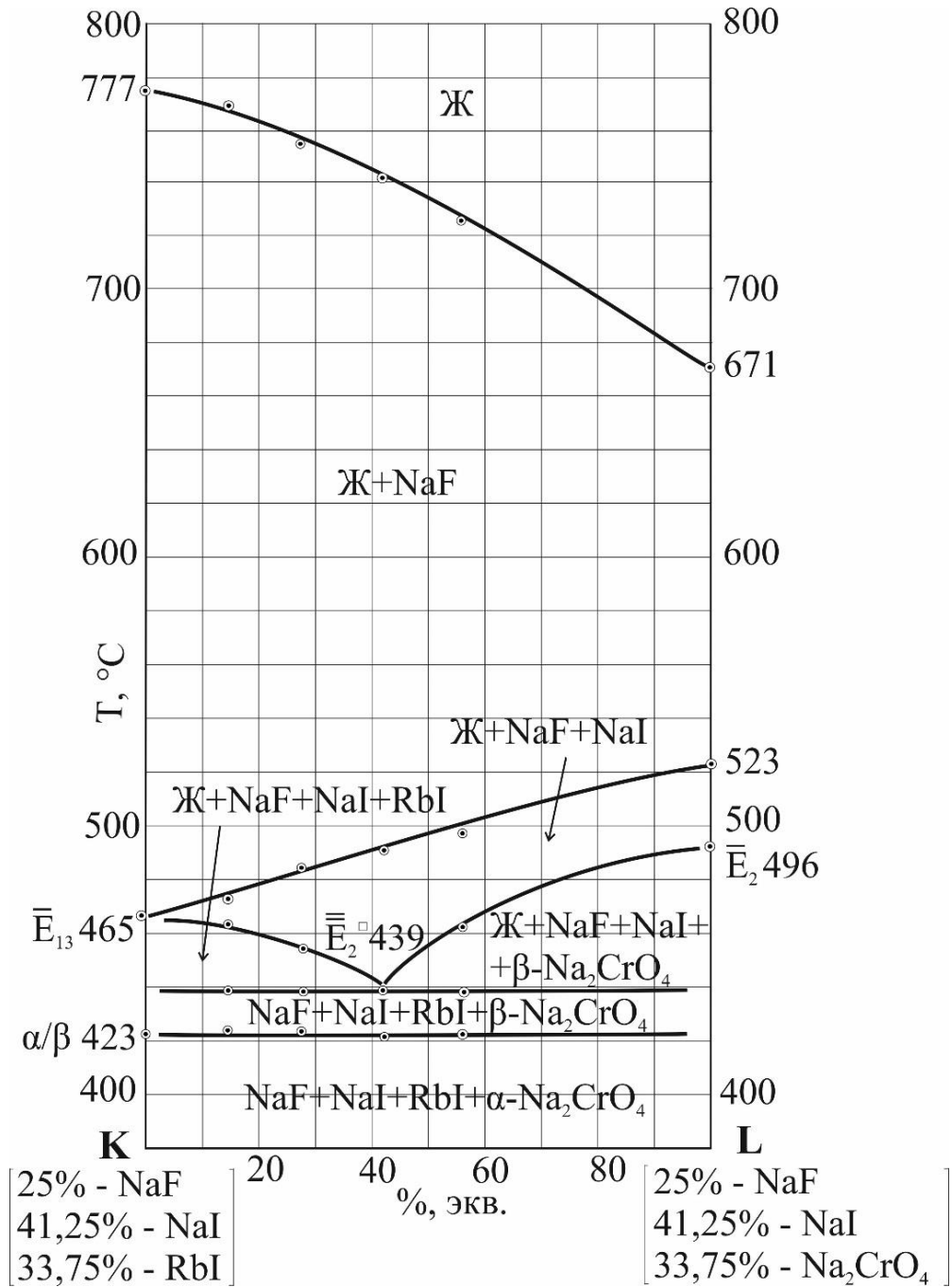


Рисунок 3.60 – Политермическое сечение uns

Рисунок 3.61 – $T-x$ – диаграмма разреза K-L

Изучением разреза, выходящего из вершины $u[25\% \text{ NaF} + 75\% \text{ NaI}]$ и проходящего через направление $\bar{E}_2^{\square}439$ (рис. 3.62), найдена проекция четверной эвтектики $\bar{E}_2^{\square}439$, характеристики которой определены изучением разреза $\text{NaF} \rightarrow \bar{E}_2^{\square}439 \rightarrow E_2^{\square}439$ (рис. 3.63).

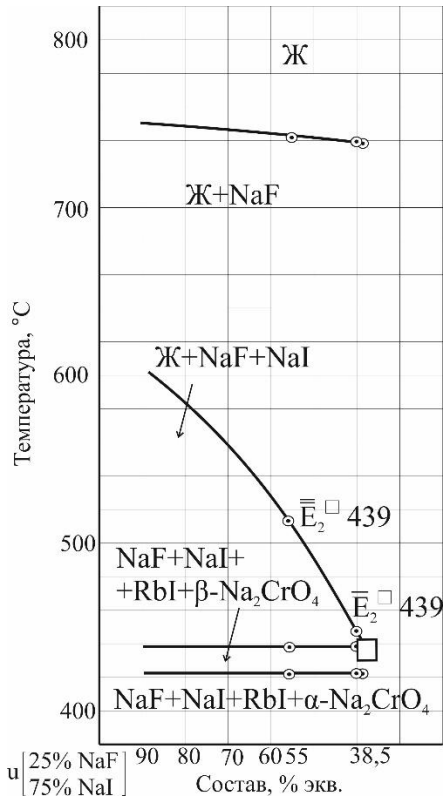


Рисунок 3.62 – $T-x$ – диаграмма разреза $u \rightarrow \bar{E}_2 \square 439 \rightarrow \bar{E} \square 439$

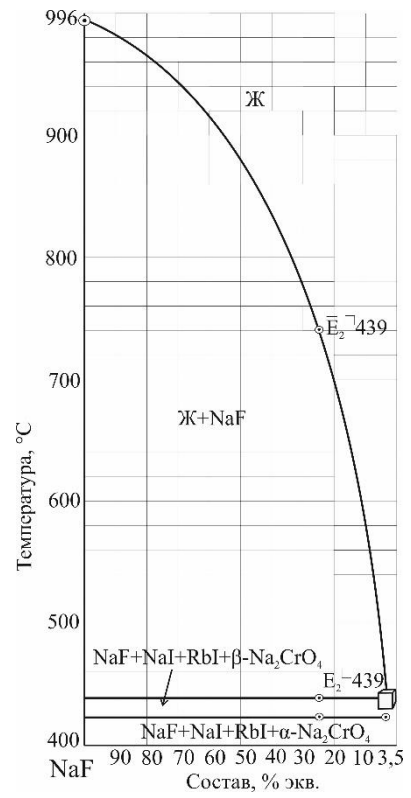


Рисунок 3.63 – $T-x$ – диаграмма разреза $NaF \rightarrow \bar{E} \square 439 \rightarrow E \square 439$

Стабильный тетраэдр Na_2CrO_4 - NaF - NaI - RbI представлен объемами кристаллизации компонентов NaF , NaI , RbI и Na_2CrO_4 (рис. 3.64).

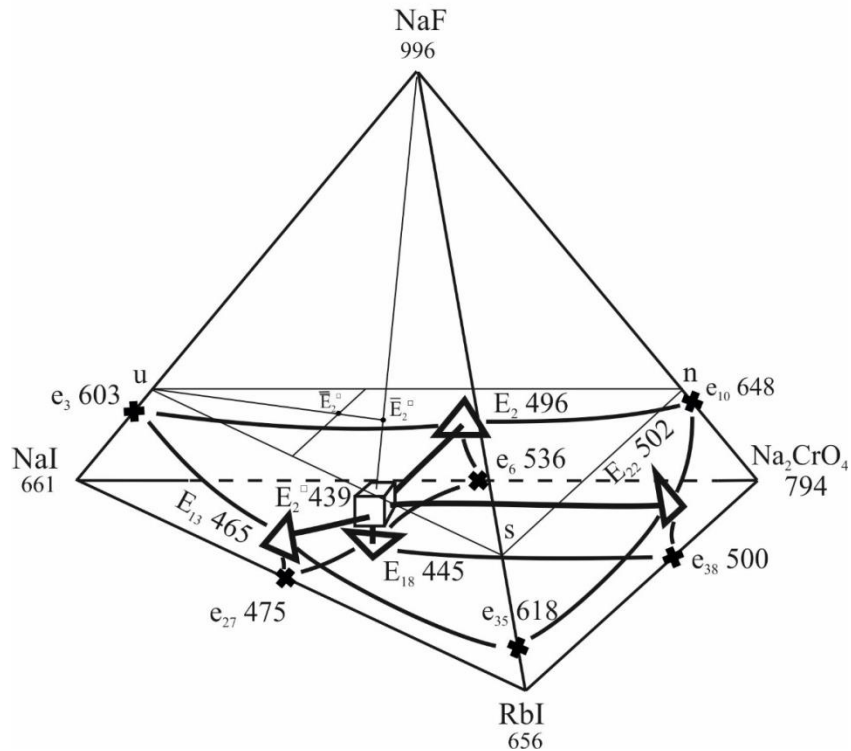


Рисунок 3.64 – Схема расположения объемов кристаллизации тетраэдра Na_2CrO_4 - NaF - NaI - RbI и сечения uns

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе проведено теоретическое и экспериментальное исследование пяти трехкомпонентных, одной трехкомпонентной взаимной, двух четырехкомпонентных и трех четырехкомпонентных взаимных систем из фторидов, бромидов, йодидов, хроматов и вольфраматов лития, натрия, калия и рубидия.

Для трехкомпонентных систем в теоретической части (п. 2.1) был сделан прогноз ликвидусов. Полученные экспериментальные данные подтвердили верность геометрического моделирования фазового комплекса трехкомпонентных систем, представленного на рис. 2.1 – 2.5. Также данные эксперимента позволяют дополнить ряды некоторых трехкомпонентных систем и провести анализ трансформации ликвидусов.

Рассмотрим ряд трехкомпонентных систем $\text{KHal-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$, где Hal – F, Cl, I (рис. 4.1).

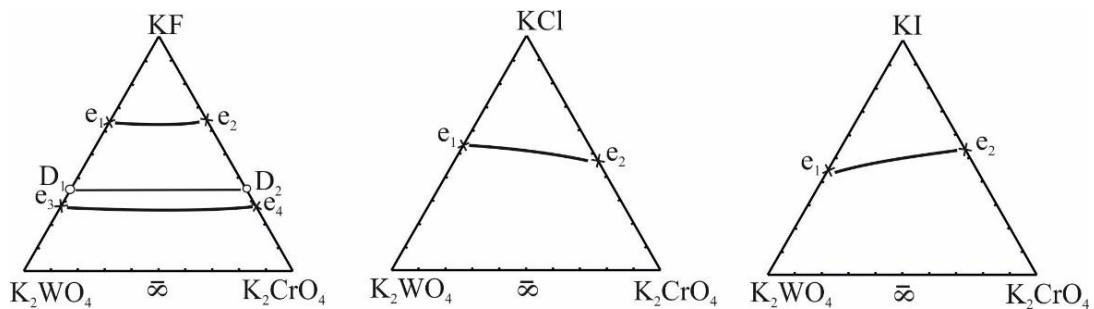


Рисунок 4.1 – Ряд трехкомпонентных систем $\text{KHal-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ (Hal – F, Cl, I)

Системы $\text{KF-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ и $\text{KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ изучены в рамках данной работы, система $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ исследована авторами [133]. На образование фазового комплекса систем определяющее влияние оказывает наличие НРТР в двойной системе $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$, вследствие чего во всех трех системах также наблюдается образование непрерывных рядов твердых растворов. Фазовый комплекс систем $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ и $\text{KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ состоит из двух полей кристаллизации – компонента KHal (Hal – Cl, I) и твердых растворов $\text{K}_2\text{Cr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$. В системе $\text{KF-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ из-за образования в двойных системах $\text{KF-K}_2\text{CrO}_4$ и $\text{KF-K}_2\text{WO}_4$ соединений конгруэнтного типа плавления отмечено три поля кристаллизации – твердых растворов $\text{K}_3\text{FCr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$, KF и $\text{K}_2\text{Cr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$.

Рассмотрим следующий ряд трехкомпонентных систем $\text{NaHal-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, где Hal – F, Cl, I (рис. 4.2). Системы $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ изучены в данной работе, система $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ исследована авторами [133]. В связи с устойчивостью твердых растворов $\text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$, образующихся в двойной системе $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, бинарные соединения систем $\text{NaHal-Na}_2\text{WO}_4$ (Hal – F, Cl) кристаллизуются в тройных системах в ограниченной области. Другими словами, в системах $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ образуются тройные точки выклинивания R. Однако в системе $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ бинарное соединение в системе $\text{NaI-Na}_2\text{WO}_4$ отсутствует. Поэтому, фазовый комплекс систем $\text{NaHal-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (Hal – F, Cl, I) представлен полем кристаллизации компонента NaHal (Hal – F, Cl, I), твердых растворов $\text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$ и полем кристаллизации соединения (в случае систем $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$).

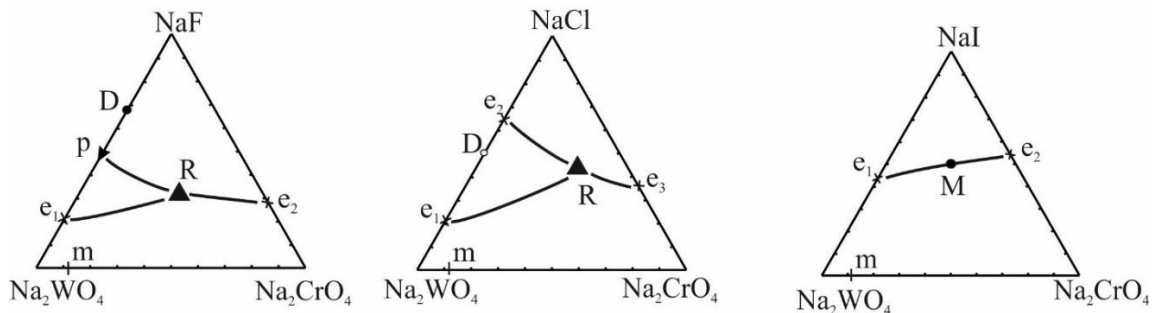


Рисунок 4.2 – Ряд трехкомпонентных систем $\text{NaHal-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (Hal – F, Cl, I)

Следующий ряд рассматриваемых систем - $\text{MF-MBr-M}_2\text{CrO}_4$ (M – Li, Na, K, Rb) (рис.4.3). Системы $\text{MF-MBr-M}_2\text{CrO}_4$ (M – Li, Na, K) исследованы ранее [108, 143-144], система $\text{RbF-RbBr-Rb}_2\text{CrO}_4$ изучена автором в данной работе. Трансформация ликвидусов в данном ряду такова, что системы $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4$ и $\text{NaF-NaBr-Na}_2\text{CrO}_4$ эвтектического типа переходят к системам $\text{KF-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ и $\text{RbF-RbBr-Rb}_2\text{CrO}_4$ с наличием соединения конгруэнтного типа плавления на бинарной стороне $\text{MF-M}_2\text{CrO}_4$ (M – K, Rb), в результате чего в тройных системах кроме эвтектик образуются перитектики. Соответственно, если в эвтектических системах $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4$ и $\text{NaF-NaBr-Na}_2\text{CrO}_4$ фазовый комплекс представлен тремя полями кристаллизации индивидуальных компонентов, то в системах KF-KBr-

K_2CrO_4 и $RbF \cdot RbBr \cdot Rb_2CrO_4$ появляется четвертое поле – поле кристаллизации соединений $KF \cdot K_2CrO_4$ и $RbF \cdot Rb_2CrO_4$ соответственно.

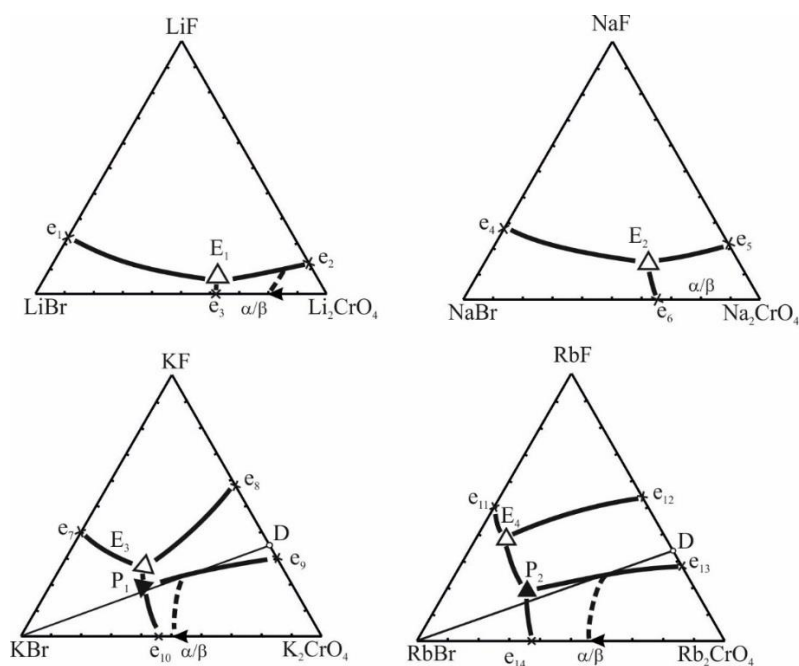


Рисунок 4.3 – Ряд трехкомпонентных систем $MF \cdot MBr \cdot M_2CrO_4$ ($M - Li, Na, K, Rb$)

Таким образом, анализ трансформации ликвидуса является необходимой частью теоретического изучения системы, так как подобная оценка характера изменения ликвидусов в ряду однотипных систем позволяет прогнозировать характер ликвидуса неизученной системы, входящей в рассматриваемый ряд, что упрощает и ускоряет дальнейшее экспериментальное исследование данной системы. Полученные в работе экспериментальные данные по трехкомпонентным системам позволили дополнить рассмотренные выше ряды систем; выявленные закономерности изменения ликвидусов в этих рядах представляют значимость для прогнозирования фазовых равновесий неизученных систем данных рядов.

Еще один ряд систем – это ряд трехкомпонентных взаимных систем $Li^+, Rb^+ || Hal^-, CrO_4^{2-}$, где ($Hal^- - F^-, Cl^-, Br^-, I^-$). Системы $Li^+, Rb^+ || F^-, CrO_4^{2-}$ и $Li^+, Rb^+ || I^-, CrO_4^{2-}$ исследованы автором [114, 145-146], система $Li^+, Rb^+ || Cl^-, CrO_4^{2-}$ исследована в работе [136], система $Li^+, Rb^+ || Br^-, CrO_4^{2-}$ была изучена в рамках этой работы. Как видно из рис. 4.4, топология системы $Li^+, Rb^+ || F^-, CrO_4^{2-}$ имеет некоторые отличия от остальных систем рассматриваемого ряда.

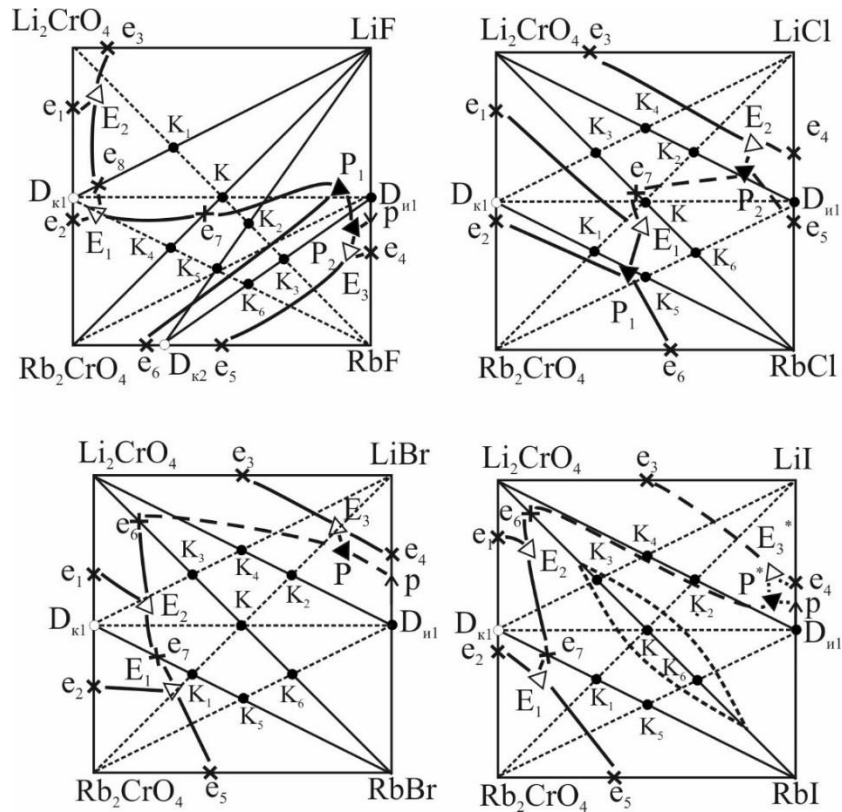


Рисунок 4.4 – Ряд трехкомпонентных взаимных систем $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ($\text{Hal}^- - \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$)

Наличие в системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ трех двойных соединений конгруэнтного $\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Rb}_2\text{CrO}_4$, $\text{RbF} \cdot \text{Rb}_2\text{CrO}_4$ и инконгруэнтного $\text{LiF} \cdot \text{RbF}$ типа плавления разбивает квадрат составов на пять вторичных треугольников, соединяющихся между собой четырьмя стабильными секущими. Древо фаз представлено на рис. 4.5.

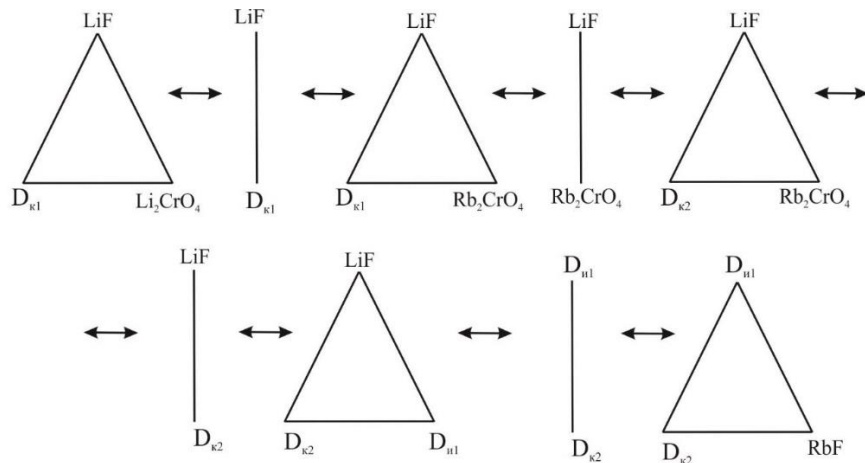


Рисунок 4.5 – Древо фаз системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ($D_{\text{K1}} - \text{LiRbCrO}_4, D_{\text{N1}} - \text{Rb}_3\text{FCrO}_4$)

В остальных системах $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ($\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) разбиение квадратов составов на симплексы противоположно системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. В них

только два двойных соединения $\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Rb}_2\text{CrO}_4$ и $\text{LiHal} \cdot \text{RbHal}$. Стабильная диагональ $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-RbHal}$ и стабильные секущие $\text{D}_{\text{к1}}\text{-RbHal}$ и $\text{D}_{\text{н1}}\text{-Li}_2\text{CrO}_4$ разбивают квадраты составов только на четыре вторичных треугольника (рис. 4.6).

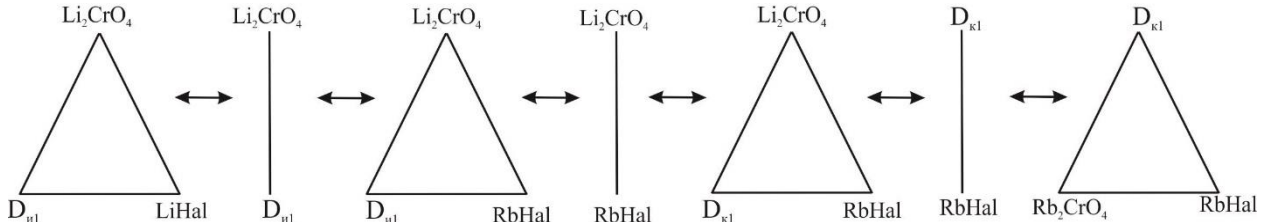
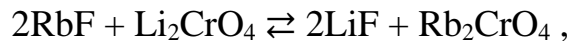


Рисунок 4.6 – Древо фаз систем $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ($\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$)

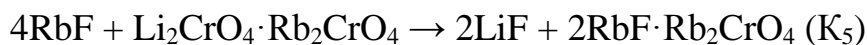
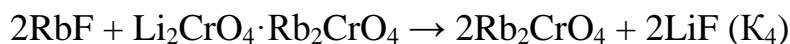
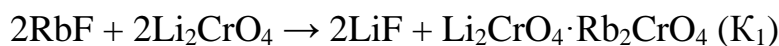
Поэтому в системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ отмечено образование в ликвидусе пяти тройных точек невариантных равновесий. В системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ отмечено образование области расслоения (пунктир, рис. 4.4).

Проведем нестабильные секущие в тройной взаимной системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и системах $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ($\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) (рис. 4.4) на примере системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ (рис. 2.7) и обозначим точки пересечения нестабильных секущих со стабильными, $\text{K}_1 \dots \text{K}_6$.

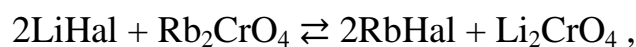
Кроме основной реакции обмена в системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ в точке полной конверсии K



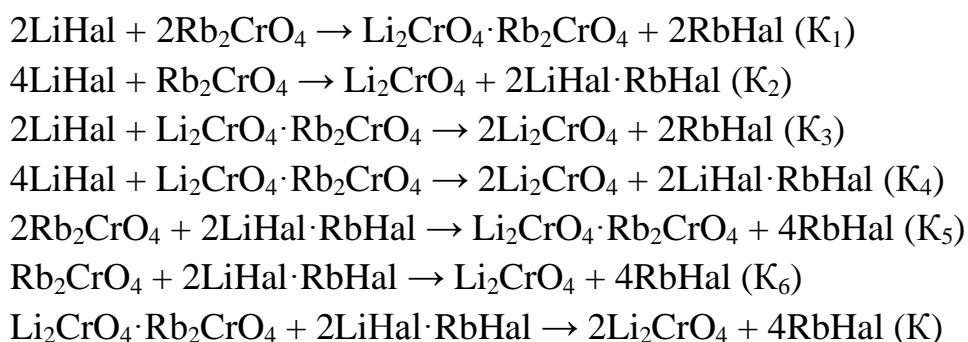
возможны следующие взаимодействия для смесей в точках $\text{K}_1 \dots \text{K}_6$:



В системах $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ($\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) основные реакции в смеси отвечающей точке конверсии K



т.е. наблюдается смена стабильной диагонали по сравнению с системой $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Для остальных пересечений нестабильных и стабильных секущих возможны взаимодействия:



Таким образом, изменение вариантов разбиения на симплексы системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и систем $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ($\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) приводит не только к изменению топологии и трансформации ликвидуса, но и к различному описанию химического взаимодействия.

В таблице приведен анализ кристаллизующихся фаз при взаимодействии смесей солей нестабильной диагонали и нестабильных секущих системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$.

Таблица 4.1 – Анализ кристаллизующихся фаз из смесей нестабильных веществ системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Исходная смесь (область составов на нестабильной се- кущей)	Кристаллизующиеся фазы
(LiBr, K ₁)	α -Li ₂ CrO ₄ , LiBr, LiRbBr ₂
Rb ₂ CrO ₄ + 3LiBr (1:3) (точка K ₁)	α -Li ₂ CrO ₄ , LiRbBr ₂
(K ₁ , K)	α -Li ₂ CrO ₄ , LiRbBr ₂ , RbBr
Rb ₂ CrO ₄ + 2LiBr (1:2) (точка K) LiRbCrO ₄ + LiRbBr ₂ (1:1)	α -Li ₂ CrO ₄ , RbBr
(K, K ₂)	α -Li ₂ CrO ₄ , RbBr, LiRbBr ₂
Rb ₂ CrO ₄ + LiBr (1:1) (точка K ₂)	LiRbCrO ₄ , Rb ₂ CrO ₄
(K ₂ , Rb ₂ CrO ₄)	LiRbCrO ₄ , Rb ₂ CrO ₄ , RbBr
(LiBr, K ₃)	α -Li ₂ CrO ₄ , LiRbBr ₂ , LiBr
LiBr + LiRbCrO ₄ (1:1) (точка K ₃)	α -Li ₂ CrO ₄ , LiRbBr ₂
(K ₃ , K ₁)	α -Li ₂ CrO ₄ , RbBr, LiRbBr ₂
LiBr + LiRbCrO ₄ (1:1) (точка K ₄)	α -Li ₂ CrO ₄ , RbBr
(K ₄ , D ₁)	α -Li ₂ CrO ₄ , RbBr, LiRbCrO ₄
(D ₂ , K ₅)	α -Li ₂ CrO ₄ , LiRbBr ₂ , RbBr
Rb ₂ CrO ₄ + 2LiRbBr ₂ (1:2) (точка K ₅)	α -Li ₂ CrO ₄ , RbBr
(K ₅ , K ₆)	α -Li ₂ CrO ₄ , RbBr, LiRbCrO ₄
Rb ₂ CrO ₄ + LiRbBr ₂ (1:1) (точка K ₆)	RbBr, LiRbCrO ₄
(K ₆ , Rb ₂ CrO ₄)	LiRbCrO ₄ , RbBr, Rb ₂ CrO ₄

Как видно из таблицы, в точке полной конверсии К могут протекать две возможные реакции обмена из исходных солей Rb_2CrO_4 и LiBr (1:2), а также соединений LiRbCrO_4 и LiRbBr_2 (1:1). При этом получают $\text{Li}_2\text{CrO}_4 + \text{RbBr}$, лежащие на стабильной диагонали $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-RbBr}$.

В таблице 4.2 приведен анализ кристаллизующихся фаз, получаемых из смесей методом ионного баланса. Как показывают данные таблицы, если исходные смеси содержат от 3 до 6 солей, метод ионного баланса позволяет определить симплекс, в котором находятся сплавы после расплавления и кристаллизации.

Таблица 4.2 – Исходные составы и кристаллизующиеся фазы, полученные из уравнений ионного баланса в системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Вариант	Исходная смесь	Кристаллизующиеся фазы
1.	$3\text{RbBr} + 2\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 4\text{Rb}_2\text{CrO}_4$	$\text{LiRbCrO}_4, \text{RbBr}, \text{Rb}_2\text{CrO}_4$
2.	$\text{Rb}_2\text{CrO}_4 + 3\text{LiBr} + 2\text{LiRbBr}_2$	$\alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4, \text{RbBr}, \text{LiRbBr}_2$
3.	$\text{LiRbCrO}_4 + 2\text{LiRbBr}_2 + 3\text{LiBr}$	$\alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4, \text{LiRbBr}_2, \text{LiBr},$
4.	$\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 2\text{RbBr} + 3\text{LiBr} + 2\text{Rb}_2\text{CrO}_4$	$\alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4, \text{RbBr},$ LiRbCrO_4
5.	$2\text{LiBr} + 3\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 4\text{RbBr} + 2\text{LiRbCrO}_4$	$\alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4, \text{RbBr}$
6.	$2\text{LiBr} + 3\text{Rb}_2\text{CrO}_4 + \text{LiRbCrO}_4 + 2\text{LiRbBr}_2$	$\alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4, \text{RbBr},$ LiRbCrO_4
7.	$\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 2\text{LiBr} + 3\text{LiRbBr}_2 + 4\text{RbBr} + 2\text{Rb}_2\text{CrO}_4$	$\alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4, \text{LiRbBr}_2, \text{RbBr}$
8.	$\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 3\text{LiBr} + 2\text{RbBr} + 3\text{Rb}_2\text{CrO}_4 +$ 2LiRbCrO_4	$\alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4, \text{LiRbCrO}_4,$ RbBr
9.	$2\text{LiBr} + 3\text{Rb}_2\text{CrO}_4 + 2\text{LiRbCrO}_4 + 3\text{LiRbBr}_2 +$ Li_2CrO_4	$\alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4, \text{LiRbCrO}_4,$ RbBr
10.	$2\text{LiBr} + 3\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 4\text{RbBr} + 2\text{LiRbBr}_2 +$ $3\text{LiRbCrO}_4 + \text{Rb}_2\text{CrO}_4$	$\alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4, \text{LiRbCrO}_4,$ RbBr

В работе впервые изучены две четырехкомпонентные системы: $\text{KF-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ и $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$. В обеих системах экспериментально подтверждена кристаллизация НРТР, в системе $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ предполагается наличие четверной точки выклинивания. Рисунок 4.7 показывает, что в системе $\text{KF-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ наибольший объем кристаллизации принадлежит твердым растворам на основе компонентов хромата и вольфрамата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$), а наименьший – компоненту KI.

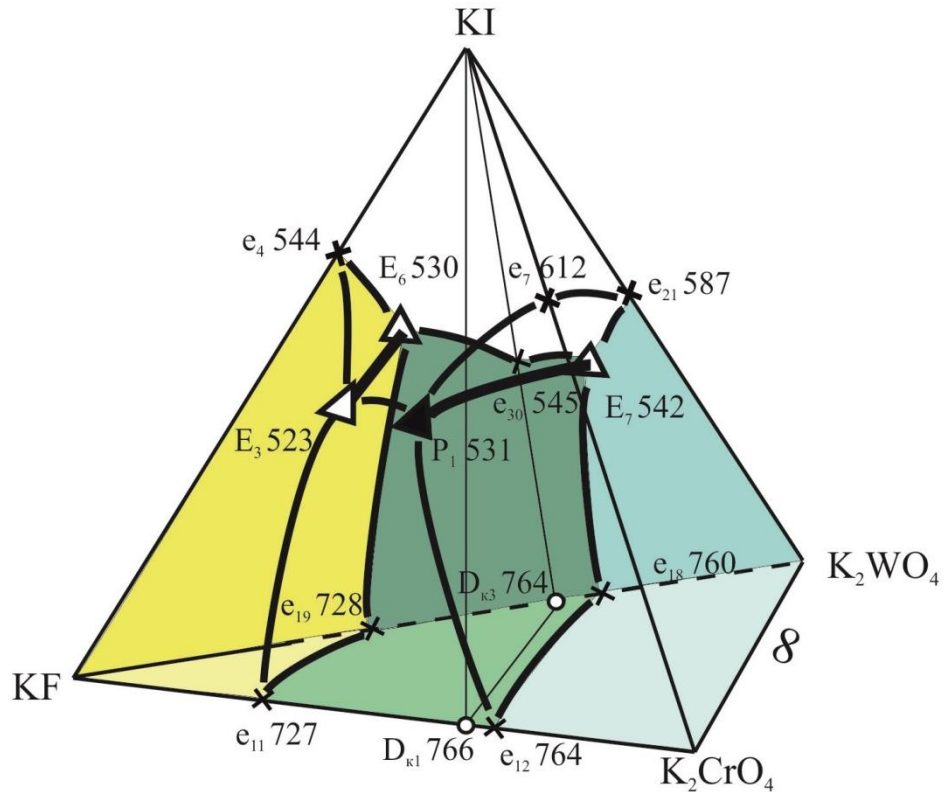


Рисунок 4.7 – Схема расположения объемов кристаллизации четырехкомпонентной системы $\text{KF-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$

Таким образом, тетраэдр четырехкомпонентной системы $\text{KF-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ представлен:

– четырьмя объемами кристаллизации:

1. $\text{KI}e_4E_6e_{30}E_7e_{21}e_7P_1E_3$ – объем кристаллизации KI , тривариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KI}$;

2. $\text{KFe}_4E_6e_{19}e_{11}E_3$ – кристаллизация KF , тривариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KF}$;

3. $e_{11}E_3E_6e_{30}E_7e_{18}e_{12}P_1$ – кристаллизация твердых растворов соединений $\text{K}_3\text{FCr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$;

4. $e_{18}E_7e_{21}\text{K}_2\text{WO}_4\text{K}_2\text{CrO}_4e_7P_1e_{12}$ – кристаллизация твердых растворов соединений $\text{K}_2\text{Cr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$;

– пятью поверхностями кристаллизации дивариантных равновесий:

1. $e_{11}e_{19}E_6E_3$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KF} + \text{K}_3\text{FCr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$;

2. $e_{18}E_7P_1e_{12}$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Cr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4 + \text{K}_3\text{FCr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$;

3. $e_{21}E_7P_1e_7$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$

4. $E_3E_6e_{30}E_7P_1$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KI} + \text{K}_3\text{FCr}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$;

5. $e_4E_6E_3$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons KI + KF$;

– двумя кривыми моновариантных трехфазных равновесий:

1. E_7P_1 – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons KI + K_2Cr_xW_{(1-x)}O_4 + K_3FCr_xW_{(1-x)}O_4$;

2. E_6E_3 – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons KI + K_3FCr_xW_{(1-x)}O_4 + KF$.

Рисунок 4.8 отражает соотношение объемов кристаллизации в четырехкомпонентной системе $NaF-NaI-Na_2CrO_4-Na_2WO_4$. Так, наибольший объем принадлежит компоненту NaF , наименьший – бинарному соединению $NaF \cdot Na_2WO_4$.

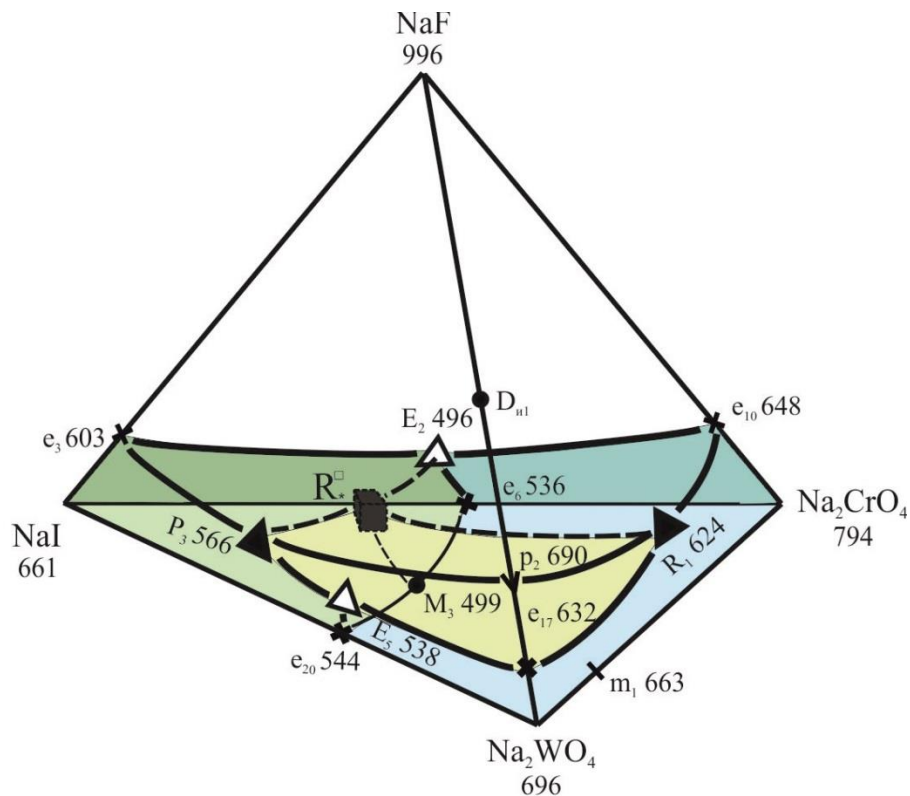


Рисунок 4.8 – Схема расположения объемов кристаллизации четырехкомпонентной системы $NaF-NaI-Na_2CrO_4-Na_2WO_4$

Таким образом, тетраэдр четырехкомпонентной системы $NaF-NaI-Na_2CrO_4-Na_2WO_4$ представлен:

– четырьмя объемами кристаллизации:

1. $NaIe_3P_3E_5e_{20}M_3e_6E_2R_*^\square$ – объем кристаллизации NaI , тривариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons NaI$;

2. $NaFe_3P_3p_2R_1e_{10}E_2R_*^\square$ – объем кристаллизации NaF , тривариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons NaF$;

3. $p_2P_3R_*^\square R_1e_{17}E_5$ – объем кристаллизации бинарного соединения Na_3FWO_4 ;

4. $e_6M_3e_{20}Na_2WO_4Na_2CrO_4e_{10}E_2R_*^{\square}R_1e_{17}E_5$ - объем кристаллизации твердых растворов соединений $Na_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$;

– шестью поверхностями кристаллизации дивариантных равновесий:

1. $e_6E_2R_*^{\square}M_3e_{20}E_5$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons NaI + Na_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$;

2. $E_3P_3R_*^{\square}M_3$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons NaI + Na_3FWO_4$;

3. $P_3R_*^{\square}R_1P_2$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons NaF + Na_3FWO_4$;

4. $E_2e_{10}R_1R_*^{\square}$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons NaF + Na_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$;

5. $e_3E_2R_*^{\square}P_3$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons NaF + NaI$;

6. $P_3E_5e_{17}R_1R_*^{\square}M_3$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons Na_3FWO_4 + Na_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$.

– четырьмя кривыми моновариантных трехфазных равновесий:

1. $P_3R_*^{\square}$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons NaF + NaI + Na_3FWO_4$;

2. $R_*^{\square}E_2$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons NaI + NaF + Na_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$;

3. $R_*^{\square}R_1$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons NaF + Na_3FWO_4 + Na_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$;

4. $R_*^{\square}M_3$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons NaI + Na_3FWO_4 + Na_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$.

– одной точкой нонвариантного состояния:

1. R_*^{\square} – фазовое равновесие $Ж + Na_3FWO_4 \rightleftharpoons NaF + NaI + Na_2Cr_xW_{(1-x)}O_4$

Впервые исследована четырехкомпонентная взаимная система $Na^+, K^+ || I^-, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$. Разбиение и анализ элементов ограничения выявили два возможных варианта дифференциации системы: первый вариант предполагал разбиение данной системы двумя стабильными треугольниками на три симплекса (рис. 2.9 и 2.10); второй вариант принимает во внимание литературные данные, в которых не учитывается соединение $NaKWO_4$, кроме того, с учетом образования в системе $Na^+, K^+ || CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ непрерывных рядов твердых растворов, предполагалось выклинивание соединения $NaKWO_4$ и как следствие отсутствие стабильных диагоналей (рис. 2.11). Таким образом, второй вариант разбиения предполагает отсутствие четверных точек нонвариантного равновесия, система представляется одним симплексом. Экспериментальные исследования подтвердили второй вариант разбиения четырехкомпонентной взаимной системы $Na^+, K^+ || I^-, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$, под-

тверждено образование в системе непрерывных рядов твердых растворов. Рисунок 4.9 отражает соотношение объемов кристаллизации в системе.

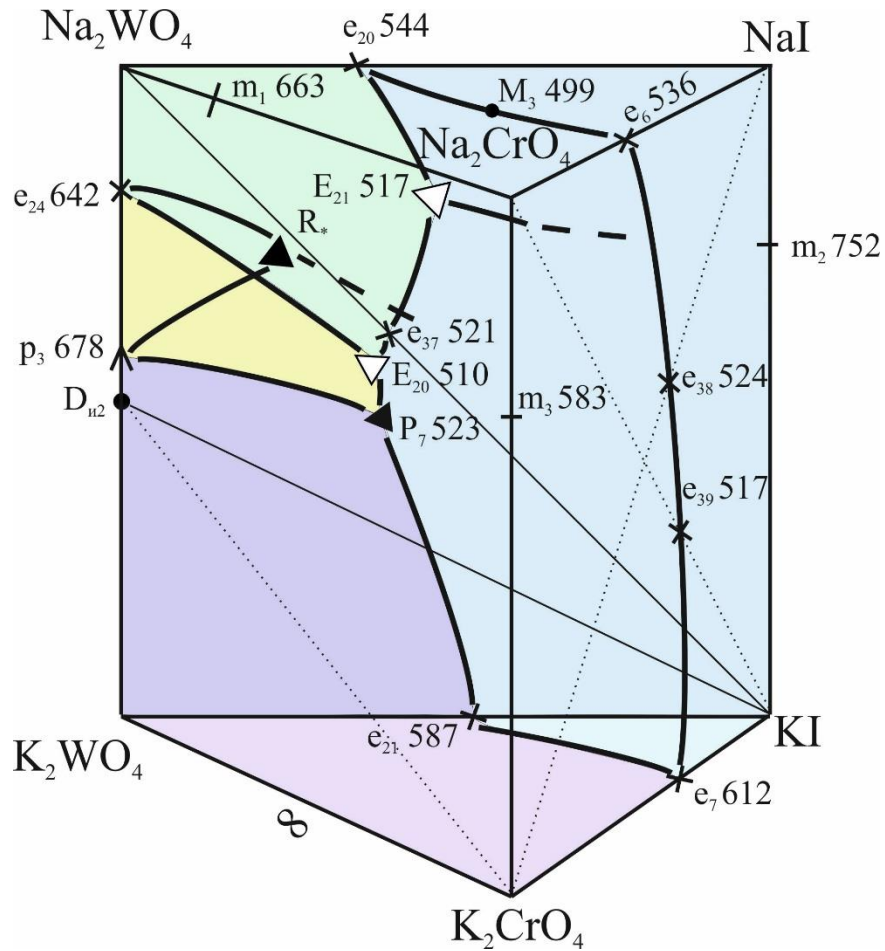


Рисунок 4.9 – Схема расположения объемов кристаллизации четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Таким образом, призма четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ представлена:

– двумя объемами кристаллизации:

1. $\text{KINaIe}_{22}\text{E}_{21}\text{e}_{33}\text{E}_{20}\text{P}_7\text{e}_{23}\text{e}_7\text{e}_{41}\text{e}_{40}\text{e}_6\text{M}_3$ – объем кристаллизации твердых растворов NaKI_2 , тривариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaKI}_2$;

2. $m_1\text{Na}_2\text{CrO}_4m_3\text{K}_2\text{CrO}_4\text{K}_2\text{WO}_4\text{D}_{n2}\text{p}_3\text{e}_{24}\text{Na}_2\text{WO}_4\text{e}_{20}\text{M}_3\text{e}_6\text{e}_{38}\text{e}_{39}\text{e}_7\text{e}_{21}\text{P}_7\text{E}_{20}\text{e}_{37}\text{E}_{21}$ – объем кристаллизации смеси твердых растворов: $\text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, NaKWO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ тривариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{NaKWO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$;

– одной поверхностью кристаллизации дивариантных равновесий:

1. $e_{20}E_{21}e_{37}E_{20}P_7e_{21}e_7e_{39}e_{38}e_6M_3$ – фазовое равновесие $J \rightleftharpoons NaKI_2 + Na_2Cr_xW_{1-x}O_4 + NaKWO_4 + K_2Cr_xW_{1-x}O_4$.

Весьма интересным оказался фазовый комплекс четырехкомпонентной взаимной системы $Na^+, Rb^+ || F^-, I^-, CrO_4^{2-}$. Древо фаз системы линейное, представлено тремя стабильными треугольниками и четырьмя стабильными тетраэдрами (рис. 2.13). Однако, вследствие перехода соединения Rb_3FCrO_4 конгруэнтного типа плавления в инконгруэнтное, один из тетраэдров – $NaF-Rb_2CrO_4-Rb_3FCrO_4-RbI$ не содержит четырехкомпонентных нонвариантных точек, поэтому в целях рациональности два стабильных тетраэдра и связывающий их секущий треугольник, содержащие соединение Rb_3FCrO_4 , были объединены в один стабильный тетраэдр $NaF-RbI-RbF-Rb_2CrO_4$. Соответственно, фазовый комплекс системы $Na^+, Rb^+ || F^-, I^-, CrO_4^{2-}$ представлен двумя секущими треугольниками и тремя стабильными тетраэдрами. Следует отметить, что самая низкоплавкая трехкомпонентная эвтектика образуется в секущем треугольнике $RbI-NaF-Na_2CrO_4$ (E_{22} $502^\circ C$), среди четверных наименьшей температурой плавления обладает эвтектика E_2^{\square} $439^\circ C$, кристаллизующаяся в тетраэдре $NaF-NaI-RbI-Na_2CrO_4$.

Таким образом, в работе впервые были экспериментально исследованы три стабильных тетраэдра четырехкомпонентной взаимной системы $Na^+, Rb^+ || F^-, I^-, CrO_4^{2-}$, данные по секущим треугольникам были уточнены и скорректированы дополнительным экспериментом, и изучение системы базировалось на них.

Секущие треугольники $NaF-RbI-Na_2CrO_4$ и $NaF-RbI-Rb_2CrO_4$ – эвтектического типа, содержат три поля кристаллизации: фторида натрия, йодида рубидия и хромата натрия и рубидия соответственно. Максимальное поле кристаллизации принадлежит фазе NaF , минимальное – фазе RbI (рис. 4.10).

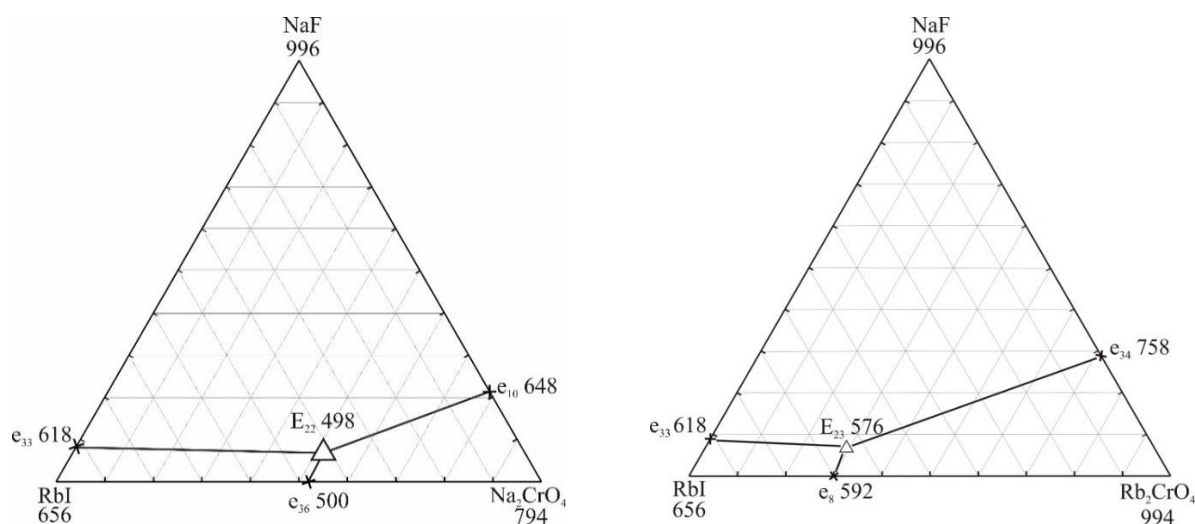


Рисунок 4.10 – Поля кристаллизации секущих треугольников NaF-RbI-Na₂CrO₄ и NaF-RbI-Rb₂CrO₄

Секущий треугольник NaF-RbI-Na₂CrO₄ представлен:

– тремя поверхностями кристаллизации:

1) $e_{33}NaFe_{10}E_{22}$ – поверхность кристаллизации компонента NaF, дивариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons NaF$;

2) $e_{33}RbIe_{36}E_{22}$ – поверхность кристаллизации компонента RbI, дивариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons RbI$;

3) $e_{36}Na_2CrO_4e_{10}E_{22}$ – поверхность кристаллизации компонента Na₂CrO₄, дивариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons Na_2CrO_4$;

– тремя кривыми моновариантного равновесия:

1) $e_{33}E_{22} - Ж \rightleftharpoons NaF + RbI$;

2) $e_{10}E_{22} - Ж \rightleftharpoons NaF + Na_2CrO_4$;

3) $e_{36}E_{22} - Ж \rightleftharpoons RbI + Na_2CrO_4$;

– одной точкой нонвариантного состояния:

1) $E_{22} - Ж \rightleftharpoons NaF + RbI + Na_2CrO_4$.

Секущий треугольник NaF-RbI-Rb₂CrO₄ представлен:

– тремя поверхностями кристаллизации:

1) $e_{33}NaFe_{34}E_{23}$ – поверхность кристаллизации компонента NaF, дивариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons NaF$;

2) $e_{33}RbIe_8E_{23}$ – поверхность кристаллизации компонента RbI, дивариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons RbI$;

3) $e_8Rb_2CrO_4e_{34}E_{23}$ – поверхность кристаллизации компонента Rb_2CrO_4 , дивариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons Rb_2CrO_4$;

– тремя кривыми моновариантного равновесия:

- 1) $e_{33}E_{23} - Ж \rightleftharpoons NaF + RbI$;
- 2) $e_{34}E_{23} - Ж \rightleftharpoons NaF + Rb_2CrO_4$;
- 3) $e_8E_{23} - Ж \rightleftharpoons RbI + Rb_2CrO_4$;

– одной точкой неинвариантного состояния:

- 1) $E_{23} - Ж \rightleftharpoons NaF + RbI + Rb_2CrO_4$.

Исследован стабильный тетраэдр $NaF-Na_2CrO_4-RbI-Rb_2CrO_4$, в данном симплексе установлено отсутствие четверных точек неинвариантного равновесия, кристаллизуются НРТР. Рисунок 4.11 отражает соотношение объемов кристаллизации в стабильном тетраэдре $NaF-Na_2CrO_4-RbI-Rb_2CrO_4$: наибольший объем принадлежит компоненту NaF , наименьший – компоненту RbI .

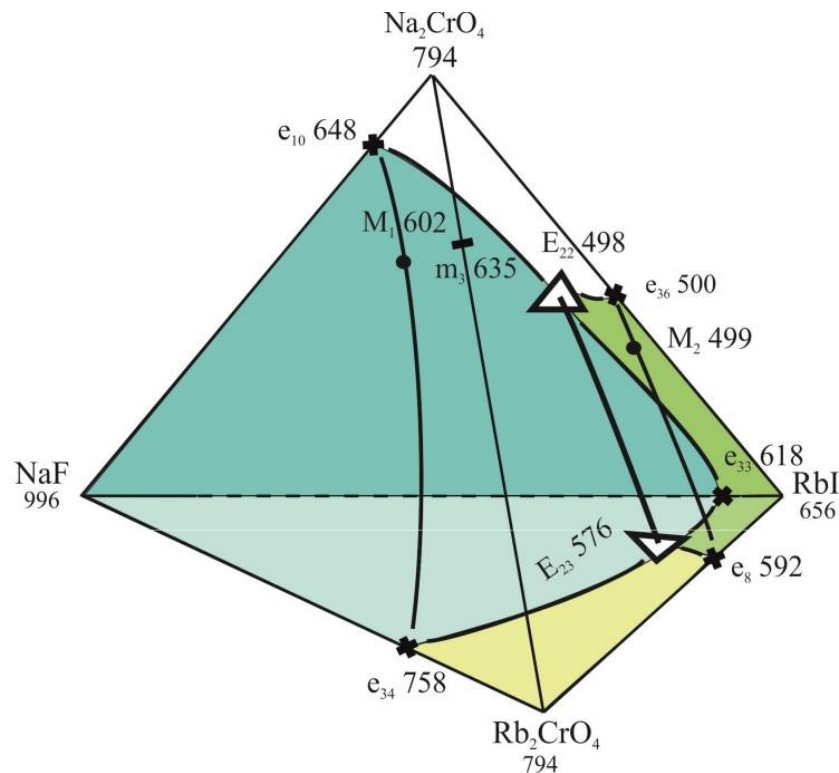


Рисунок 4.11 – Схема расположения объемов кристаллизации стабильного тетраэдра $NaF-Na_2CrO_4-RbI-Rb_2CrO_4$

Таким образом, стабильный тетраэдр $NaF-Na_2CrO_4-RbI-Rb_2CrO_4$ представлен:

– тремя объемами кристаллизации:

1. $e_{33}RbIe_{36}E_{22}E_{23}e_8M_2$ – объем кристаллизации RbI, тривариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons NaI$;

2. $NaFe_{34}E_{23}e_{33}E_{22}e_{10}M_1$ – кристаллизация NaF, тривариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons NaF$;

3. $Rb_2CrO_4Na_2CrO_4e_{36}E_{22}e_{10}M_1e_{34}E_{23}e_8M_2$ - кристаллизация твердых растворов $NaRbCrO_4$;

– тремя поверхностями кристаллизации дивариантных равновесий:

1. $e_{34}M_1e_{10}E_{22}E_{23}$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons NaF + NaRbCrO_4$;

2. $E_{22}E_{23}e_8M_2e_{36}$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons RbI + NaRbCrO_4$;

2. $E_{22}E_{23}e_{33}$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons NaF + RbI$;

– одной кривой моновариантных трехфазных равновесий:

1. $E_{22}E_{23}$ – фазовое равновесие $Ж \rightleftharpoons NaF + RbI + NaRbCrO_4$.

Исследован объединенный стабильный тетраэдр $NaF-RbI-RbF-Rb_2CrO_4$, выявлены четырехкомпонентные точки – эвтектика и перитектика. Рисунок 4.12 отражает соотношение объемов кристаллизации в стабильном тетраэдре: наибольший объем принадлежит компоненту NaF, наименьший – компоненту RbI.

Тетраэдр четырехкомпонентной системы $NaF-NaI-Na_2CrO_4-Na_2WO_4$ представлен:

– пятью объемами кристаллизации:

1. $NaFe_{33}E_{14}e_{27}E_{16}e_{35}E_{17}e_{34}E_{23}P_1^{\square}E_1^{\square}$ – объем кристаллизации NaF, тривариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons NaF$;

2. $RbIe_{33}E_{14}e_5E_4P_2e_8E_{23}P_1^{\square}E_1^{\square}$ – объем кристаллизации RbI, тривариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons RbI$;

3. $Rb_2CrO_4e_{34}E_{23}e_8P_2e_{13}E_{17}P_1^{\square}$ – объем кристаллизации Rb_2CrO_4 , тривариантное равновесие $Ж \rightleftharpoons Rb_2CrO_4$;

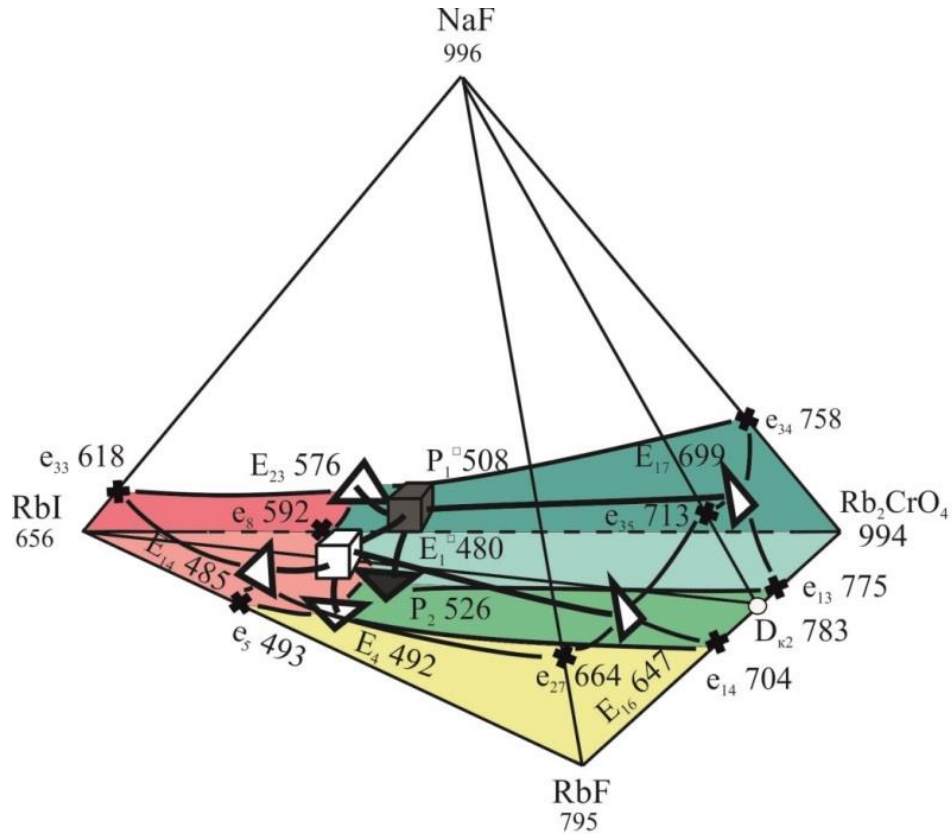


Рисунок 4.12 – Схема расположения объемов кристаллизации стабильного тетраэдра NaF-RbI-RbF-Rb₂CrO₄

4. $e_{35}E_{17}P_1^{\square}E_1^{\square}E_{16}e_{14}e_{13}P_2E_4$ – объем кристаллизации бинарного соединения Rb₃FCrO₄, тривариантное равновесие $\mathcal{J} \rightleftharpoons \text{Rb}_3\text{FCrO}_4$;

5. $\text{RbF}e_{27}E_{14}E_1^{\square}E_{16}e_{14}E_4e_5$ – объем кристаллизации RbF, тривариантное равновесие $\mathcal{J} \rightleftharpoons \text{RbF}$;

– девятью поверхностями кристаллизации дивариантных равновесий:

1. $e_{33}E_{23}P_1^{\square}E_1^{\square}E_{14}$ – фазовое равновесие $\mathcal{J} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{RbI}$;

2. $E_{17}P_1^{\square}E_{23}e_{34}$ – фазовое равновесие $\mathcal{J} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{Rb}_2\text{CrO}_4$;

3. $E_{17}P_1^{\square}E_1^{\square}E_{16}e_{35}$ – фазовое равновесие $\mathcal{J} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{Rb}_3\text{FCrO}_4$;

4. $E_{16}E_1^{\square}E_{14}e_{27}$ – фазовое равновесие $\mathcal{J} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{RbF}$;

5. $e_5E_{14}E_1^{\square}E_4$ – фазовое равновесие $\mathcal{J} \rightleftharpoons \text{RbI} + \text{RbF}$;

6. $E_4E_1^{\square}P_1^{\square}P_2$ – фазовое равновесие $\mathcal{J} \rightleftharpoons \text{RbI} + \text{Rb}_3\text{FCrO}_4$;

7. $e_8E_{23}P_1^{\square}P_2$ – фазовое равновесие $\mathcal{J} \rightleftharpoons \text{RbI} + \text{Rb}_2\text{CrO}_4$;

8. $e_{13}E_{17}P_1^{\square}P_2$ – фазовое равновесие $\mathcal{J} \rightleftharpoons \text{Rb}_3\text{FCrO}_4 + \text{Rb}_2\text{CrO}_4$;

9. $E_4E_1^{\square}E_{16}e_{14}$ – фазовое равновесие $\mathcal{J} \rightleftharpoons \text{RbF} + \text{Rb}_3\text{FCrO}_4$;

– семью кривыми моновариантных трехфазных равновесий:

1. $E_{14}E_1^{\square}$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{RbI} + \text{RbF}$;
 2. $E_1^{\square}E_4$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{RbI} + \text{RbF} + \text{Rb}_3\text{FCrO}_4$;
 3. $E_1^{\square}P_1^{\square}$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{RbI} + \text{Rb}_3\text{FCrO}_4$;
 4. $P_1^{\square}P_2$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{RbI} + \text{Rb}_2\text{CrO}_4 + \text{Rb}_3\text{FCrO}_4$;
 5. $E_{23}P_1^{\square}$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{RbI} + \text{Rb}_2\text{CrO}_4 + \text{NaF}$;
 6. $P_1^{\square}E_{17}$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{Rb}_2\text{CrO}_4 + \text{Rb}_3\text{FCrO}_4$;
 7. $E_1^{\square}E_{16}$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{Rb}_3\text{FCrO}_4 + \text{RbI}$;
- двумя точками нонвариантного состояния:
1. E_1^{\square} – $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{RbI} + \text{RbF} + \text{Rb}_3\text{FCrO}_4$;
 2. P_1^{\square} – $\text{Ж} + \text{Rb}_3\text{FCrO}_4 \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{RbI} + \text{Rb}_2\text{CrO}_4$.

Рисунок 4.13 отражает соотношение объемов кристаллизации в стабильном тетраэдре $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaI-RbI}$: наибольший объем принадлежит компоненту NaF , наименьший – компоненту RbI .

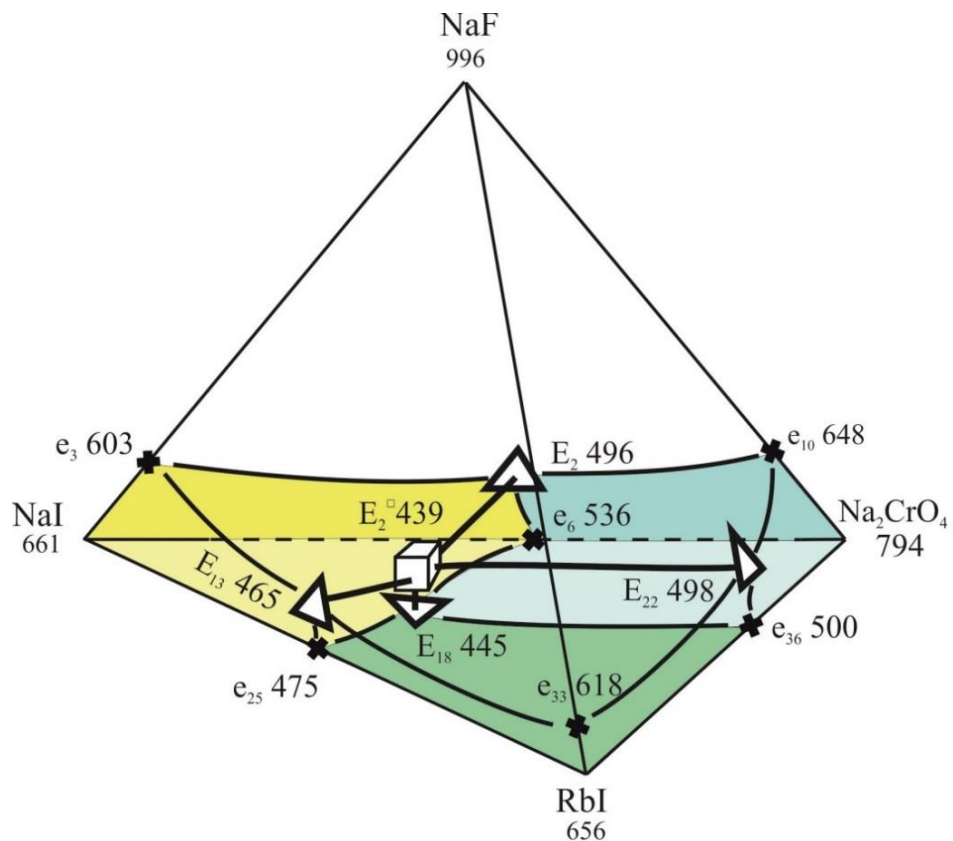


Рисунок 4.13 - Схема расположения объемов кристаллизации стабильного тетраэдра $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaI-RbI}$

Таким образом, тетраэдр четырехкомпонентной системы $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaI-RbI}$ представлен:

– четырьмя объемами кристаллизации:

1. $\text{NaIe}_3\text{E}_2\text{e}_6\text{E}_{18}\text{e}_{25}\text{E}_{13}\text{E}_2^\square$ – объем кристаллизации NaI, тривариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI}$;

2. $\text{NaFe}_3\text{E}_{13}\text{e}_{33}\text{E}_{22}\text{e}_{10}\text{E}_2\text{E}_2^\square$ – объем кристаллизации NaF, тривариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF}$;

3. $\text{RbIe}_{33}\text{E}_{13}\text{E}_2^\square\text{E}_{22}\text{e}_{36}\text{E}_{18}\text{e}_{25}$ – объем кристаллизации RbI, тривариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{RbI}$;

4. $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{e}_{10}\text{E}_2\text{E}_2^\square\text{E}_{22}\text{e}_{36}\text{E}_{18}\text{e}_6$ – объем кристаллизации Na_2CrO_4 , тривариантное равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CrO}_4$;

– шестью поверхностями кристаллизации дивариантных равновесий:

1. $\text{e}_3\text{E}_{13}\text{E}_2^\square\text{E}_2$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI} + \text{NaF}$;

2. $\text{E}_2^\square\text{E}_2\text{e}_{10}\text{E}_{22}$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$;

3. $\text{E}_2^\square\text{E}_{22}\text{e}_{33}\text{E}_{13}$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{RbI}$;

4. $\text{e}_{25}\text{E}_{13}\text{E}_2^\square\text{E}_{18}$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI} + \text{RbI}$;

5. $\text{E}_2^\square\text{E}_{18}\text{e}_6\text{E}_2$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$;

6. $\text{E}_2^\square\text{E}_{18}\text{e}_{36}\text{E}_{22}$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{RbI} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$;

– четырьмя кривыми моновариантных трехфазных равновесий:

1. $\text{E}_{13}\text{E}_2^\square$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{NaI} + \text{RbI}$;

2. $\text{E}_{18}\text{E}_2^\square$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI} + \text{RbI} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$;

3. $\text{E}_2^\square\text{E}_2$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI} + \text{NaF} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$;

4. $\text{E}_2^\square\text{E}_{22}$ – фазовое равновесие $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{RbI} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$;

– одной точкой нонвариантного состояния:

1. E_2^\square – $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{RbI} + \text{NaI} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$.

Дополнительно для низкоплавкой эвтектики E_1^\square 491 и смеси состава минимума M_3 проведены расчеты удельных энтропии плавления и объемной энтальпии плавления по формулам 4.2 и 4.3, плотности и удельной теплоемкости по правилу аддитивности (4.1, 4.4):

$$\rho_{\text{E/M}} = \sum_{i=3,4} \omega_i \rho_i, \text{ кг/м}^3 \quad (4.1)$$

$$\Delta_m H_{\text{E/M(V)}} = \Delta_m H_{\text{E/M}} \cdot \rho, \text{ МДж/м}^3 \quad (4.2)$$

$$\Delta_m S = \frac{\Delta_m H_{E/M}}{T_{E/M}}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad (4.3)$$

$$C_{pE/M} = \sum_{i=3,4} \omega_i C_{pi}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad (4.4)$$

Полученные значения сведены в табл. 4.3 и 4.4., где Φ – значения, рассчитанные по формулам, A – значения, рассчитанные по правилу аддитивности.

Таблица 4.3 – Термодинамические характеристики состава E_1^{\square} 491 (6% NaF + 54.52% RbI + 8.46% Rb₂CrO₄ + 31.02% RbF)

$\Delta_m H_E$				$\rho_E,$ кг/м ³	$\Delta_m H_{E(V)},$ МДж/м ³	$\Delta_m S_E,$ Дж/моль · К	$C_{pE},$ Дж/моль · К
кДж/моль		кДж/кг					
Φ	A	Φ	A				
53.5 (3.1)	- (3.2)	192.4	-	3286.4	0.6466	0.258	59.5
53.7 (3.3)		193.1					
19.2±4.2 (3.4)		68.9					

Таблица 4.4 – Термодинамические характеристики состава M_3 (36% NaI + 26% Na₂CrO₄ + 38% Na₂WO₄)

$\Delta_m H_M$				$\rho_M,$ кг/м ³	$\Delta_m H_{M(V)},$ МДж/м ³	$\Delta_m S_M,$ Дж/моль · К	$C_{pM},$ Дж/моль · К
кДж/моль		кДж/кг					
Φ	A	Φ	A				
27.0 (3.1)	26.9 (3.2)	202	205.5	3617.6	0.7434	0.266	108.8
26.0 (3.3)		201.1					
19.4±4.2 (3.4)		148.1					

Для состава эвтектики наиболее близкое к экспериментальному значению энтальпии является значение, рассчитанное по формуле 3.3. Для состава минимума наиболее близкие к экспериментальному являются значения, рассчитанные по формулам 3.2 и 3.3.

Таким образом, сплавы составов, отвечающих эвтектике E_1^{\square} 491 (6% NaF + 54.52% RbI + 8.46% Rb₂CrO₄ + 31.02% RbF) и минимуму M_3 499 (36% NaI + 26% Na₂CrO₄ + 38% Na₂WO₄), на основании измеренных характеристик (табл. 4.3, 4.4 и температуры плавления) можно рекомендовать для использования в качестве теплоаккумулирующего материала [147].

Характеристики точек невариантного равновесия экспериментально исследованных систем приведены в табл. 4.5. В работе были определены составы и температуры плавления десяти эвтектических точек, трех перитектических точек, одной точки выклинивания и одной точки минимума на кривой моновариантных равновесий. Подтверждено образование непрерывных рядов

твердых растворов в двух тройных, двух четырехкомпонентных системах, а также в одной четырехкомпонентной взаимной системе и одном стабильном тетраэдре.

Таблица 4.5 – Характеристики точек невариантного равновесия в исследованных системах

Наименование системы	Характер точки	Содержание компонентов, экв. %				Температура плавления, °С	$\Delta_m H_f$ кДж/кг (эксп.)
		1	2	3	4		
1	2	3	4	5	6	7	8
Трехкомпонентные системы							
NaF-Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄	R ₁	37	38	25		624	-
NaI-Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄	M ₃	36	26	38		499	202
KI-K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	HPTP	-	-	-	-		-
KF-K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	HPTP	-	-	-	-		-
RbF-RbBr-Rb ₂ CrO ₄	E ₂₄	39.5	52	8.5		522	-
	P ₈	19.7	55	25.3	-	554	-
Трехкомпонентные взаимные системы							
Li ⁺ , Rb ⁺ Br ⁻ , CrO ₄ ²⁻	E ₂₅	-	24.5	35.25	40.25	527	-
	e ₄₃	-	20	40	40	530	
	E ₂₆	-	10	74	16	373	
	e ₄₂	-	17	83	-	395	
	E ₂₇ *	-	-	-	-	245	
	P ₉ *	-	-	-	-	255	
Четырехкомпонентные системы							
KF-KI-K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	HPTP	-	-	-	-	-	-
NaF-NaI-Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄	HPTP	-	-	-	-	-	-
Четырехкомпонентные взаимные системы							
Na ⁺ , K ⁺ I ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻	HPTP	-	-	-	-	-	-
Стабильные треугольники							
NaF-RbI-Rb ₂ CrO ₄	E ₂₃	7.5	62.5	30	-	576	-
NaF-RbI-Na ₂ CrO ₄	E ₂₂	9	37	54	-	498	-
Стабильные тетраэдры							
NaF-Na ₂ CrO ₄ -RbI-Rb ₂ CrO ₄	HPTP	-	-	-	-	-	-
NaF-RbF-RbI-Rb ₂ CrO ₄	P ₁ [□]	6	26.79	56.4	10.81	508	-
	E ₁ [□]	6	31.02	54.52	8.46	480	192
Na ₂ CrO ₄ -NaF-NaI-RbI	E ₂ [□]	3.5	25.57	37.15	33.78	439	-

E₂₇* - подана заявка на патент

P₉* - состав не определялся

Как видно из табл. 4.5, минимальную температуру плавления имеет эвтектическая смесь E₂[□] с температурой плавления 439°С.

Методом Мартыновой – Сусарева был осуществлен прогноз характеристик трех эвтектик трехкомпонентных систем RbF-RbBr-Rb₂CrO₄, NaF-RbI-Rb₂CrO₄ и

NaF-RbI-Na₂CrO₄. В таблице 4.6 сведены расчетные и полученные экспериментальные данные по характеристикам эвтектик.

Таблица 4.6 – Расчетные и экспериментальные значения характеристик эвтектик тройных систем RbF-RbBr-Rb₂CrO₄, NaF-RbI-Rb₂CrO₄ и NaF-RbI-Na₂CrO₄

Системы	Содержание компонентов, экв.%							Расчетные Тэ, °С	Экспериментальные Тэ, °С
	р	э	р	э	р	э			
	X ₁		X ₂		X ₃		X _{ср}		
RbF-RbBr-Rb ₂ CrO ₄	44.34	39.50	44.34	52.00	11.32	8.50	5.10	514.1	522
NaF-RbI-Rb ₂ CrO ₄	6.00	7.50	65.00	62.50	29.00	30.00	1.67	585	576
NaF-RbI-Na ₂ CrO ₄	4.52	9.00	45.97	37.00	49.51	54.00	5.96	490.5	498

Путем сравнения расчетных и экспериментальных данных таблицы 4.6 выявлено среднее отклонение по содержанию компонентов: 5.10 экв.% (система RbF-RbBr-Rb₂CrO₄), 1,67 экв.% (система NaF-RbI-Rb₂CrO₄), 5.96 экв.% (система NaF-RbI-Na₂CrO₄). По температурам плавления относительная погрешность составила 1.00% (система RbF-RbBr-Rb₂CrO₄), 1.06% (система NaF-RbI-Rb₂CrO₄), 0.97 экв.% (система NaF-RbI-Na₂CrO₄). Данный результат можно считать удовлетворительным и заключить, что использование программного комплекса «АС Моделирование фазовых диаграмм» на основе метода Мартыновой – Сусарева является весьма эффективным для прогнозирования характеристик тройных эвтектик и последующего планирования эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены следующие итоги:

1. Впервые проведено разбиение трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и четырехкомпонентных взаимных систем: $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Построены древа фаз всех исследованных систем, которые для систем $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ являются линейными и представлены секущими треугольниками и стабильными тетраэдрами. Система $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ представлена одним симплексом. Кристаллизующиеся фазы в некоторых стабильных элементах систем подтверждены данными РФА.

2. Описано химическое взаимодействие в тройной взаимной системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Изучено взаимодействие из твердой фазы в тройной необратимо-взаимной системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ для сплава, отвечающего по составу точке конверсии, а также отвечающего точкам конверсии систем $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, где $\text{Hal}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-$. По кривым ДТА определены температуры начал экзотермических реакций, квазибинарных эвтектик и ликвидуса. Минимальная температура экзотермической реакции отмечена в системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ (261°C). Кривые ТГ показали отсутствие потери массы в температурном диапазоне фазовых превращений.

3. Описано химическое взаимодействие для линий конверсии четырехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ по уравнениям, полученным на основе термодинамических расчетов для тройных взаимных систем. Осуществлен прогноз кристаллизующихся фаз для составов сплавов, отвечающим линиям конверсии с учетом данных о бинарных системах.

4. Впервые экспериментально исследованы фазовые равновесия в 5 трехкомпонентных системах ($\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{RbF}-\text{RbBr}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$), одной

трехкомпонентной взаимной системе $(\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-})$, двух четырехкомпонентных системах $(\text{NaF}-\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4, \text{KF}-\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4)$, 3 стабильных тетраэдра, 2 секущих треугольниках четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. Осуществлен прогноз температур плавления и составов эвтектик трехкомпонентных систем по методу Мартыновой-Сусарева для оптимизации экспериментального исследования. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало максимальное среднее отклонение по содержанию компонентов 5.96 экв.% (система $\text{NaF}-\text{RbI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4$), а по температурам плавления 1.06% (система $\text{NaF}-\text{RbI}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$).

5. Экспериментально измерены энтальпии плавления для следующих составов: 6% NaF + 54.52% RbI + 8.46% Rb_2CrO_4 + 31.02% RbF (480°C) и 36 % NaI + 26% Na_2CrO_4 + 38% Na_2WO_4 (499°C) 192 и 202 кДж/кг соответственно. Данные низкоплавкие солевые смеси могут быть рекомендованы для разработки электролитов для среднетемпературного ХИТ и флюсов различного назначения.

Таким образом, в результате выполненного исследования установлены характеристики сплавов, отвечающих точкам неинвариантных равновесий, которые в дальнейшем могут служить основой для разработки электролитов для среднетемпературного ХИТ, рабочих тел теплоаккумулирующих материалов и флюсов различного назначения. Информация о фазовых равновесиях в изученных системах представляет самостоятельный интерес как справочный материал.

С целью рекомендации к практическому применению в перспективе предполагается изучение дополнительных характеристик полученных низкоплавких солевых смесей: электропроводность, теплоемкость, теплопроводность, коэффициент объемного расширения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ushak, S. Using molten salts and other liquid sensible storage media in thermal energy storage (TES) systems. / S. Ushak, A.G. Fernández, M. Grageda // *Advances in Thermal Energy Storage Systems*. – Woodhead Publishing Series in Energy: Number 66. – 2015. – P. 49-63.
2. Dinker, A. Heat storage materials, geometry and applications: A review. / A. Dinker, M. Agarwal, G.D. Agarwal // *J. Energy Inst.* – 2017. – V. 90. – I. 1. – P. 1-11.
3. Onar, O.C. Energy Sources. / O.C. Onar, A. Khaligh // *Alternative Energy in Power Electronics*. – 2015. – P. 81-154.
4. Мозговой, А.Г. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты: обзоры по теплофизическим свойствам веществ. / А.Г. Мозговой, Э.Э. Шпильрайн, М.А. Дибиров. – ТФЦ. – М.: АВТ АН СССР. – 1990. – № 2 (82). – С. 3.
5. Лидоренко, Н.С. Аккумуляция плавлением. / Н.С. Лидоренко, Г.В. Мучник, С.Н. Трушевский. – М.: Наука и жизнь. – 1974. – № 3. – С. 19-21.
6. Харченко, Н.В. Индивидуальные солнечные установки. / Н.В. Харченко. – М.: Энергоатомиздат. – 1991. – 254 с.
7. Ushak, S. Thermodynamic modeling and experimental verification of new eutectic salt mixtures as thermal energy storage materials. / S. Ushak, M. Vega, J. A. Lovera-Cora. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2020. – V. 209. – № 110475.
8. Бараненко, А.В. Применение веществ с фазовыми переходами для аккумуляции тепловой энергии. // А.В. Бараненко, П.А. Кузнецов, В.Ю. Захарова, А.П. Цой. / *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. – 2018. – Т. 18. – № 6. – С. 990-1000.
9. Сучков, А.Б. Электролитическое рафинирование в расплавленных средах. / А.Б. Сучков. – М.: Metallurgy. – 1970. – 256 с.
10. Васько, А.Т. Электрохимия тугоплавких металлов. / А.Т. Васько, С.К. Ковач. – Киев: Техника. – 1983. – 160 с.
11. Великанов, А.А. Электролиз сульфидных расплавов как метод

переработки сырья в цветной металлургии. В кн.: Электрохимия и расплавы. / А.А. Великанов. – М.: Наука. – 1974. – С. 94-99.

12. Флюсы и шлаки: Материалы международного семинара. (Никополь, 1974). / Киев: Наук. думка. – 1975. – 74 с.

13. Beneš, O. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications. / O. Beneš, R.J.M. Konings. // J. Fluorine Chem. – 2009. – V. 130. – I. 1. – P. 22-29.

14. Новиков, В.М. Ядерные реакторы повышенной безопасности. / В.М. Новиков, И.С. Слесарев, П.Н. Алексеев – М.: Энергоатомиздат. – 1993. – 384 с.

15. Carlson, F. Parametric study of thermodynamic and cost performance of thermal energy storage coupled with nuclear power. // F. Carlson, J. H. Davidson. / Energy Conversion and Management. – 2021. – V. 236. – № 114054.

16. Гаркушин, И.К. Электролиты для высокотемпературных химических источников тока: формирование и исследование систем, составы и свойства. / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, Е.И. Фролов [и др.] – Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т. 15. – № 4. – С. 180-195.

17. Химические источники тока: Справочник. / Под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. – М.: Издательство МЭИ. – 2003. – 740 с.

18. Делимарский, Ю.К. Прикладная химия ионных расплавов. / Ю.К. Делимарский, Л.П. Барчук. – Киев: Наук.думка. – 1988. – 192 с.

19. Uhlíř, J. Chemistry and technology of Molten Salt Reactors – history and perspectives. / J. Uhlíř. // J. Nucl. Mater. – 2007. – V. 360. – I. 1. – P. 6-11.

20. Rapp, V. Molten salts. / V. Rapp. // Mater. Today. – 2005. – V. 8. – I. 12. – P. 6.

21. Измайлова, М.Ю. Электрохимический суперконденсатор с электролитом на основе ионной жидкости. / М.Ю. Измайлова, А.Ю. Рычагов, К.К. Деньщиков, Ю.М. Вольфович, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов. // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – №8. – С.1014 -1015.

22. Борисоглебский, Ю.В. Металлургия алюминия / Ю.В. Борисоглебский, Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин [и др.] – Новосибирск: Наука. Сибирская

издательская фирма РАН. – 1999. – 438 с.

23. Патент RU 2567429 C1. Электролит для получения алюминия электролизом расплавов. / Д.А. Симаков, А.О. Гусев. // опубл. 10.11.2015. – заявлено 09.07.2013.

24. Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов. / А.Н. Зеликман, О.Е. Крейн, Г.В. Самсонов. – М.: Металлургия. – 1964. – 557 с.

25. Lindner, F. Ceramic Canisters for Lithium Fluoride Thermal Storage Integrated with Solar Dynamic Space Power Systems. / F. Lindner, H.-J. Stähle. – In: Proc. 41st Congress of the IAF. – 6-12 October 1990, Dresden. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://elib.dlr.de/25661/>.

26. Ардашникова, Е.И. Неорганические фториды. / Е.И. Ардашникова. // СОЖ. – 2000. – Т. 6. – № 8. – С. 54-60.

27. Tiurin, O. Atomic layer deposition (ALD) of lithium fluoride (LiF) protective film on Li-ion battery $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathode powder material. / O. Tiurin, N. Solomatin, M. Auinat, Yair Ein-Eli. // J. Power Sources. – 2020. – V. 448. – № 227373.

28. Li, R. Lithium fluoride as an efficient additive for improved electrochemical performance of Li-S batteries. / R. Li, X. Sun, J. Zou, Q. He. // Colloids Surf., A. – 2020. – V. 598. – № 124737.

29. Лобко, С.С. Фторсодержащие зубные пасты и здоровье полости рта / С.С. Лобко, О.А. Шульга. // Медицинские новости. – 2015. – №3 (246). – С. 29-31.

30. Фиргер, И.В. Термическая обработка сплавов / И.В. Фиргер. – Л.: Машиностроение. – 1982. – С.304.

31. Pan, C. Sodium fluoride for protection of wood against field populations of subterranean termites. / C. Pan, C. Wang. // J. Econ. Entomol. – 2015. – V. 108. – I. 4. – P. 2121-2124.

32. Reeves, T.G. Water fluoridation: a manual for engineers and technicians. / T.G. Reeves. – Centers for Disease Control. – 1986. – 138 p.

33. Позин, М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). изд. 4-е, испр. / М.Е. Позин. – Изд-во «Химия». – 1974. – ч. I. – 768 с.

34. Шаталов, В.В. Газофторидная технология переработки отработавшего оксидного топлива. / В.В. Шаталов, М.Б. Серегин, В.Ф. Харин, Л.А. Пономарев. // Атомная энергия. – 2001. – Т. 90. – № 3. – С. 212-222.

35. Groult, H. Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds. / H. Groult, F.R. Leroux, A. Tressaud. – Progress in Fluorine Science Series, Elsevier. – 2017. – 772 p.

36. Фиошин, М.Я. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. / М.Я. Фиошин, М.Г. Смирнова. – М.: Химия. – 1985. – 256 с.

37. Применение фторидов металлов. База кодов ТН-ВЭД. Раздел VI. Продукция химической и связанных с ней отраслей промышленности. Продукты неорганической химии; соединения неорганические или органические драгоценных металлов, редкоземельных металлов, радиоактивных элементов или изотопов. V. соли и пероксосоли неорганических кислот и металлов. Фториды; фторосиликаты, фтороалюминаты и прочие комплексные соли фтора: Пояснения. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://rosstandart.msk.ru/tn-ved/c2826/>.

38. Кавун, В. Я. Синтез и ионная подвижность в стеклах во фторидных системах ZrF_4 – BiF_3 – $Rb(Cs)F$. / В. Я. Кавун, А. Б. Слободюк, Е. Б. Меркулов, М. М. Полянцев, В. К. Гончарук. // Журн. неорг. хим. – 2018. – Т. 63. – № 2. – С. 140-146.

39. Chen, X. Recent progress in liquid desiccant dehumidification and air-conditioning: A review. / X. Chen, S. Riffat, H. Bai, X. Zheng, D. Reay. // Energy and Built Environment. – 2020. – V. 1. – I. 1. – P. 106-130.

40. Шилкин, Н.В. Абсорбционные холодильные машины. / Н.В. Шилкин. // АВОК. – 2008. – №1. – С. 44.

41. Генерал, А.А. Эмиссионные характеристики плазмы на основе смеси ксенон–бромид рубидия. / А.А. Генерал, С.В. Автаева. // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 123. – № 4. – С. 514-517.

42. Патент РФ № 2625737. Шипучий фитоминеральный комплекс с антидиабетическим действием. / А.М. Шевченко, Л.Е. Старокожко, Е.В. Щетинин. // опубл. 18.07.2017. – заявлено 13.07.2015.

43. Голоперов, И.В. Решение проблем безопасности при производстве

йодированной поваренной соли. / И.В. Голоперов, Е.А. Белова, А.Н. Бакланов, Л.В. Бакланова. // *Theoretical & Applied Science*. – 2017. – № 4(48). – С. 70-75.

44. Фармаковская, А.А. Свойства рабочего тела коллоидного электроракетного двигателя. / А.А. Фармаковская, Штырлин А.Ф. // *Вестник московского авиационного института*. – 2012. – Т. 19. – № 3. – С. 104-109.

45. Пикулик, А.А. Особенности липидного обмена в организме цыплят-бройлеров при потреблении ими корма с добавками тетралактобактерина и йодида калия. / А.А. Пикулик. // *Известия Оренбургского государственного аграрного университета*. – 2015. – № 2 (52). – С. 114-117.

46. Lyra, M.R. Sporotrichosis refractory to conventional treatment: therapeutic success with potassium iodide. / M.R. Lyra, V. Sokoloski, P.M. de Macedo, A.C. Procópio deAzevedo. // *Anais Brasileiros de Dermatologia*. – 2021. – V. 96. – I. 2. – P. 231-233.

47. Белоусова, А.П. Рубидия галогениды. *Химическая энциклопедия: в 5 т.* / А.П. Белоусова. // М.: Большая Российская энциклопедия. – 1995. – Т. 4. – С. 283-284.

48. Степанов, К.И. Контактная и щелевая коррозия конструкционных материалов в условиях работы высокотемпературного генератора абсорбционных бромистолитиевых холодильных машин. / К.И. Степанов, О.В. Волкова. // *Холодильная техника*. – 2013. – № 1. – С. 9-14.

49. Патент РФ № 2173692 С2. Рабочее тело для абсорбционных холодильных машин и термотрансформаторов. / А.В. Бараненко, Л.С. Тимофеевский, О.В. Волкова, А.В. Попов. // опубл. 20.09.2001. – заявлено 26.10.1999.

50. Шехтер, Ю.Н. Защита металлов от коррозии. / Ю.Н. Шехтер. – М.: Химия. – 1964. – 120 с.

51. Ballesteros, S. Vitrification of a sodium chromate waste and mechanical properties of a final glass-ceramic. / S. Ballesteros, B. Rincón-Mora, M.M. Jordán, J.Ma. Rincón. // *Mater. Lett.: X*. – 2019. – V. 4. – № 100025.

52. Sanni, S.E. Enhancing the inhibition potential of sodium tungstate towards

mitigating the corrosive effect of Acidithiobacillus thiooxidans on X-52 carbon steel. / S.E. Sanni, A.P. Ewetade, M.E. Emeterere, O. Agboolaa, E. Okoroc, S. J. Olorunsholad, T. S. Olugbenga. // Mater. Today Commun. – 2019. – V. 19. – P. 238-251.

53. Патент РФ № 2697401 С1. Способ отбеливания эмали зубов. / А.И. Астанин. // опубл. 14.08.2019. – заявлено 23.07.2018.

54. Абдулин, И.А. Разработка огнезащитного состава для текстильных материалов. / И.А. Абдулин, З.З. Валиева, Н.Х. Валеев. // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №10. – С. 534-537.

55. Трунин, А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. / А.С. Трунин. – Самара: СамГТУ. – 1977. – 308 с.

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

57. Курнаков, Н.С. Избранные труды: В 3 т. / Н.С. Курнаков. – М.: АН СССР. – 1960. – Т. 1. – 596 с.

58. Курнаков, Н.С. Избранные труды: В 3 т. / Н.С. Курнаков. – М.: АН СССР. – 1960. – Т. 2. – 611 с.

59. Курнаков, Н.С. Избранные труды: В 3 т. / Н.С. Курнаков. – М.: АН СССР. – 1960. – Т. 3. – 567 с.

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

61. Физико-химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития и калия: монография / И.К. Гаркушин, М.А. Демина, Е.М. Дворянова. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т. – 2014. – 135 с.

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

63. Оре, О. Теория графов. / О. Оре. – М.: Наука. – 1980. – 336 с.

64. Зефирова, Н.С. Применение теории графов в химии / Н.С. Зефирова, С.И. Кучанова. – Новосибирск: Наука. – 1988. – 306 с.

65. Краева, А.Г. О комбинаторной геометрии многокомпонентных систем / А.Г. Краева. // Журнал геологии и геофизики. – 1970. – № 7. – С. 121-123.
66. Краева, А.Г. Определение комплексов триангуляции n-мерных полиэдров / А.Г. Краева. // Прикладная многомерная геометрия: Сб. трудов МАИ. М.: МАИ. – 1969. – № 187. – С. 76-82.
67. Бергман, А.Г. Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексобразованием. / А.Г. Бергман, Г.А. Бухалова. // Изв. Сектора физ.-хим. анализа. – 1952. – Т. 21. – С. 228-249.
68. Посыпайко, В.И. Методы исследования многокомпонентных систем. / В.И. Посыпайко. – М.: Наука. – 1978. – 255 с.
69. 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.
70. Козырева, Н.А. Матрицы фигур конверсии пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей. / Н.А. Козырева / Доклады РАН. – 1992. – Т. 325. – №3. – С. 530-535.
71. Кудрявцев, А.А. Составление химических уравнений. / А.А.Кудрявцев. – 4-е издание, перераб. и доп. – 1968. –С. 359.
72. 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.
73. 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. – 2013. – 112 с.
74. 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.
75. Бурчаков, А.В. Моделирование фазового комплекса многокомпонентных систем с участием хроматов и галогенидов щелочных металлов. дис. ... канд. хим.

наук: 02.00.04 / Бурчаков Александр Владимирович. – Самара: СамГТУ, 2015. – 195 с.

76. Белов, Н.А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем: учебное пособие для вузов. / Н.А. Белов. – М.: МИСИС. – 2007. – 360 с.

77. Урусов, В.С. ЭВМ – моделирование структуры и свойств минералов. / В.С. Урусов, Л.С. Дубровинский. – М.: Изд-во МГУ. – 1989. – 200 с.

78. Урусов, В.С. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. / В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. – М.: ГЕОС. – 2012. – 428 с.

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

80. Общие методы исследования неорганических соединений: пособие. / сост. Е.Г. Данилушкина, Е.М. Егорова. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т. – 2019 – 106 с.

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

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

83. Термический анализ и калориметрия: учеб. пособие. / В.П. Егунов, И.К. Гаркушин, Е.И. Фролов, Ю.В. Мощенский. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т. – 2013. – 457 с.

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

85. 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.

86. Ковба, Л.М. Рентгенография в неорганической химии. / Л.М. Ковба. – М.: Изд. МГУ. – 1991. – 256 с.

87. 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.

88. Хеммингет, В. Калориметрия. Теория и практика. / В. Хеммингет, Г. Хене. – Пер. с англ. – М.: Химия, 1990. - 176 с.

89. Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ. – 1981. – Вып. X. – Ч. 1. – 300 с.

90. Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ. – 1981. – Вып. X. – Ч. 2. – 300 с.

91. Волков, Н.Н. Тройная взаимная система из фторидов и бромидов лития и натрия / Н.Н.Волков, М.Н. Захвалинский. // Изв. физ.-хим. науч.-исслед. ин-та при Иркут. гос. ун-те. – 1953. – Т. 2. – № 1. – С. 69-71.

92. Волков, Н.Н. Фторид бромидный обмен солей щелочных металлов в расплавах. / Н.Н. Волков. // Лекарственные сырьевые ресурсы Иркутской области. Иркутск: Изд-во мед. ин-та. – 1961. – Вып. III. – С. 216-232.

93. 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.

94. Дворянова, Е.М. Физико-химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и йодидов щелочных металлов: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04; 02.00.01 / Дворянова Екатерина Михайловна. – Самарский государственный технический университет. – Самара. – 2008. – 163 с

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

96. Саламаткина, А.А. Исследование фазовых превращений в системах $\text{RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ и Rb//F,I,CrO_4 . / А.А. Саламаткина, Е.М. Бехтерева. //Тезисы доклада XXXVIII Самарской обл. студенческой науч. конф. – 2012. – Ч.1. – С. 208-209.

97. 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.

98. Посыпайко, В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. / В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева – М.: Metallurgy. – 1979. – 204 с.

99. Топшиноева, З.Н. Двойная система $\text{RbBr-Rb}_2\text{CrO}_4$. / З.Н. Топшиноева, Г.А. Бухалова, Н.Н. Мирсоянова. // Журн. неорган. химии. – 1976. – Т. 21. – № 1. – С. 283.

100. Кошкаров, Ж.А. Ликвидус системы $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KF-KI(KBr)}$. / Ж.А. Кошкаров, В.И. Луцык, М.В. Мохосоев, И.К. Гаркушин, А.С. Трунин. // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32. – № 10. – С. 2541-2545.

101. Игнатъева, Е.О. Прогнозирование и экспериментальное подтверждение характеристик эвтектик рядов двухкомпонентных систем $\text{MГ - M}_2\text{ЭO}_4$ ($\text{M - Li, Na; Г - F, Cl, Br, I; Э - Cr, Mo, W}$). / 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.

102. Бурчаков, А.В. Анализ ряда двухкомпонентных систем $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-M}_2\text{CrO}_4$ (M=Na, K, Rb, Cs) и экспериментальное исследование системы $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$. / А.В. Бурчаков, Е.М. Дворянова. // Тез. докл. XXXVII Самарск. обл. студ. научной конф. Самара. – 2011. – С. 189.

103. Посыпайко, В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. / В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева. – М.: Metallurgy. – 1977. – 416 с.

104. Sangster, J.M. Phase diagrams and thermodynamic properties of the 70 binary alkali halide systems having common ions. / J.M. Sangster, A.D. Pelton. // Phys. Chem. Ref. Data. – 1987. – Т. 16. – № 3. – P. 509-561.

105. ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology.

106. Ильясов, И.И. Ликвидус системы LiBr-RbBr . / И.И. Ильясов, М.Д. Авранов, И.И. Грудянов. // Журн. неорган. химии. – 1975. – Т.20. – № 1. – С. 232-234.

107. Искандаров, К.И. Тройная система Li,Rb,Cs//Br. / К.И. Искандаров, Ю.Г. Литвинов, И.И. Ильясов. // Журн. неорган. химии. – 1976. – Т. 21. – № 7. – С. 1990-1992.

108. Игнатъева Е.О. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов некоторых s^1 -элементов: дис. ... канд.хим. наук. 02.00.01, 02.00.04 / Игнатъева Елена Олеговна. – Самара. – 2012. – 223 с.

109. Гаркушин, И.К. Исследование трехкомпонентных систем $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaF-NaI}$ и $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-KF-KI}$. / И.К. Гаркушин, Е.О. Игнатъева, Е.М. Бехтерева. // Журнал неорган. химии. – 2012. – Т. 57. – № 5. – С. 800-805.

110. Саламаткина А.А. Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $\text{RbF-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$. / А.А. Саламаткина, И.М. Кондратюк. // Тез. докл. конф. Прикладная физико – неорганическая химия. – 2011. – С. 43.

111. Игнатъева, Е.О. Прогнозирование и экспериментальное подтверждение фазового комплекса системы $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{WO}_4$. / Е.О. Игнатъева, Е.М. Дворянова, И.К. Гаркушин. // Баш. Хим. Ж. – 2011. – Т. 18. – № 3. – С. 90-95.

112. Игнатъева Е.О. Анализ фазовых равновесий в ряду трехкомпонентных систем K||F,I,ЭO_4 (Э – Cr, Mo, W). / Е.О. Игнатъева, Е.М. Дворянова, И.К. Гаркушин. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13. – № 3. С. 266-270.

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

114. Бурчаков, А.В. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе Li,Rb||F,CrO_4 . / А.В. Бурчаков, Е.М. Бехтерева, И.М. Кондратюк. // Журн. неорг. химии. – 2013. – Т. 58. – № 11. – С. 1511-1516.

115. Кондратюк, И.М. Взаимодействие фторида рубидия и иодида натрия в трехкомпонентной взаимной системе Na,Rb||F,I . / И.М. Кондратюк, Е.М. Дворянова, И.К. Гаркушин. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2005. – Т. 48.

– № 10. – С.97-99.

116. Саламаткина, А.А. Исследование фазовых равновесий трехкомпонентной взаимной системы Na,Rb//F,CrO₄. / А.А. Саламаткина. // Тезисы докл. III Конф. молодых ученых по общ. и неорг. химии: Москва. – 2013. – С. 107-108.

117. Саламаткина, А.А. Исследование трехкомпонентной взаимной системы Na,Rb//I,CrO₄. / А.А. Саламаткина, Е.М. Бехтерева. // VI Всероссийская конференция с международным участием «Менделеев-2012»: Санкт-Петербург. – 2012. – С. 510-512.

118. Игнатъева, Е.О. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе Na,K||I,WO₄. / Е.О. Игнатъева, Е.М. Бехтерева, И.К. Гаркушин. // XIV Междунар. Конф. по термич. анализу и калориметрии в России (RTAC-2013): сборник трудов. – 2013. – С. 58-60.

119. Игнатъева, Е.О. Исследование трехкомпонентной взаимной системы Na,K||CrO₄,I. / Е.О. Игнатъева, Е.М. Дворянова, И.К. Гаркушин. // Тез. докл. XX Росс. молодеж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. – 2010. – С. 291-292.

120. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. // Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. – М.: Химия. – 1977. – 392 с.

121. Саламаткина, А.А. Стабильный треугольник RbI-NaF-Na₂CrO₄ четырехкомпонентной взаимной системы Na,Rb//F,I,CrO₄. / А.А. Саламаткина, Е.М. Бехтерева, И.К. Гаркушин. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. XXIII Российской молодежн. науч. конф. – 2013. – С. 231-232.

122. Саламаткина, А.А. Исследование четырехкомпонентной взаимной системы Na,Rb||F,I,CrO₄. / А.А. Саламаткина, Е.М. Бехтерева, И.К. Гаркушин. // сборник трудов X Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, Самара. – 2013. – Т. 2. – С. 63-66.

123. Wagner, M. Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. / M. Wagner. – Hanser Publications. – 2018. – P. 158-161.

124. Мощенский, Ю.В. Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК-

500. / Ю.В. Мощенский. // Приборы и техника эксперимента. – 2003. – №6. – С. 143.

125. 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.

126. Федотов, С.В. Интерфейсное программное обеспечение DSCTool. / С.В. Федотов, Ю.В. Мощенский. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т. – 2004. – 23 с.

127. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия. – 1982. – 632 с.

128. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Изд. физ.-мат. лит. – 1961. – С. 863.

129. 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.

130. Лаборатория рентгеновской дифрактометрии электронной и зондовой микроскопии СамГТУ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rdez.m.samgtu.ru/>.

131. Васина, Н.А. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. / Н.А. Васина, Е.С. Грызлова, С.Г. Шапошникова. – М.: Химия. – 1984. – 112 с.

132. Бабенко (Харченко), А.В. Исследование трехкомпонентной системы $KI-K_2CrO_4-K_2WO_4$ / А.В. Бабенко, Е.М. Бехтерева. // Тез. докл. I Междунар. молодеж. науч. конф., посвящ. 65-летию основания Физ.-техн. ин-та. – Екат-рг. – 2014. – С.217-218.

133. Бабенко (Харченко), А.В. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах $NaHal-Na_2CrO_4-Na_2WO_4$ и $KHal-K_2CrO_4-K_2WO_4$ ($Hal = Cl, I$). / А.В. Бабенко, И.К. Гаркушин, Е.М. Дворянова, С.С. Лихачева. // Журн. неорг. химии. – 2015. – Т. 60. – № 9. – С. 1265-1269.

134. Бабенко (Харченко), А.В. Фазовые равновесия в трехкомпонентной

системе $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$. / А.В. Бабенко, С.С. Лихачева, Е.М. Бехтерева. // X Междунар. Курнаковское совещание по физ.-хим. анализу. – Т. 1. – Самара. – 2013. – С. 226-229.

135. Kharchenko, A.V. Study of phase equilibria in the $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-RbBr}$ quasi-binary system / A.V. Kharchenko, E.M. Egorova, I.K. Garkushin. // XVI International conference on thermal analysis and calorimetry in Russia RTAC-2020, book of abstracts. – P. 97.

136. Пронина, А.С. Исследование трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb||Cl,CrO_4 . / А.С. Пронина, В.Д. Николькин, Е.М. Егорова. // Тез. докл. XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) Нижний Новгород: ННГУ. – 2017. – С. 420-421.

137. Бабенко (Харченко), А.В. Исследование четырехкомпонентной системы $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$. / А.В. Бабенко, Е.М. Дворянова. // Тез. Докл. III Междунар. молодежн. Науч. конф.: Физ. Технолог. Инновац. ФТИ-2016. – Екатеринбург. – 2016. – С. 330-331.

138. Бабенко (Харченко), А.В. Исследование фазовых равновесий в четырехкомпонентной системе $\text{KF-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ / А.В. Бабенко. // Мат.-лы 53-й междунар. науч. студ. конф. МНСК-2015. – Новосибирск. – 2015. – С.94.

139. Babenko (Kharchenko), A.V. Chemical Interaction in the Na,Rb||F,I,CrO_4 Quaternary Reciprocal System. / A.V. Babenko, E.M. Egorova, I.K. Garkushin // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2019 Abstracts. – St.Petersburg: Petropolis PH. Ltd. – 2019. – P. 135.

140. Бабенко (Харченко), А.В. Исследование секущего треугольника $\text{NaF-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы Na,Rb||F,I,CrO_4 . / А.В. Бабенко, Е.М. Дворянова, Т.М. Пугачева. // Современ. достиж. хим. наук: мат. Всеросс. юбилейн. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию Перм. ун-та – Пермь. – 2016. – С.39-41.

141. Бабенко (Харченко), А.В. Исследование стабильного тетраэдра $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы Na,Rb||F,I,CrO_4 . / А.В. Бабенко, Е.М. Дворянова, Т.М. Пугачева. // Фундам. проблемы и приклад.

асп. хим. науки и образ. Мат. Рос. научно-практич. конф. с междунар. участием. – Махачкала 2016. – С. 175-177.

142. Бабенко (Харченко), А.В. Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Na,Rb||F,I,CrO_4 и исследование стабильного тетраэдра $\text{NaF-RbI-RbF-Rb}_2\text{CrO}_4$. / А.В. Бабенко, Е.М. Егорова, И.К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2019. – Т. 64. – № 7. – С. 746-753.

143. Игнатъева, Е.О. Анализ фазовых равновесий в ряду трехкомпонентных систем $\text{NaF-Na}\Gamma\text{-Na}_2\text{CrO}_4$ (Γ – Cl, Br, I). / Е.О. Игнатъева, Е.М. Дворянова, И.К. Гаркушин. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13. – № 4. – С. 445-451.

144. Дворянова, Е.М. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-KF-KBr}$. / Е.М. Дворянова, Е.О. Игнатъева, И.К. Гаркушин. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24. – № 2. – С. 71-73.

145. Бурчаков, А.В. Экспериментальное исследование стабильной диагонали $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-RbI}$ трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb||I,CrO_4 . / А.В. Бурчаков, Е.М. Бехтерева, И.М. Кондратюк. // III Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии: тезисы докладов. Москва. – 2013. – С. 11-12.

146. Бурчаков, А.В. Стабильный треугольник $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb||I,CrO_4 . / А.В. Бурчаков, И.М. Кондратюк, Е.М. Бехтерева. // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013): сборник трудов. – 2013 – С. 120-122.

147. Гаркушин, И.К. Функциональные материалы на основе многокомпонентных солевых систем. / И.К. Гаркушин, Е.М. Дворянова, Т.В. Губанова, Е.И. Фролов, М.А. Истомова, А.И. Гаркушин. // Журнал неорган. химии. – 2015. – Т. 60. – № 3. – С. 374-391.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Данные ДТА по политермическим разрезам системы RbF-RbBr-Rb₂CrO₄

Таблица П. 1 – Разрез А-В

Состав, % экв.			Температура кристаллизаций, °С			
RbBr	RbF	Rb ₂ CrO ₄	1	2	3	4
60	36	4	561	-	526	523
60	33	7	562	-	-	522
60	28	12	564	-	534	522
60	24	16	566	-	542	521
60	20	20	569	-	547	522
60	18	22	572	-	551	520
60	17.5	22.5	574	-	554	522
60	17	23	575	556	554	522
60	16	24	578	559	554	522
60	13.3	26.7	582	564	554	521
60	12	28	584	577	554	-
60	7.5	32.5	591	-	-	-

Таблица П. 2 – Разрез RbBr→E₂₄ 522→E₂₄ 522

Состав, % экв.			Температура кристаллизаций, °С	
RbBr	RbF	Rb ₂ CrO ₄	1	2
60	33	7	562	522
53	38.7	8.3	524	522
52.5	39	8.5	523	522
52	39.5	8.5	-	522

Таблица П. 3 – Разрез RbBr→P₈ 554→P₈ 554

Состав, % экв.			Температура кристаллизаций, °С		
RbBr	RbF	Rb ₂ CrO ₄	1	2	3
60	17.5	22.5	574	554	522
56.5	19	24.5	558	554	522
55.5	19.5	25	556	554	522
55	19.7	25.3	-	554	522