

УДК 544.1+544.015.3+544.018.4

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ И ВЫДЕЛЕНИЕ НИЗКОПЛАВКИХ ОБЛАСТЕЙ НА ОСНОВЕ 3D-МОДЕЛИ СТАБИЛЬНОГО ТРЕУГОЛЬНИКА $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KBr}$

©2024 г. А. В. Бурчаков *, У. А. Емельянова, И. К. Гаркушин, Е. М. Дворянова, А. А. Финогенов

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: av-burchakov@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 09.04.2024 г.

Принята к публикации 09.04.2024 г.

Галогениды щелочных металлов находят применение в качестве теплоаккумулирующих материалов, электролитов для химических источников тока, растворителей неорганических веществ. Важное значение для построения фазовых диаграмм тройных и многокомпонентных систем имеет моделирование по элементам ограничения. С применением программ трехмерной векторной графики построена 3D-модель фазовых равновесных состояний квазитройной системы $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KBr}$, являющейся стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$. На основе 3D-модели впервые построены политермические, изотермические разрезы и политерма кристаллизации фаз. На двух политермических разрезах доказано наличие областей граничных твердых растворов на основе фторида натрия, областей расслоения двух жидких фаз, а также показана последовательность кристаллизующихся фаз. На изотермическом разрезе при 620 °С разграничены поля жидкой фазы и сосуществующих двух и трех фаз. Политерма представлена тремя полями кристаллизации: граничного твердого раствора на основе фторида натрия, бромида калия и фторида лития, в котором очерчена область расслаивания двух жидких фаз. Стабильный характер треугольника $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KBr}$ подтвержден термодинамическим расчетом для нескольких температур взаимодействия смесей веществ, входящих в нестабильный треугольник $\text{LiBr}-\text{NaF}-\text{KF}$. Политерма кристаллизации позволяет выбрать смеси в диапазоне температур 625–650 и 625–700 °С для практического использования в качестве расплавляемых электролитов среднетемпературных химических источников тока и в качестве расплавов-растворителей неорганических веществ.

Ключевые слова: галогениды, компьютерное моделирование, политермические разрезы, изотермические разрезы, политерма кристаллизации

DOI: 10.31857/S0002337X24050077, EDN: MWTGEV

ВВЕДЕНИЕ

В современной технике и технологии значительное количество процессов связано с применением смесей галогенидов лития, натрия и калия в качестве теплоаккумулирующих материалов [1–8], электролитов для химических источников тока [9–13]. Возрождается интерес к реакторам с расплавами солей, в которых используются хлоридные и фторидные эвтектики [14–16]. В работах приведены и другие области примене-

ния смесей солей как в расплавленном, так и в твердом состояниях. Применение расплавов в различных областях промышленности и научных исследованиях основано на изучении свойств расплавов и протекающих в них химических процессов [17–29]. Применяемые солевые смеси галогенидов включают два или три компонента. Это связано со сложностью исследования систем с числом компонентов четыре и более. Для выявления перспективных в прикладном отношении сплавов необходимы данные

о фазовых равновесиях с участием указанных солей [30].

Целью настоящей работы является построение 3D-модели фазовых равновесных состояний квазитройной системы LiF–NaF–KBr, описание и исследование химического взаимодействия, выявление низкоплавкой области концентраций для возможного практического применения в качестве электролитов химических источников тока и расплавов-растворителей неорганических веществ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работе [31] предлагается методика построения фазового комплекса трехкомпонентной системы в виде 3D-модели. Технология основана на координатном методе построения точек, полученных экспериментально. Расчетной программой служит МО Excel, графической – редактор трехмерной векторной графики, программа автоматизированного проектирования КОМПАС-3D [32,33]. (Лицензионное соглашение Самарского государственного технического университета на использование программного

комплекса автоматизированных систем, разработанного ЗАО “АСКОН” К-09–000285.)

3D-моделирование фазового комплекса квазитройной системы LiF–NaF–KBr. Квазитройная система LiF–NaF–KBr является стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-$. Призма составов приведена на рис. 1.

Используя данные по двойной (NaF–LiF), квазидвойным (LiF–KBr, LiF–NaF) и квазитройной (LiF–NaF–KBr) системам [34–41], построим 3D-модель квазитройной системы по методике [42] (рис. 2). На модели отражены три поверхности кристаллизации: LiF, NaF и KBr, которые пересекаются по трем моновариантным кривым, сходящимся в тройной эвтектике E 625. Приведенная модель позволяет построить политермические, изотермические разрезы и политерму кристаллизации фаз. На рис. 3 приведена t – x -диаграмма разреза BC (B – 30 мол. % LiF + 70 мол. % NaF; C – 30 мол. % LiF + 70 мол. % KBr), параллельного стороне NaF–KBr треугольника составов. На рис. 4 приведена t – x -диаграмма разреза SK_2 (S – 50 мол. % LiF + 50 мол. % NaF; K_2 – 50 мол. % LiF + 50 мол. % KBr), также параллельного стороне NaF–KBr треугольника составов.

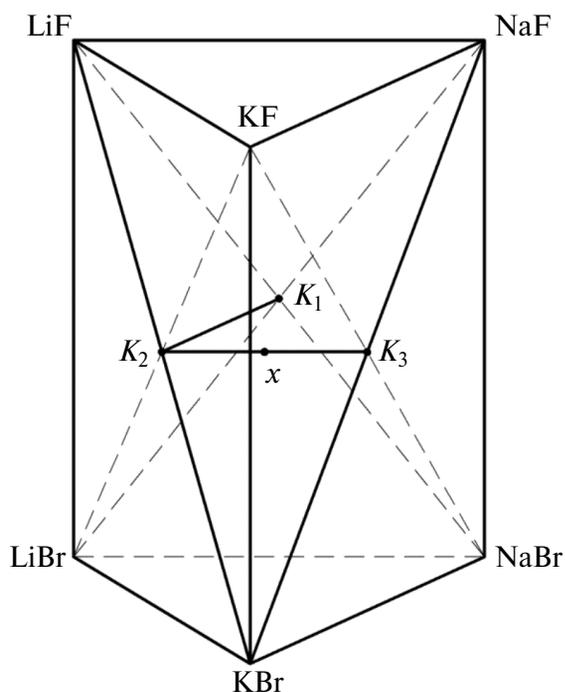


Рис. 1. Расположение линий конверсии в призме составов и древо фаз системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-$.

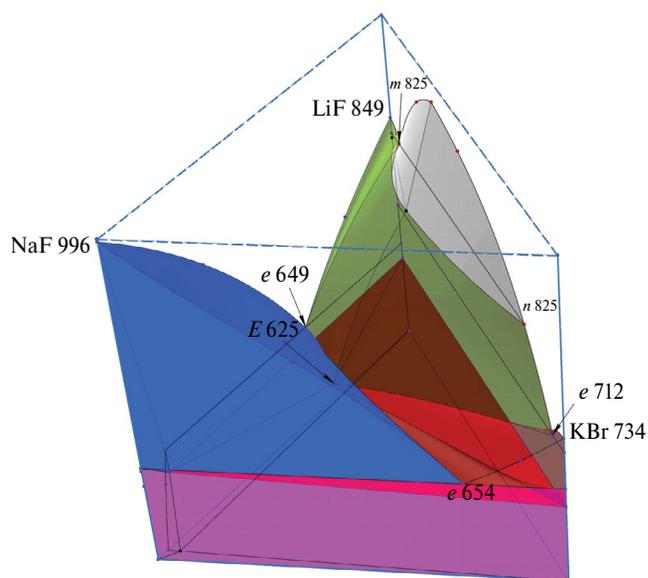


Рис. 2. Компьютерная 3D-модель квазитройной системы LiF–NaF–KBr.

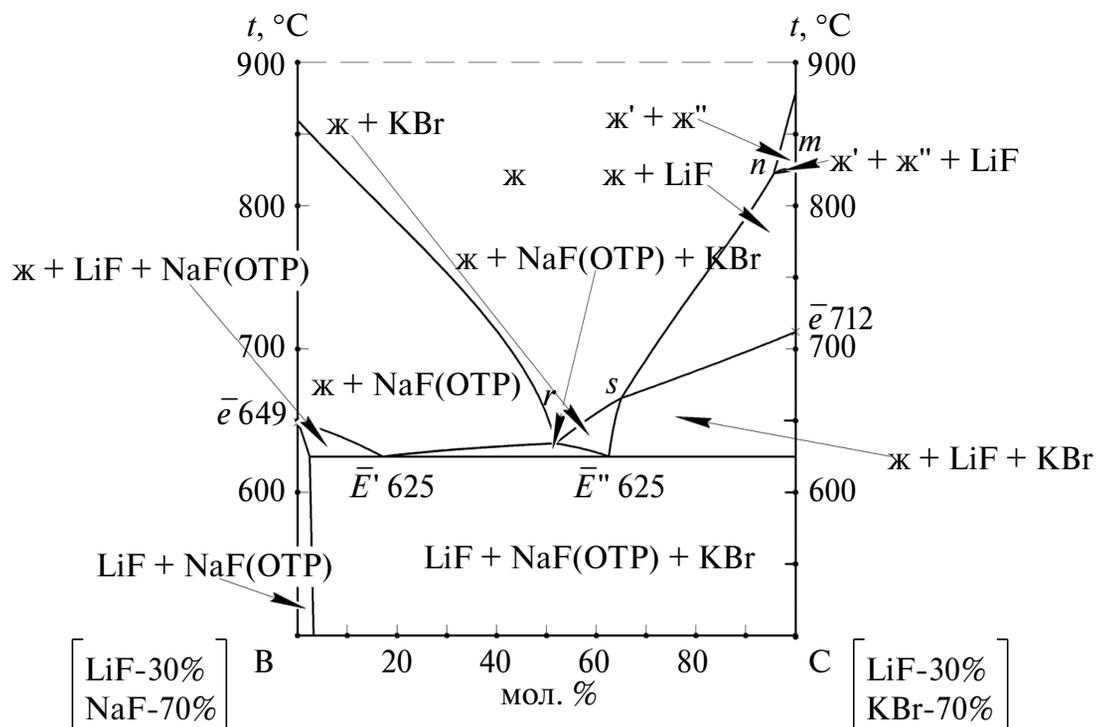


Рис. 3. t - x -диаграмма разреза BC квазитройной системы LiF-NaF-KBr , построенная из 3D-модели (ОТР – ограниченный твердый раствор).

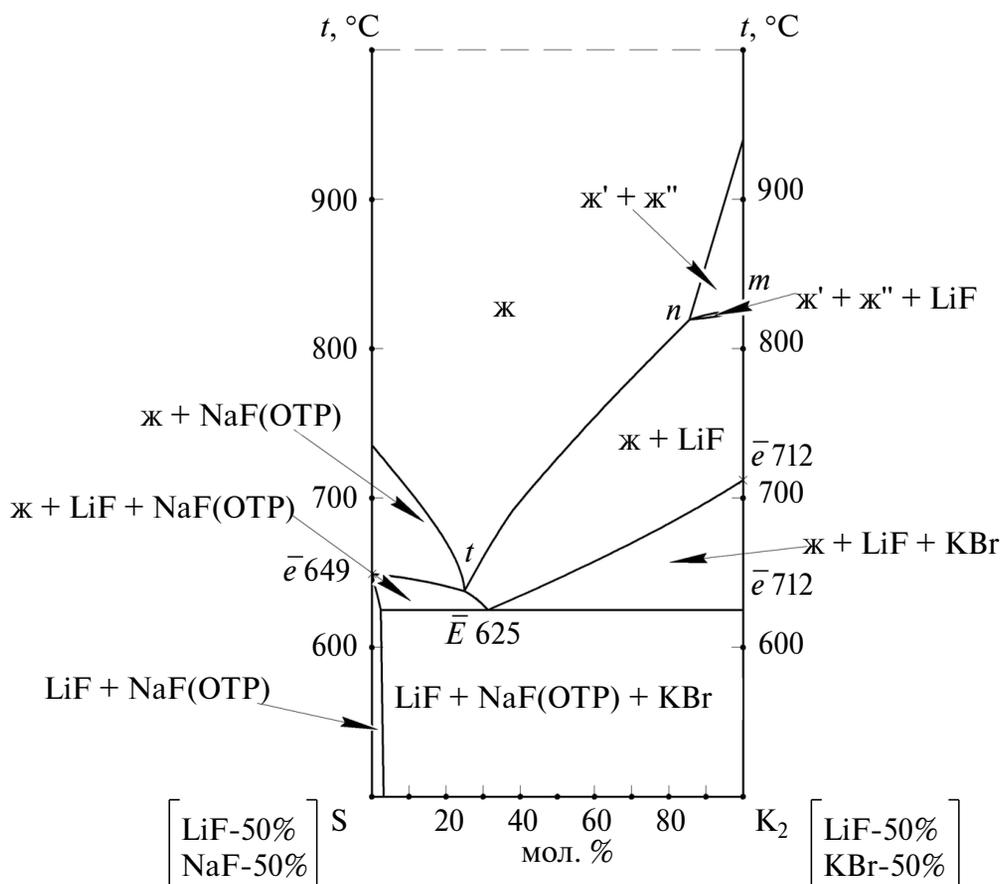


Рис. 4. t - x -диаграмма разреза SK_2 квазитройной системы LiF-NaF-KBr , построенная из 3D-модели.

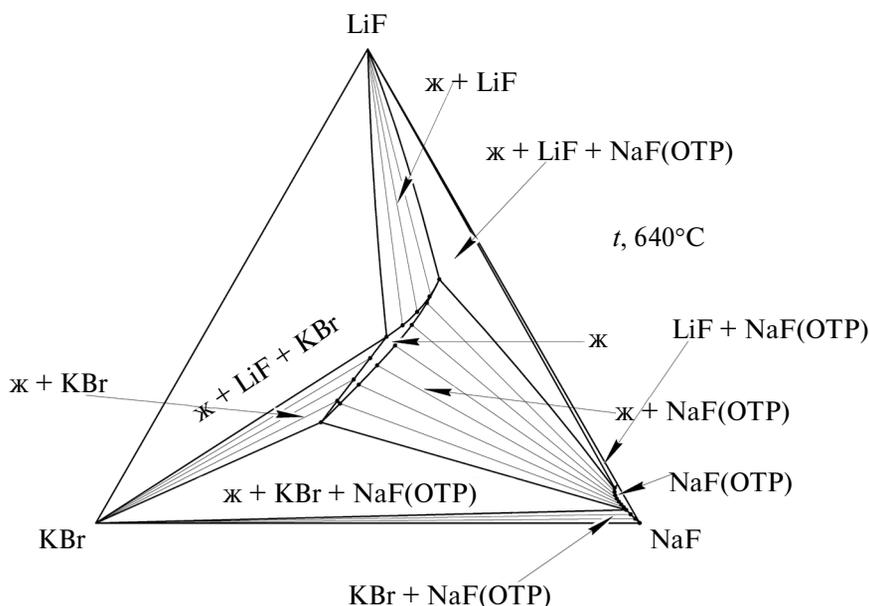


Рис. 5. Изотермический разрез при температуре 640 °С квазитройной системы LiF–NaF–KBr, построенный из 3D-модели.

На рис. 5 изображен изотермический разрез при температуре 640 °С, построенный из 3D-модели квазитройной системы LiF–NaF–KBr. На рис. 6 изображена политерма кристаллизации, построенная из 3D-модели квазитройной системы LiF–NaF–KBr.

Химическое взаимодействие в трехкомпонентных взаимных системах четырехкомпонентной взаимной системы. Расчет энтальпий и энергий Гиббса реакций обмена в смесях,

отвечающих точкам конверсии тройных взаимных систем и центральной точке x на линии конверсии K_2 – K_3 (рис. 1, 7) [43–50] для температур 298, 400, 600, 800 и 1000 К (табл. 1, 2), показал незначительные абсолютные и относительные отклонения в определении направления реакций обмена при указанных температурах. Только для $T=1000$ К имеются отклонения до ~20% по сравнению со стандартными энтальпиями и энергиями Гиббса реакций обмена.

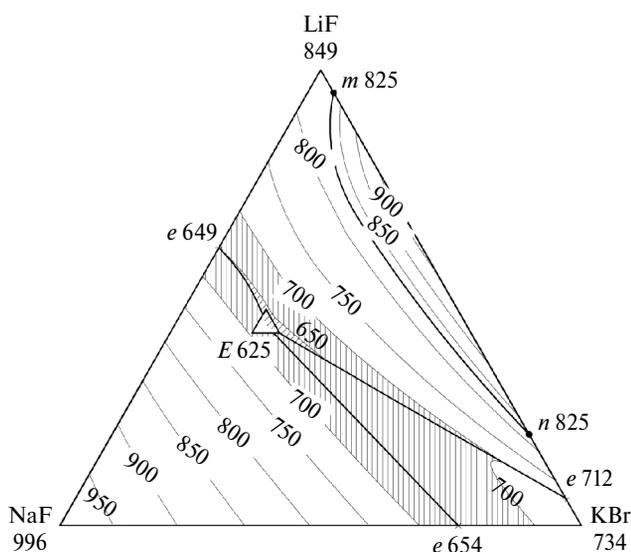


Рис. 6. Политерма кристаллизации квазитройной системы LiF–NaF–KBr, построенная из 3D-модели.

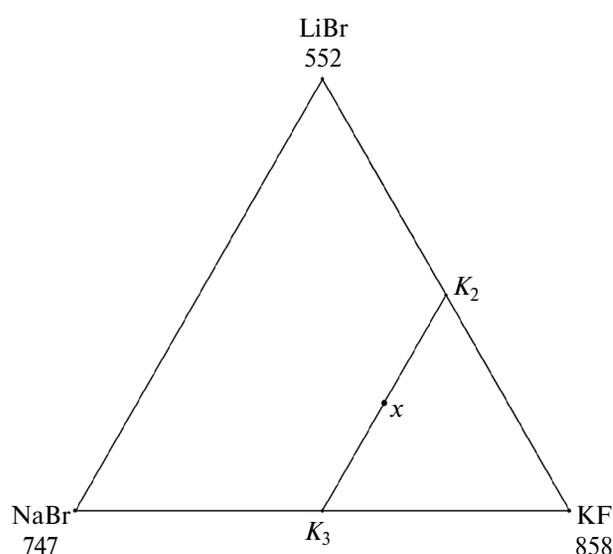


Рис. 7. Расположение смеси x на линии конверсии K_2 – K_3 в нестабильном треугольнике LiBr–NaBr–KF.

Таблица 1. Энтальпии и энергии Гиббса реакций обмена в смесях, отвечающих точкам полной конверсии тройных взаимных систем

Система	Реакции в смесях, отвечающих точкам полной конверсии	Температура, К	$\Delta_r H$, кДж	$-\Delta_r G$, кДж
$\text{Li}^+ \cdot \text{Na}^+ \parallel \text{F}^- \cdot \text{Br}^-$	$K_1: \text{NaF} + \text{LiBr} = \text{LiF} + \text{NaBr}$	298	51.995	51.225
		400	52.205	50.907
		600	52.397	50.214
		800	53.010	49.419
		1000	71.700	44.595
$\text{Li}^+ \cdot \text{K}^+ \parallel \text{F}^- \cdot \text{Br}^-$	$K_2: \text{KF} + \text{LiBr} = \text{LiF} + \text{KBr}$	298	91.019	88.350
		400	91.464	87.566
		600	91.845	85.539
		800	92.618	83.336
		1000	110.820	77.126
$\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ \parallel \text{F}^- \cdot \text{Br}^-$	$K_3: \text{NaBr} + \text{KF} = \text{NaF} + \text{KBr}$	298	39.024	37.125
		400	39.259	36.659
		600	39.448	35.325
		800	39.608	33.917
		1000	39.120	32.531

Таблица 2. Энтальпии и энергии Гиббса, отвечающие смеси центральных точек линий конверсии K_2-K_3 системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$

Центральная точка линии конверсии	Реакция	Температура, К	$\Delta_r H$, кДж	$-\Delta_r G$, кДж
$x(K_2 - K_3)$	$\text{LiBr} + \text{NaBr} + 2\text{KF} = \text{LiF} + \text{NaF} + 2\text{KBr}$	400	130.723	124.225
		600	131.293	120.864
		800	132.226	117.253
		1000	149.94	109.657

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили методом термогравиметрического анализа на дериватографе Q-1500 D [51]. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 15 °С/мин. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный оксид алюминия квалификации “ч.д.а”. Точность измерения температур составляла ± 2.5 °С при точности взвешивания 0.1% на электронных весах AdventurerOhausRV214. Рентгенофазовый анализ образцов осуществлен на дифрактометре ARLX’TRA [52, 53] (излу-

чение CuK_α , b-никелевый фильтр ($I = 15$ мА, $U = 30$ кВ)).

Кривая нагревания Δt смеси x (50% KF + 25% LiBr + 25% NaBr, рис. 8) содержит несколько размытый экзоэффект, начинающийся при 322 °С и заканчивающийся при 350 °С, а также три эндоэффекта: при 576, 627 и 644 °С. Кривая охлаждения Δt (рис. 9) из расплава имеет три экзоэффекта: при 643, 604 и 580 °С. Рентгенограмма (рис. 10) подтвердила наличие трех фаз: LiF+NaF (ОТР)+KBr(ОТР). Также имеется незначительное количество NaBr(ОТР).



Рис. 8. Термогравиметрические кривые нагрева смеси х порошков. 50 мол. % KF + 25 мол. % LiBr + 25 мол. % NaBr.

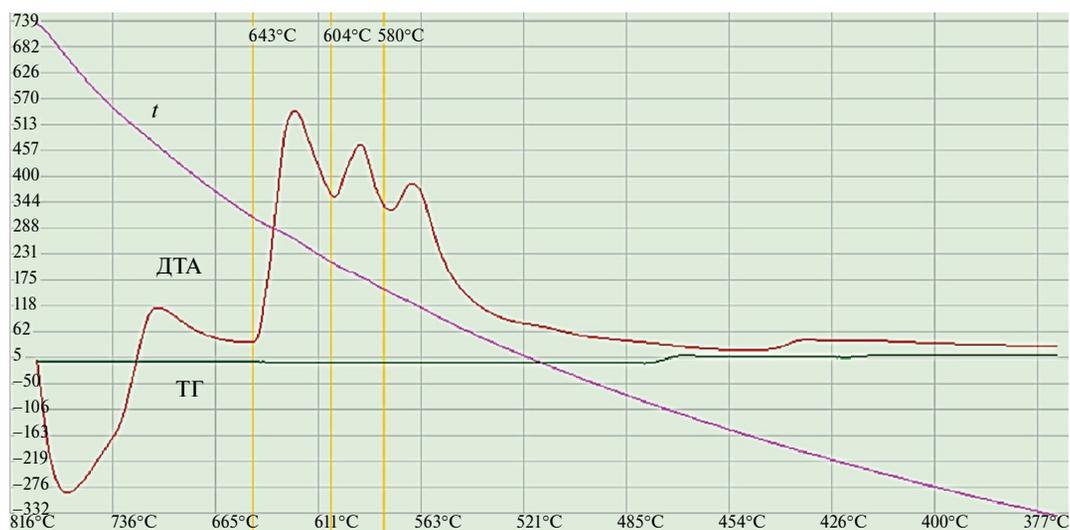


Рис. 9. Термогравиметрические кривые охлаждения смеси х порошков 50 мол. % KF + 25 мол. % LiBr + 25 мол. % NaBr.

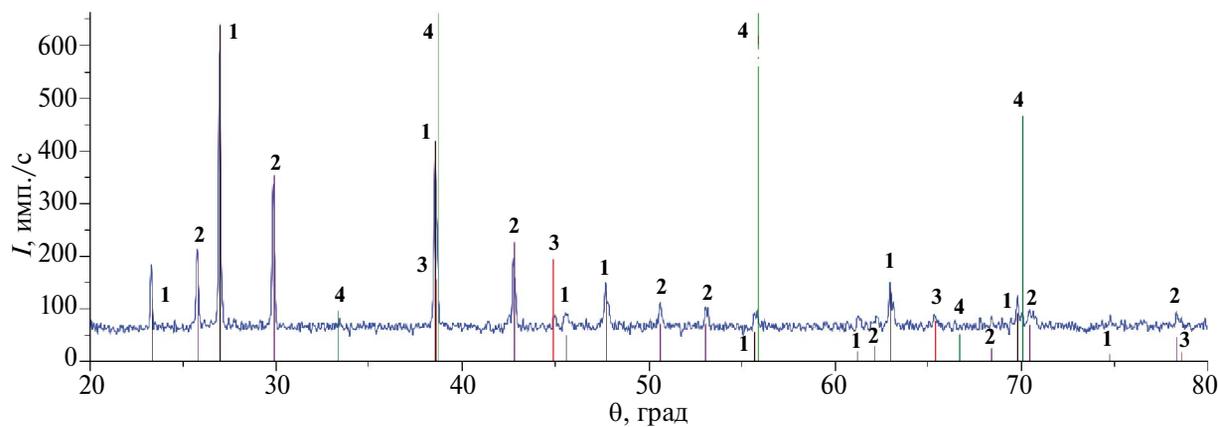


Рис. 10. Рентгенограмма смеси х порошков 50 мол. % KF + 25 мол. % LiBr + 25 мол. % NaBr после реакции: 1 – KBr(OTP), 2 – NaBr(OTP), 3 – LiF, 4 – NaF(OTP).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полиэтермический разрез BC (рис. 3) пересекает три поля кристаллизации: NaF(ОТР) , LiF и KBr . Выше линии ликвидуса — однофазное поле. Кривые кристаллизации NaF(ОТР) , KBr и LiF пересекаются в точках r , s ликвидуса. На t - x -диаграмме отмечены пять двухфазных ($\text{ж}+\text{NaF(ОТР)}$, $\text{ж}+\text{KBr}$, $\text{ж}+\text{LiF}$, $\text{ж}'+\text{ж}''$, $\text{LiF}+\text{NaF(ОТР)}$) и пять трехфазных ($\text{ж}+\text{LiF}+\text{NaF(ОТР)}$, $\text{ж}+\text{NaF(ОТР)}+\text{KBr}$, $\text{ж}+\text{LiF}+\text{KBr}$, $\text{ж}'+\text{ж}''+\text{LiF}$, $\text{LiF}+\text{NaF(ОТР)}+\text{KBr}$) полей.

t - x -диаграмма разреза SK_2 (рис. 4) представлена одним однофазным полем жидкости выше ликвидуса, четырьмя двухфазными полями ($\text{ж}+\text{NaF(ОТР)}$, $\text{ж}+\text{LiF}$, $\text{ж}'+\text{ж}''$, $\text{NaF(ОТР)}+\text{LiF}$) и четырьмя трехфазными полями ($\text{ж}+\text{NaF(ОТР)}+\text{LiF}$, $\text{ж}+\text{LiF}+\text{KBr}$, $\text{ж}'+\text{ж}''+\text{LiF}$, $\text{LiF}+\text{NaF(ОТР)}+\text{KBr}$). Кривые ликвидуса пересекаются в точках t и n . Квазитройная эвтектика E 625 отражается на разрезе проекцией 625 из полюса кристаллизации LiF .

Изотермический разрез (рис. 5) при 640°C , построенный из $3D$ - модели, включает две однофазные (ж , NaF(ОТР)), четыре двухфазные ($\text{ж}+\text{KBr}$, $\text{ж}+\text{LiF}$, $\text{ж}+\text{NaF(ОТР)}$, $\text{NaF(ОТР)}+\text{KBr}$) и три трехфазные ($\text{ж}+\text{LiF}+\text{KBr}$, $\text{ж}+\text{LiF}+\text{NaF(ОТР)}$, $\text{ж}+\text{NaF(ОТР)}+\text{KBr}$) области. Также из $3D$ -модели построена полиэтерма кристаллизации (рис. 6) в проекции на плоскость треугольника составов $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KBr}$. В поле кристаллизации LiF очерчена область расслаивания ($\text{ж}'+\text{ж}''$).

На кривой ДТА нагревания смеси x (рис. 8) на линии конверсии K_2-K_3 стабильного треугольника $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KBr}$ экзоэффект отвечает реакции обмена, а три эндоэффекта соответствуют температуре плавления четверной эвтектики в тетраэдре ($\Delta t = 11^\circ\text{C}$) $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{NaBr}-\text{KBr}$ [31], вторичной кристаллизации и температуре ликвидуса. На кривой ДТА охлаждения расплава x (рис. 9), согласно схеме кристаллизации на рис. 11, первичной кристаллизации при 644°C отвечает KBr(ОТР) , вторичной — $\text{KBr(ОТР)}+\text{NaF(ОТР)}$, третичной — $\text{KBr(ОТР)}+\text{NaF(ОТР)}+\text{LiF}$.

Экзоэффекты, отвечающие вторичной и третичной кристаллизации, показывают незначительное переохлаждение. Данные РФА (рис. 10) свидетельствуют о том, что кроме основных фаз дополнительно присутствует NaBr вследствие явления “дивергенции”, т.е. несоответствия жидкой и твердых фаз [31].

Несколько размытые экзоэффекты на рис. 8, 9 связаны, по-видимому, с недостаточным уплотнением реакционной смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В редакторе трехмерной векторной графики, включающем программу автоматизированного проектирования КОМПАС-3D, построена $3D$ -модель стабильного треугольника $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KBr}$, из которой получены два полиэтермических разреза в поле кристаллизации фторида лития и изотермический разрез при 640°C . Данные разрезов позволили установить последовательность кристаллизующихся фаз и их соотношение. Впервые построена полиэтерма кристаллизации стабильного треугольника $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KBr}$.

Рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса реакций для смесей в точках полной конверсии тройных взаимных систем и для центральной точки x линии конверсии K_2-K_3

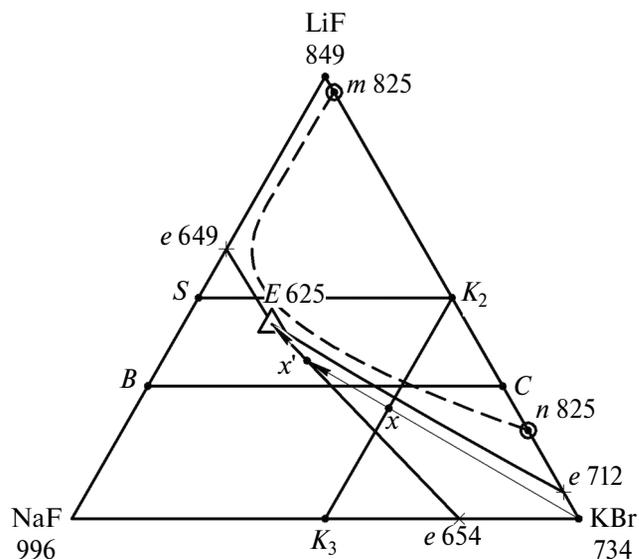


Рис. 11. Схема кристаллизации смеси 4 на линии конверсии K_2-K_3 в стабильном треугольнике $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KBr}$.

четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$. Показано, что необратимый характер взаимодействия сохраняется для стандартной температуры и для 400, 600, 800, 1000 °С.

Выделены низкоплавкие области концентраций на политерме с температурами плавления 625–650 и 625–700 °С. Смеси в указанных концентрационных областях могут быть использованы в качестве расплавляемых электролитов и расплавов-растворителей неорганических веществ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023–0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г.* Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.
2. *Чернеева Л.И., Родионова Е.К., Мартынова Н.М.* Энтальпия плавления солевых эвтектик. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: Ин-т высоких температур АН СССР, 1980. № 3. С. 23.
3. *Ma L., Zhang C., Wu Yu. et al.* Comparative Review of Different Influence Factors on Molten Salt Corrosion Characteristics for Thermal Energy Storage // *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 2012. V. 235. P. 111485–111497. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111485>
4. *Caraballo A., Galán-Casado S., Caballero Á. et al.* Molten Salts for Sensible Thermal Energy Storage: A Review and an Energy Performance Analysis // *Energies.* 2021. V. 14. № 4. P. 1197–1211. <https://doi.org/10.3390/en14041197>
5. *Bauer T., Odenthal Ch., Bonk A.* Molten Salt Storage for Power Generation // *Chem. Ing. Tech.* 2021. V. 93. № 4. P. 534–546. <https://doi.org/10.1002/cite.202000137>
6. *Yuan K., Shi J., Aftab W. et al.* Engineering the Thermal Conductivity of Functional Phase-Change Materials for Heat Energy Conversion, Storage, and Utilization // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 8. P. 1904228–1904258. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>
7. *Бабаев Б.Д.* Высокотемпературные фазо-переходные теплоаккумулирующие материалы на основе системы $\text{Li, Na, Ca, Ba} \parallel \text{F, MoO}_4$ и их свойства // *Теплофизика высоких температур.* 2014. Т. 52. № 4. С. 568–571. <https://doi.org/10.7868/S0040364414040036>
8. *Вердиева З.Н., Вердиев Н.Н., Мусаева П.А., Сириева Я.Н.* Тепловое аккумулирование на базе эвтектик солевых систем из галогенидов и сульфатов щелочноземельных металлов // *Химическая термодинамика и кинетика. Сб. материалов XI Междунар. науч. конф. Великий Новгород: Новгородск. гос. ун-т им. Ярослава Мудрого, 2021. С. 51–52.*
9. *Коровин Н.В., Скундин А.М.* Химические источники тока: Справочник. М.: МЭИ, 2003. 740 с.
10. *Коровин Н.В.* Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
11. *Баталов Н.Н.* Высокотемпературная электрохимическая энергетика. Успехи и проблемы // *Тез. докл. XI Междунар. конф. по физхимии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов: Екатеринбург. 1998. Т. 1. С. 3–4.*
12. *Masset P., Guidotti R.A.* Review Thermal Activated (Thermal) Battery Technology Part II. Molten Salt Electrolytes // *J. Power Sources.* 2007. V. 164. № 1. P. 397–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.080>
13. *Khokhlov V.A.* On the Classification of Molten Salt Electrolytes // *Russ. Metall.* 2010. V. 2010. № 2. P. 96–104. <https://doi.org/10.1134/S0036029510020047>
14. *Блинкин В.Л., Новиков В.Н.* Жидкосолевые ядерные реакторы. М.: Атомиздат, 1978. 111 с.
15. *Делимарский Ю.К., Барчук Л.П.* Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.

16. *Баби́ков Л.Г и др.* Топливо энергетического реактора на быстрых нейтронах с активной зоной в виде солевого расплава для конверсии тория-232 в уран-233: Патент № 2577756 РФ № 2011152408/07. БИ. № 18.
17. *Трифонов К.И., Заботин И.Ф., Катыхиев С.Ф., Никифоров А.Ф.* Электропроводность расплавов смесей трихлорида гадолиния с хлоридами натрия и калия // *Расплавы*. 2017. № 6. С. 512–515
18. *Trifonov K.I., Zabotin I.F., Krotov V.E., Nikiforov A.F.* Density and Molar Volume of Molten $GdCl_3-NaCl$ and $GdCl_3-KCl$ Binary Mixtures // *Russ. Metall*. 2019. № 8. P. 838–841 <https://doi.org/10.1134/S0036029519080147>
19. *Гаркушин И.К.* Применение солевых, оксидно-солевых и оксидных составов в технологии // *Термический анализ и фазовые равновесия*. Пермь: Пермск. гос. ун-т, 1984. С. 101–111.
20. *Делимарский Ю.К.* Химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1980. 323 с.
21. *Присяжный В.Д., Кириллов С.А.* Химические процессы в расплавленных солевых средах // *Ионные расплавы*. 1975. № 3. С. 82 – 90.
22. *Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V.* Evaluating Physical Properties of Molten Salt Reactor Fluoride Mixtures // *J. Fluorine Chem.* 2009. V. 130. № 1. P. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.018>
23. *Sangster J., Pelton A. D.* Thermodynamic Calculation of Phase Diagrams of 60 Common-Ion Ternary Systems with Ordinary Ions Containing Cations Li, Na, K, Rb, Cs and Anions F, Cl, Br, I // *J. Phase Equilib.* 1991. V. 12. P. 511–537. <https://doi.org/10.1007/BF02645064>
24. *Sangster J., Pelton A. D.* Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of 70 Binary Alkali-Halide Systems Containing Common Ions // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1987. V. 16. № 3. P. 509–561. <https://doi.org/10.1063/1.555803>
25. *Минченко В.И., Степанов В.П.* Ионные расплавы: упругие и калориметрические свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2008. 340 с.
26. *Janz G.J.* Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts // *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1988. V. 17. № 2. P. 319.
27. *Делицын Л.М., Кулумбе́гов Р.В., Синельщиков В.А., Попель О.С., Сульман М.Г.* Ликвационная плавка в системе $LiAlSi_2O_6-Na_2SO_4-NaF$ как метод получения фторида лития // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 10. С. 1101–1110. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22100062>
28. *Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Яковлев В.М., Новиков В.А.* Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в трехкомпонентной взаимной системе $Li^+, Rb^+ || Br^-, CrO_4^{2-}$ // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 11. С. 1219–1230. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110082>
29. *Истомова М.А., Гаркушин И.К.* Трехкомпонентная взаимная система $Li^+, K^+ || Br^-, WO_4^{2-}$ // *Неорган. материалы*. 2023. Т. 59. № 7. С. 822–829. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23070060>
30. *Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Дворянова Е.М., Данилушкина Е.Г.* Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2007. 148 с.
31. *Бурчаков А.В.* Моделирование фазового комплекса многокомпонентных систем с учетом хроматов и галогенидов щелочных металлов: Дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04. Самара: СамГТУ, 2015. 195 с.
32. *Ганин Н.Б.* Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС – 3D V13. 8-е изд. перераб. и доп. М.: ДМК Пресс, 2011. 320 с.
33. *Kang J.* 3D Stereo Spatial Phase Diagram for Typical Complex Ternary System // *Material Sci Eng.* 2019. V. 3(1). P. 38–40. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.200>
34. *Гаркушин И.К., Истомова М.А., Гаркушин А.И., Егорцев Г.Е.* Химическое взаимодействие эквивалентных количеств MF и NaBr (M – K, Rb, Cs) при термическом активировании и кристаллизация из расплава // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 55–62. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6159>
35. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I. Двойные системы с общим анионом. М.: Металлургия, 1977. 216 с.

36. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. М.: Metallurgia, 1977. 304 с.
37. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Metallurgia, 1979. 204 с.
38. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. М.: Химия, 1977. 328 с.
39. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. М.: Химия, 1977. 392 с.
40. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы. М.: Химия, 1977. 216 с.
41. *Гаркушин И.К., Чугунова М.В., Милов С.Н.* Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 140 с.
42. *Бурчаков А.В., Емельянова У.А., Гаркушин И.К.* Анализ фазового комплекса пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ // Матер. II съезда химиков респ. Дагестан. Махачкала: Изд-во ДГУ, 2019. С. 120–122.
43. *Глушко В.П.* Термические константы веществ. Справочник. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
44. *Глушко В.П.* Термические константы веществ. Справочник. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.
45. *Varin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995. 1117 p.
46. *Радищев В.П.* Многокомпонентные системы. М. 1963. – Деп. в ВИНТИ АН СССР. № 1516–63. С. 502.
47. *Посыпайко В.И.* Методы исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1978. 255 с.
48. *Посыпайко В.И.* Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных солевых систем // Докл. АН СССР. 1975. Т. 23. № 5. С. 1191–1194.
49. *Козырева Н.А.* Матрицы фигур конверсии пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей // Докл. РАН. 1992. Т. 325. № 3. С. 530–535.
50. *Трунин А.С.* Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: Изд-во СамГТУ, 1997. 308 с.
51. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
52. *Ковба Л.М.* Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.
53. *Уманский Я.С.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Metallurgia, 1982. 632 с.