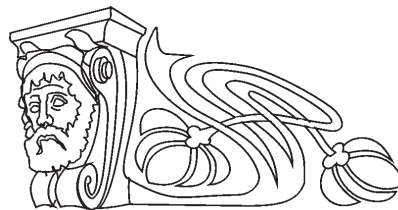




Научная статья

УДК 544.1+544.015.3+544.018.4

Описание и исследование химического взаимодействия в системе $\text{Li}^+, \text{Na}^+ \mid \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$



А. В. Бурчаков¹✉, И. К. Гаркушин¹, Е. М. Дворянова¹,
У. А. Емельянова¹, А. И. Замалдинова¹, М. В. Чугунова²

¹Самарский государственный технический университет, Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

²Институт «РЕАВИЗ», Россия, 443030, г. Самара, ул. Чкалова, д. 100

Бурчаков Александр Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия», av-burchakov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3202-3405>

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор кафедры «Общая и неорганическая химия», gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Дворянова Екатерина Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия», dvoryanova_kat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4370-0990>

Емельянова Ульяна Александровна, аспирант кафедры «Общая и неорганическая химия», uliana_sergeeva@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6137-249X>

Замалдинова Алёна Игоревна, студент 4-го курса, alenazamzam11@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0008-4950-9752>

Чугунова Марина Владимировна, кандидат химических наук, доцент, zave-marina@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0000-2511-4539>

Аннотация. Применение расплавов в различных областях промышленности и научных исследованиях основано на изучении свойств расплавов и химических процессов, протекающих в них. В современной технике и технологии значительное количество процессов связано с применением смесей галогенидов лития, натрия в качестве смесей, аккумулирующих тепло, в качестве электролитов для среднетемпературных химических источников тока. Интерес к исследованию с участием таких систем непрерывно возрастает. Рассчитаны тепловые эффекты реакций обмена и энергии Гиббса в тройных взаимных системах четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+ \mid \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$, а также для смеси, отвечающей центральной точке линии конверсии. Линия конверсии получается в результате пересечения нестабильного и стабильного треугольников. В соответствии с данными расчетов показано, что линии конверсии в остове составов пересекаются в точке конверсии K_3 с максимальным тепловым эффектом реакции, равным сумме тепловых эффектов реакций (а также энергий Гиббса) для смесей, отвечающих точкам конверсии K_1 и K_2 . Для подтверждения стабильности треугольника LiF-NaCl-NaBr , связывающего стабильный тетраэдр LiF-NaCl-NaBr-NaF и стабильный пентагон $\text{LiF-LiCl-LiBr-NaCl-NaBr}$, изучено взаимодействие исходной смеси порошков 50 мол.% $\text{NaF}+25$ мол.% $\text{LiCl}+25$ мол.% LiBr методом термогравиметрии. Проведено отнесение температур фазовых переходов на кривой нагревания смеси. При нагревании со скоростью 20 К/мин экзотермический эффект начинается с 463 °С и завершается при 504 °С. Для стабильного треугольника показана схема кристаллизации расплава состава центральной точки линии конверсии. Стабильные кристаллизующиеся фазы подтверждены рентгенофазовым анализом.

Ключевые слова: четырехкомпонентная взаимная система, галогениды щелочных металлов, стабильный треугольник, термогравиметрия, реакции обмена, линия конверсии, точка конверсии, рентгенофазовый анализ

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

Для цитирования: Бурчаков А. В., Гаркушин И. К., Дворянова Е. М., Емельянова У. А., Замалдинова А. И., Чугунова М. В. Описание и исследование химического взаимодействия в системе $\text{Li}^+, \text{Na}^+ \mid \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 2. С. 144–152. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-2-144-152>, EDN: IRNGCW

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Description and investigation of chemical interaction in the $\text{Li}^+, \text{Na}^+ \mid \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ system

A. V. Burchakov¹✉, I. K. Garkushin¹, E. M. Dvoryanova¹,
U. A. Emelyanova¹, A. I. Zamaldinova¹, M. V. Chugunova²

¹Samara State Technical University, 244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia

²Institute "REAVIZ", 100 Chkalova St., Samara 443030, Russia

© Бурчаков А. В., Гаркушин И. К., Дворянова Е. М.,
Емельянова У. А., Замалдинова А. И., Чугунова М. В., 2024



Alexander V. Burchakov, av-burchakov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3202-3405>

Ivan K. Garkushin, gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Ekaterina M. Dvoryanova, dvoryanova_kat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4370-0990>

Ulyana A. Emelyanova, uliana_sergeeva@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6137-249X>

Alena I. Zamaldinova, alenazamzam11@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0008-4950-9752>

Marina V. Chugunova, zave-marina@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0000-2511-4539>

Abstract. The use of melts in various fields of industry and scientific research is based on the study of the properties of melts and the chemical processes occurring in them. In modern engineering and technology, a significant number of processes are associated with the use of mixtures of lithium and sodium halides as mixtures that accumulate heat, as electrolytes for medium-temperature chemical current sources. Therefore, the interest in the study of systems involving such systems is continuously increasing. The paper calculates the thermal effects of exchange reactions and Gibbs energy in ternary reciprocal systems of a quaternary reciprocal system $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$, as well as for a mixture corresponding to the central point of the conversion line. The conversion line is obtained as a result of the intersection of unstable and stable triangles. In accordance with the calculation data, it is shown that the conversion lines in the skeleton of the compositions intersect at the conversion point K_3 with the maximum thermal effect of the reaction equal to the sum of the thermal effects of the reactions (as well as the Gibbs energies) for mixtures corresponding to the conversion points K_1 and K_2 . To confirm the stability of the LiF-NaCl-NaBr triangle linking the stable tetrahedron LiF-NaCl-NaBr-NaF and the stable pentatope $\text{LiF-LiCl-LiBr-NaCl-NaBr}$, the interaction of the initial powder mixture of 50 mol % $\text{NaF} + 25 \text{ mol. \% LiCl} + 25 \text{ mol. \% LiBr}$ has been studied by thermogravimetry. The phase transition temperatures are assigned to the heating curve of the mixture. When heated at a rate of 20 K/min, the exothermic effect begins at 463 °C and ends at 504 °C. For a stable triangle, a melt crystallization scheme of the composition of the central point of the conversion line is shown. Stable crystallizing phases have been confirmed by X-ray phase analysis.

Keywords: quaternary reciprocal system, alkali metal halides, stable triangle, thermogravimetry, exchange reactions, conversion line, conversion point, X-ray phase analysis

Acknowledgements. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSSE-2023-0003) as part of the state task of the Samara State Technical University.

For citation: Burchakov A. V., Garkushin I. K., Dvoryanova E. M., Emelyanova U. A., Zamaldinova A. I., Chugunova M. V. Description and investigation of chemical interaction in the $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ system. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 2, pp. 144–152 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-2-144-152>, EDN: IRNGCW

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Применение расплавов в различных областях промышленности и научных исследованиях основано на изучении свойств расплавов и химических процессов, протекающих в них [1–9]. В современной технике и технологии значительное количество процессов связано с применением смесей галогенидов лития, натрия в качестве смесей, аккумулирующих тепло [10, 11], в качестве электролитов для среднетемпературных химических источников тока [12–14]. Применяемые солевые смеси галогенидов включают преимущественно 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 и химических превращениях с участием указанных галогенидов [15].

Целью настоящей работы является описание химического взаимодействия в тройных взаимных системах, входящих в четырехкомпонентную взаимную систему $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$, описание и исследование химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе.

Теоретическая часть

Описание химического взаимодействия на основе термодинамических расчетов. Развертка призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$, построенная по данным [16–20], приведена на рис. 1. С использованием данных по стандартным значениям энтальпий и энергий Гиббса исходных солей [21, 22] проведены расчеты энтальпий и энергий Гиббса реакций обмена в тройных взаимных системах, ограничивающих призму составов четырехкомпонентной взаимной системы (табл. 1, 2). В соответствии с данными расчетов показано, что линии конверсии в остове составов пересекаются в точке конверсии K_3 с максимальным тепловым эффектом реакции, равным сумме тепловых эффектов реакций (а также энергий Гиббса) для смесей, отвечающих точкам конверсии K_1 и K_2 [23–27]. Две системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-$ и $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-$ по классификации А. Г. Бергмана и Н. С. Домбровской относятся к необратимо-взаимным, а система $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ является обратимо-взаимной [28].

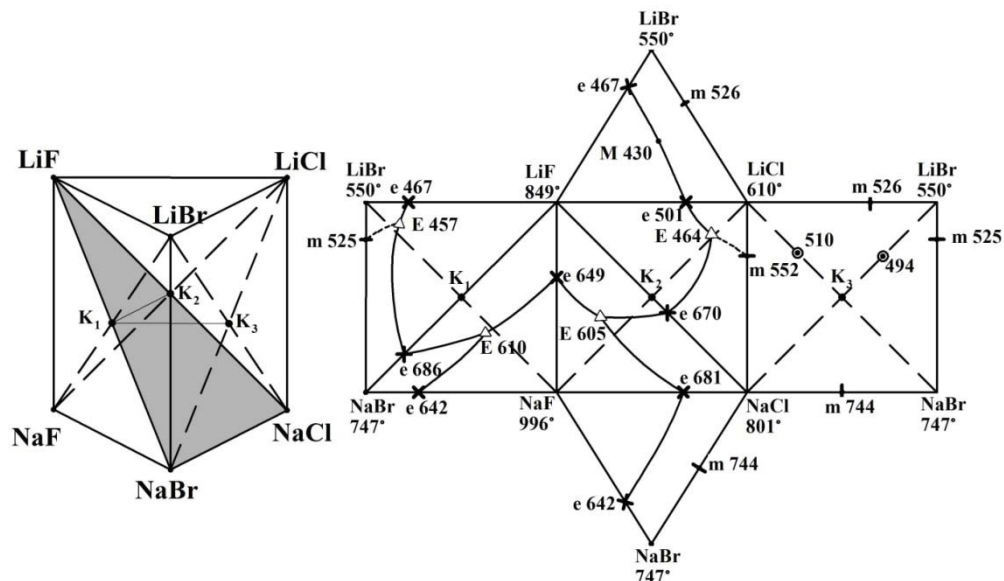


Рис. 1. Расположение линии конверсии K_1 - K_2 в пересечении нестабильного треугольника NaF-LiCl-LiBr со стабильным LiF-NaCl-NaBr в призме составов системы $Li^+, Na^+ || F^-, Cl^-, Br^-$ [28]
 Fig. 1. The location of the K_1 - K_2 conversion line at the intersection of the unstable triangle NaF-LiCl-LiBr with stable LiF-NaCl-NaBr in the prism of the compositions of the system $Li^+, Na^+ || F^-, Cl^-, Br^-$ [28]

Таблица 1 / Table 1

Энтальпии и энергии Гиббса реакций обмена в смесях, отвечающих точкам полной конверсии тройных взаимных систем [28]
Enthalpy and Gibbs energies of exchange reactions in mixtures corresponding to the points of complete conversion of ternary reciprocal systems [28]

Система System	Реакция в точке конверсии Reaction at the point of conversion	Энтальпия реакции $-\Delta_1 H_{298}^0$, кДж Enthalpy of the reaction $-\Delta_1 H_{298}^0$, kJ	Энергия Гиббса $-\Delta_1 G_{298}^0$, кДж Gibbs Energy $-\Delta_1 G_{298}^0$, kJ
$Li^+, Na^+ F^-, Cl^-$	$K_1 \text{ NaF} + \text{LiCl} = \text{LiF} + \text{NaCl}$	44,894	44,10
$Li^+, Na^+ F^-, Br^-$	$K_3 \text{ NaF} + \text{LiBr} = \text{LiF} + \text{NaBr}$	51,995	51,225
$Li^+, Na^+ Cl^-, Br^-$	$K_2 \text{ NaCl} + \text{LiBr} = \text{LiCl} + \text{NaBr}$	7,101	7,125

Таблица 2 / Table 2

Энтальпии и энергии Гиббса реакций обмена в тройных взаимных системах четырехкомпонентной взаимной системы $Li^+, Na^+ || F^-, Cl^-, Br^-$
Enthalpy and Gibbs energies of exchange reactions in ternary reciprocal systems of a quaternary reciprocal system $Li^+, Na^+ || F^-, Cl^-, Br^-$

Система System	Реакции в смесях, отвечающих точкам полной конверсии Reactions in mixtures corresponding to full conversion points	Температура, К Temperature, K	Энтальпия реакции $-\Delta_1 H_{298}^0$, кДж Enthalpy of the reaction $-\Delta_1 H_{298}^0$, kJ	Энергия Гиббса $-\Delta_1 G_{298}^0$, кДж Gibbs Energy $-\Delta_1 G_{298}^0$, kJ
$Li^+, Na^+ F^-, Cl^-$	$K_1 \text{ NaF} + \text{LiCl} = \text{LiF} + \text{NaCl}$	400	44,618	43,278
		600	44,908	42,539
		800	45,079	41,720
		1000	65,084	38,232
$Li^+, Na^+ F^-, Br^-$	$K_3 \text{ NaF} + \text{LiBr} = \text{LiF} + \text{NaBr}$	400	52,205	50,907
		600	52,397	50,214
		800	53,010	49,419
		1000	71,700	44,595



Данные по разбиению тройных взаимных систем позволили провести разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы. Древо фаз, включающее стабильный тетраэдр LiF-NaCl-NaBr- NaF и стабильный пентаэдр LiF- LiCl- LiBr -NaCl-NaBr, соединяющиеся между собой стабильным треугольником LiF-NaCl-NaBr (рис. 2), получены в работе [28].

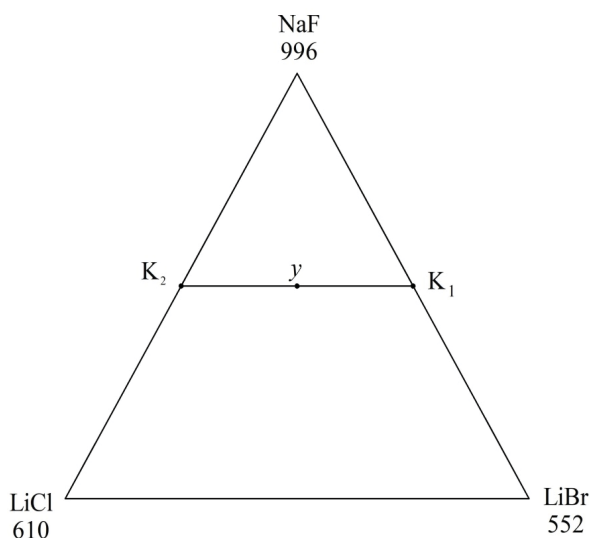


Рис. 2. Расположение смеси у на линии конверсии K_1-K_2 в нестабильном треугольнике NaF-LiCl-LiBr

Fig. 2. The location of the y mixture on the K_1-K_2 conversion line in the unstable triangle NaF-LiCl-LiBr

Экзотермический характер реакции, приведенной в табл. 3, подтвердим экспериментально проведением химического взаимодействия смесей порошков исходных солей. Методика эксперимента описана ранее в работе [29].

Результаты и их обсуждение

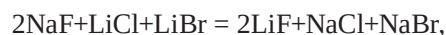
Взаимодействие смесей из порошков, отвечающих центральной точке линии конверсии K_1-K_2 системы $Li^+, Na^+ || F^-, Cl^-, Br^-$.

На кривой ДТА нагрева смеси 50 мол.% NaF+25 мол.% LiCl+25 мол.% LiBr (центральная точка у линии конверсии K_1-K_2 , см. рис. 1, 2) отмечен экзотермический эффект при 463 °С и четыре эндоэффекта при 428, 644 и 725 °С (рис. 3). На кривой охлаждения расплавленной смеси отмечено три экзотэффекта при 726, 666 и 593 °С (рис. 4).

Для центральной точки у линии конверсии K_1-K_2 расчет энтальпии реакции и энергии Гиббса приведен в табл. 3.

Расчет энтальпий и энергий Гиббса реакций обмена в смесях, отвечающих точкам конверсии тройных взаимных систем и центральной точке у линии конверсии K_1-K_2 для температур 298, 400, 600, 800 и 1000 К (см. рис. 1, табл. 1, 2) показал незначительные абсолютные и относительные отклонения в определении направления реакций обмена. Только для $T = 1000$ К имеются отклонения ~ до 20% по сравнению со стандартными энтальпиями и энергиями Гиббса реакций обмена.

Анализ кривой ДТА нагревания смеси, отвечающей точке у (50 мол.% NaF+25 мол.% LiCl+25 мол.% LiBr) (см. рис. 3), показывает, что появление жидкой фазы в образце начинается при 428 °С и при достаточном ее накоплении протекает реакция обмена



начало которой осуществляется при 463 °С и заканчивается при 504 °С. Начало реакции

Таблица 3 / Table 3

Энтальпии и энергии Гиббса, отвечающие смеси центральной точки линии конверсии K_1-K_2 системы $Li^+, Na^+ || F^-, Cl^-, Br^-$

Enthalpy and Gibbs energies corresponding to mixtures of the central point of the K_1-K_2 conversion line of the $Li^+, Na^+ || F^-, Cl^-, Br^-$ system-

Центральная точка линии конверсии Central point of the conversion line	Реакция Reaction	Температура, К Temperature, K	Энтальпия реакции $-\Delta_1 H_{298}^0$, кДж Enthalpy of the reaction $-\Delta_1 H_{298}^0$, kJ	Энергия Гиббса $-\Delta_1 G_{298}^0$, кДж Gibbs Energy $-\Delta_1 G_{298}^0$, kJ
у (K_1-K_2)	$2NaF + LiCl + LiBr = 2LiF + NaCl + NaBr$	400	96,821	94,185
		600	97,305	92,753
		800	98,089	91,139
		1000	136,784	82,827

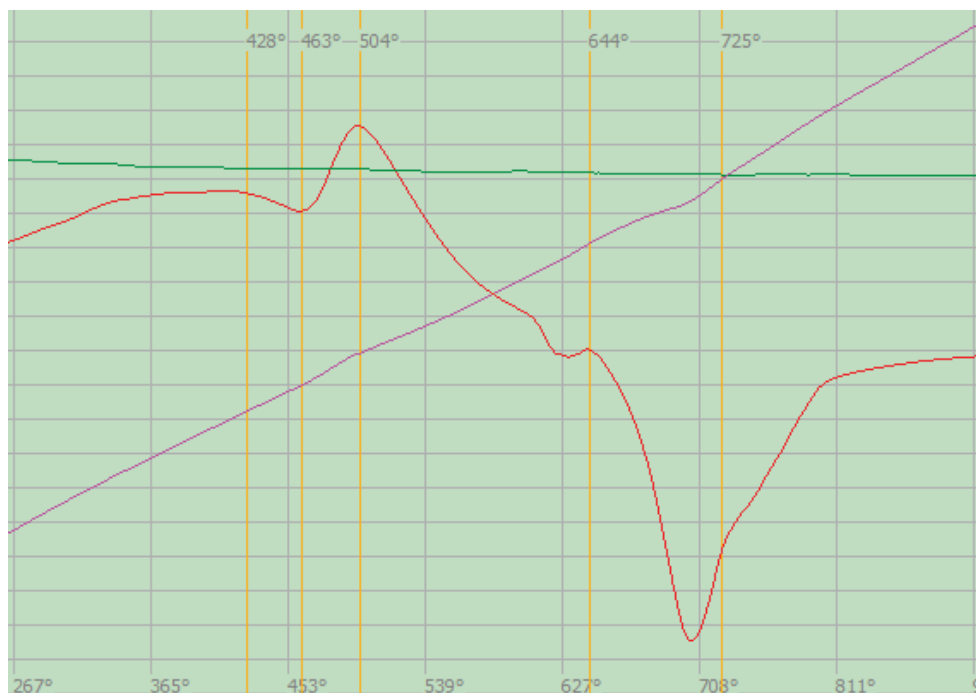


Рис. 3. Дериватограмма нагревания смеси порошков 50% мол. NaF + 25% мол. LiCl + 25% мол. LiBr (цвет онлайн)

Fig. 3. Derivatogram of heating a mixture of powders of 50% mol. NaF + 25% mol. LiCl + 25% mol. LiBr (color online)

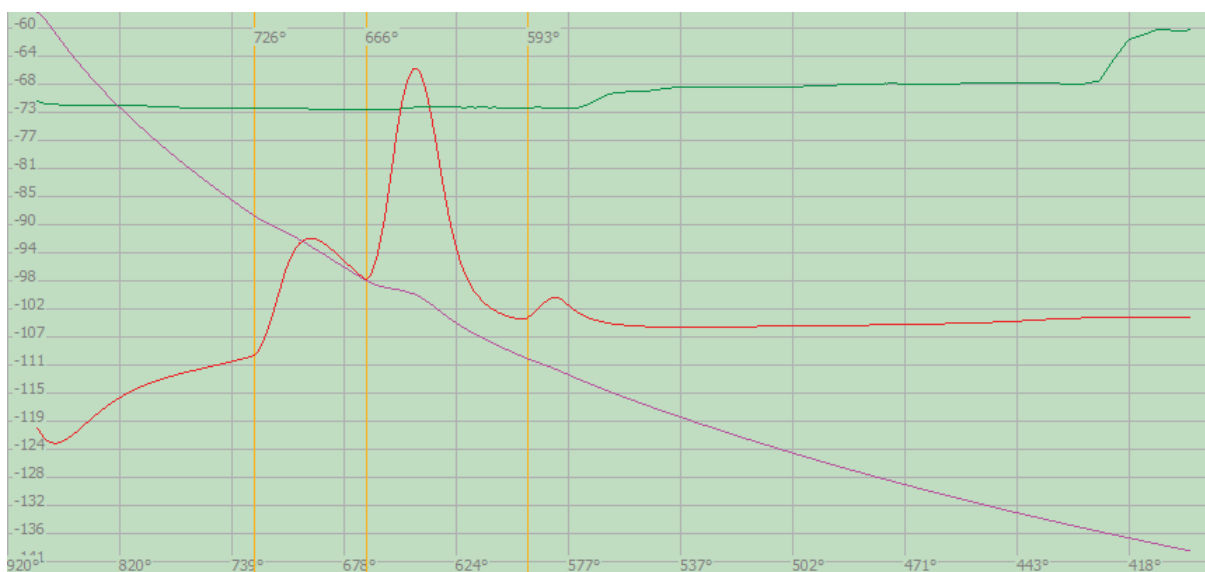


Рис. 4. Дериватограмма охлаждения смеси порошков 50% мол. NaF + 25% мол. LiCl + 25% мол. LiBr (цвет онлайн)

Fig. 4. Derivatogram of cooling a mixture of powders of 50% mol. NaF + 25% mol. LiCl + 25% mol. LiBr (color online)

близко к температуре смеси на моновариантной кривой, соединяющей низкоплавающие эвтектики E 457 (система $\text{Li}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$) и 464°C (система $\text{Li}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$). Второй эндоэффект на нагревании отвечает началу плавления

смеси после реакции, а третий эндоэффект – полному плавлению стабильных продуктов реакции смеси $2\text{LiF} + \text{NaCl} + \text{NaBr}$, т.е. температуре ликвидуса. Схема кристаллизации смеси у показана на рис. 5.

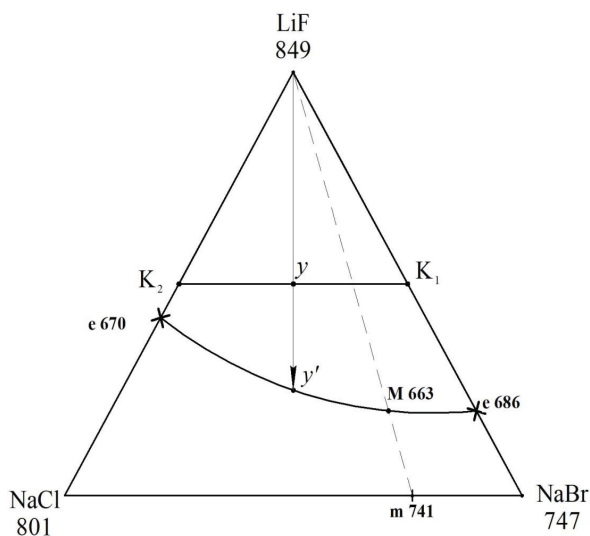


Рис. 5. Схема кристаллизации смеси y на линии конверсии K_1 - K_2 в стабильном треугольнике LiF-NaCl-NaBr
Fig. 5. Scheme of crystallization of the y mixture on the K_1 - K_2 conversion line in a stable LiF-NaCl-NaBr triangle

Первичной кристаллизации из расплава в стабильном треугольнике LiF-NaCl-NaBr отвечает фаза LiF (первый экзоэффект на кривой охлаждения смеси y (см. рис. 4, 5) при 726 °С, температура ликвидуса. Вторичной кристаллизации смеси $\text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$ отвечает экзоэффект при 666 °С (на кривой, соединяющей перевальные точки e 686 и e 670 систем $\text{Li}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ и $\text{Li}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ соответственно).

Третий экзоэффект отвечает кристаллизации $\text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{NaF}$ (ОТР-границный твердый раствор между LiF и NaF) на линии, соединяющей тройные эвтектики E 610 (система $\text{Li}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$) и E 605 (система $\text{Li}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$) вследствие дивергенции, т.е. несовпадения состава максимума в ликвидусе (состава жидкой фазы) и состава твердой фазы. Смесь, состав которой соответствует минимуму M 663, подвергли дополнительному изучению на образующиеся фазы после сплавления и дальнейшей кристаллизации методом рентгенофазового анализа. Дифрактограмма образца (рис. 6) указывает на образование фаз твердого LiF и непрерывных рядов твердых растворов состава $\text{NaCl}_{0,3}\text{Br}_{0,7}$. Для подтверждения формирования фазы $\text{NaCl}_{0,3}\text{Br}_{0,7}$ дополнительно провели синтез данной фазы и получили дифрактограмму (рис. 7). Сравнение рефлексов на рис. 6 и 7 указывает на формирование фазы твердых растворов в исследуемом образце.

Заключение

1. Проведены термодинамические расчеты направления реакций обмена в тройных взаимных системах четырехкомпонентной взаимной системы из фторидов, хлоридов, бромидов лития и натрия для температур 400, 600, 800, 1000 °С.

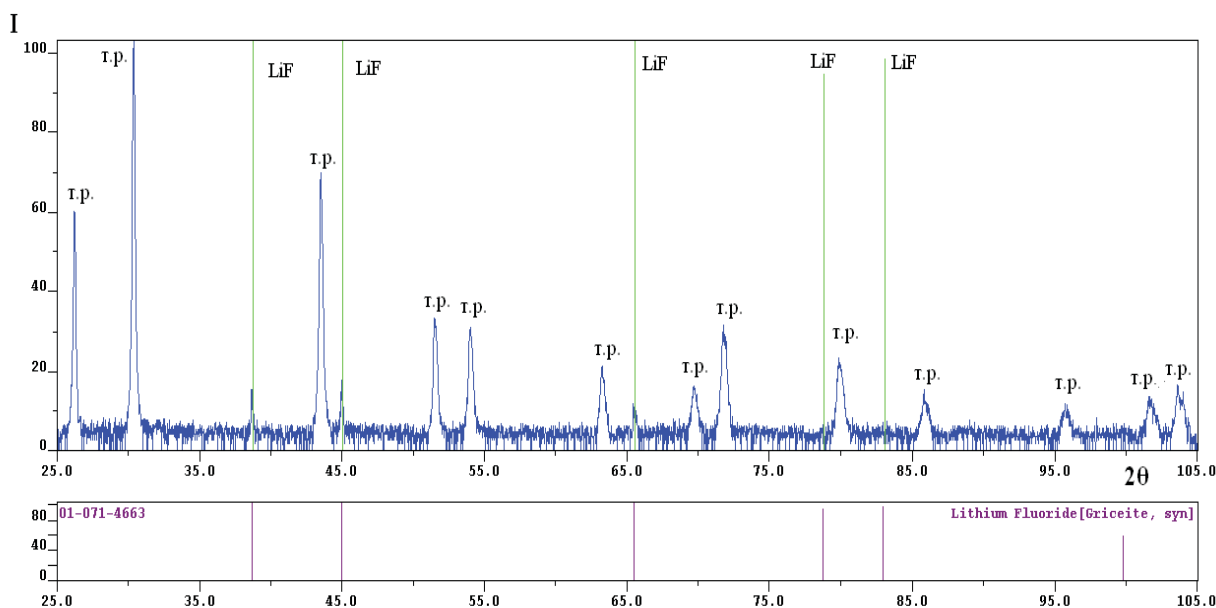


Рис. 6. Дифрактограмма образца смеси минимума M 663 20% LiF + 24% NaCl + 56% NaBr (цвет онлайн)
Fig. 6. Diffractogram of a sample of a mixture of minimum M 663 20% LiF + 24% NaCl + 56% NaBr (color online)

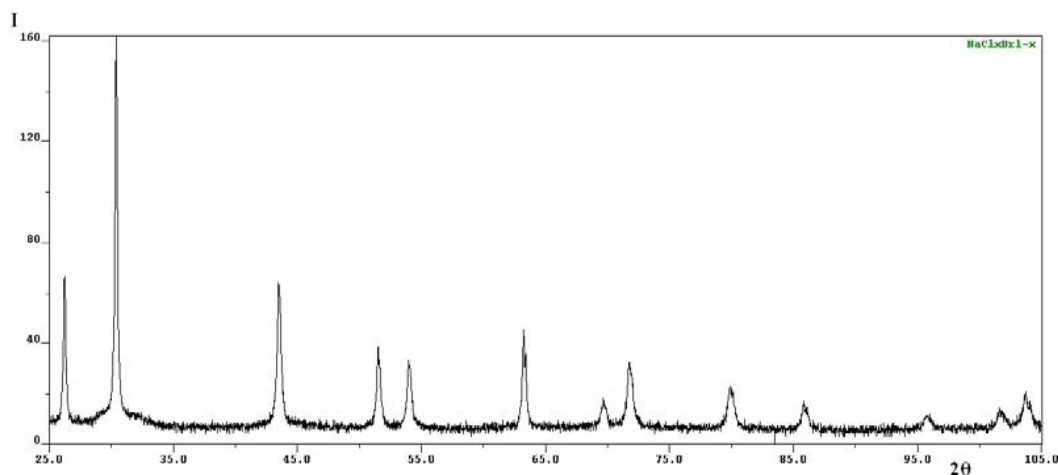


Рис. 7. Дифрактограмма образца смеси 30% NaCl + 70% NaBr
Fig. 7. Diffractogram in the form of a mixture of 30% NaCl + 70% NaBr

2. Необратимость реакции обмена $2\text{NaF} + \text{LiCl} + \text{LiBr} = 2\text{LiF} + \text{NaCl} + \text{NaBr}$ подтверждена исследованием исходной порошкообразной гомогенизированной смеси методом ТГА, на кривой нагревания которой отмечено наличие экзоэффекта при 463 °С.

3. В стабильном треугольнике LiF-NaCl-NaBr смесь, отвечающая центральной точке линии конверсии $\text{K}_1\text{-K}_2$ после расплавления и кристаллизации содержит две фазы – $\text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$, что подтверждено и исследованиями в работе [28, 29].

Список литературы

1. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев : Наук. думка, 1988. 192 с.
2. Гаркушин И. К. Применение солевых, оксидно-солевых и оксидных составов в технологии // Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь : Перм. гос. ун-т, 1984. С. 101–111.
3. Делимарский Ю. К. Химия ионных расплавов. Киев : Наук. думка, 1980. 323 с.
4. Присяжный В. Д., Кириллов С. А. Химические процессы в расплавленных солевых средах // Ионные расплавы. 1975. № 3. С. 82–90.
5. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // Journal of Fluorine Chemistry. 2009. Vol. 130, № 1. P. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.018>
6. 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. of Phase Equilibria. 1991. Vol. 12, № 5. P. 511–537. <https://doi.org/10.1007/BF02645064>
7. Sangster J., Pelton A. D. Phase diagrams and thermodynamic properties of 70 binary alkaline-halide systems containing common ions // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16, № 3. P. 509–561. <https://doi.org/10.1063/1.555803>
8. Минченко В. И., Степанов В. П. Ионные расплавы: упругие и калориметрические свойства. Екатеринбург : УрО РАН, 2008. 340 с.
9. Janz G. J. Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts // J. of Physical and Chemical Reference Data. 1988. Vol. 17, № 2. 319 p.
10. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М. : Химия, 1984. 112 с.
11. 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 (23). 56 с.
12. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М. : Издательство МЭИ, 2003. 740 с.
13. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М. : Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
14. Баталов Н. Н. Высокотемпературная электрохимическая энергетика. Успехи и проблемы // XI Междунар. конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов : тез. докл. Екатеринбург : ИВТЭ, 1998. Т. 1. С. 3–4.
15. 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.
16. Посыпайко В. И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I. Двойные системы с общим анионом / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М. : Металлургия, 1977. 216 с.
17. Посыпайко В. И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М. : Металлургия, 1977. 304 с.



18. Посыпайко В. И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М. : Металлургия. 1979. 204 с.
19. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. М. : Химия, 1977. 328 с.
20. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М. : Химия, 1977. 392 с.
21. Термические константы веществ. Справочник / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1981. Вып. X, ч. 1. 300 с.
22. Barin I. Thermochemical data of pure substances // VCH Verlagsgesellschaft mbH, D – 69451. Weinheim, 1995. 1117 p.
23. Радищев В. П. Многокомпонентные системы. М. : Деп. в ВИНТИ АН СССР, 1963. № 1516-63. С. 502.
24. Посыпайко В. И. Методы исследования многокомпонентных систем. М. : Наука, 1978. 255 с.
25. Посыпайко В. И., Васина Н. А., Грызлова Е. С. Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных солевых систем // Докл. АН СССР. 1975. Т. 23, № 5. С. 1191–1194.
26. Козырева Н. А. Матрицы фигур конверсии пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей // Докл. РАН. 1992. Т. 325, № 3. С. 530–535.
27. Трунин А. С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара : СамГТУ, 1997. 308 с.
28. 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.
29. 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>
5. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, vol. 130, no. 1, pp. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.018>
6. 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. of Phase Equilibria*, 1991, vol. 12, no. 5, pp. 511–537. <https://doi.org/10.1007/BF02645064>
7. Sangster J., Pelton A. D. Phase diagrams and thermodynamic properties of 70 binary alkaline-halide systems containing common ions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1987, vol. 16, no. 3, pp. 509–561. <https://doi.org/10.1063/1.555803>
8. Minchenko V. I., Stepanov V. P. *Ionnye rasplavy: uprugie i kalorimetricheskie svoistva* [Ionic melts: Elastic and calorimetric properties]. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2008. 340 p. (in Russian).
9. Janz G. J. Thermodynamic and transport properties for molten salts. *J. of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, vol. 17, no. 2. 319 p.
10. Vasina N. A., Gryzlova E. S., Shaposhnikova S. G. *Teplofizicheskie svoistva mnogokomponentnykh solevykh sistem* [Thermophysical properties of multicomponent salt systems]. Moscow, Khimiya, 1984. 112 p. (in Russian).
11. Cherneeva L. I., Rodionova E. K., Martynova N. M. *Ental'piia plavleniia solevykh evtektik. Obzory po teplofizicheskim svoistvam veshchestv* [Melting enthalpy of salt eutectics. Reviews on the thermophysical properties of substances]. Moscow, Institute of High Temperatures of the USSR Academy of Sciences Publ., 1980, no. 3 (23). 56 p. (in Russian).
12. Korovina N. V., Skundina A. M., eds. *Khimicheskie istochniki toka: spravochnik* [Chemical current sources: Handbook]. Moscow, MPEI Publishing House, 2003. 740 p. (in Russian).
13. Korovin N. V. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical energetics]. Moscow, Energoatomizdat, 1991. 264 p. (in Russian).
14. Batalov N. N. High-temperature electrochemical energy. Successes and problems. *XI Mezhdunar. konf. po fiz. khimii i elektrokhemii rasplavlennykh i tverdykh elektrolitov: Tez. dokl.* [XI Int. conf. in physics chemistry and electrochemistry of molten and solid electrolytes: Proc. report]. Ekaterinburg, Institute of High Temperature Electrochemistry Publ., 1998, vol. 1, pp. 3–4 (in Russian).
15. Garkushin I. K., Kondratyuk I. M., Dvoryanova E. M., Danilushkina E. G. *Analiz, prognozirovaniye i eksperimental'noye issledovaniye riadov sistem iz galogenidov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh elementov* [Analysis, prediction and experimental study of a series of systems of halides of alkali and alkaline earth elements]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2007. 148 p. (in Russian).
16. Posypaiko V. I. *Digrammy plavkosti solevykh sistem. Pod red. V. I. Posypaiko, E. A. Alekseevoy. Ch. I. Dvoynye sistemy s obshchim anionom* [Posypaiko V. I., Alekseeva E. A., eds. Fusibility diagrams of salt systems. Part I. Binary systems with a common anion]. Moscow, Metallurgiya, 1977. 216 p. (in Russian).

References

1. Delimarsky Yu. K., Barchuk L. P. *Prikladnaia khimiia ionnykh rasplavov* [Applied chemistry of ionic melts]. Kyiv, Nauk. dumka, 1988. 192 p. (in Russian).
2. Garkushin I. K. Application of salt, oxide-salt and oxide compositions in technology. In: *Termicheskii analiz i fazovye ravnovesiia* [Thermal analysis and phase equilibria]. Perm, Perm State University Publ., 1984, pp. 101–111 (in Russian).
3. Delimarsky Yu. K. *Khimiia ionnykh rasplavov* [Chemistry of ionic melts]. Kyiv, Nauk. dumka, 1980. 323 p. (in Russian).
4. Prisyazhny V. D., Kirillov S. A. Chemical processes in molten salt media. *Ionnye rasplavy* [Ionic melts], 1975, no. 3, pp. 82–90 (in Russian).



17. Posypaiko V. I. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Ch. II. Dvoynye sistemy s obshchim anionom. Pod red. V. I. Posypaiko, E. A. Alekseevoy* [Posypaiko V. I., Alekseeva E. A., eds. Fusibility diagrams of salt systems. Part II. Binary systems with a common anion]. Moscow, Metallurgiya, 1977. 304 p. (in Russian).
18. Posypaiko V. I. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Ch. III. Dvoynye sistemy s obshchim kationom. Pod red. V. I. Posypaiko, E. A. Alekseevoy* [Posypaiko V. I., Alekseeva E. A., eds. Fusibility diagrams of salt systems. Part III. Binary systems with a common cation]. Moscow, Metallurgiya, 1979. 204 p. (in Russian).
19. Posypaiko V. I., Alekseeva E. A. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Troinye sistemy* [Fusibility diagrams of salt systems. Triple systems]. Moscow, Khimiia, 1977. 328 p. (in Russian).
20. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Troinye vzaimnye sistemy. Pod red. V. I. Posypaiko, E. A. Alekseevoy* [Posypaiko V. I., Alekseeva E. A., eds. Fusibility diagrams of salt systems. Triple reciprocal systems]. Moscow, Khimiia, 1977. 392 p. (in Russian).
21. *Termicheskie konstanty veshchestv. Spravochnik. Pod red. V. P. Glushko* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances. Directory]. Moscow, VINITI, 1981, iss. X, part 1. 300 p. (in Russian).
22. Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D – 69451. Weinheim, 1995. 1117 p.
23. Radishchev V. P. *Mnogokomponentnye sistemy* [Multicomponent systems]. Moscow, Dep. in VINITI AN USSR, 1963, no. 1516-63, pp. 502 (in Russian).
24. Posypaiko V. I. *Metody issledovaniia mnogokomponentnykh sistem* [Methods for studying multicomponent systems]. Moscow, Nauka, 1978. 255 p. (in Russian).
25. Posypaiko V. I., Vasina N. A., Gryzlova E. S. Conversion method for studying multicomponent mutual salt systems. *Reports of Academy of Sciences of the USSR*, 1975, vol. 23, no. 5, pp. 1191–1194 (in Russian).
26. Kozyreva N. A. Matrices of conversion figures of five-component reciprocal systems of 9 salts. *Reports of RAS*, 1992, vol. 325, no. 3, pp. 530–535 (in Russian).
27. Trunin A. S. *Kompleksnaia metodologiya issledovaniia mnogokomponentnykh sistem* [Complex methodology for studying multicomponent systems]. Samara, SamSTU Publ., 1997. 308 p. (in Russian).
28. Garkushin I. K., Chugunova M. V., Milov S. N. *Obrazovanie nepreryvnykh riadov tverdykh rastvorov v troinykh i mnogokomponentnykh solevykh sistemakh* [Formation of continuous series of solid solutions in ternary and multicomponent salt systems]. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2011. 140 p. (in Russian).
29. Garkushin I. K., Istomova M. A., Garkushin A. I., Egor'tsev G. E. Chemical interaction of equivalent amounts of MF and NaBr (M – K, Rb, Cs) during thermal activation and crystallization from the melt. *Izv. Universities Chemistry and Chem. Technology*, 2020, vol. 63, iss. 4, pp. 55–62 (in Russian). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6159>

Поступила в редакцию 10.02.2024; одобрена после рецензирования 17.02.2024; принята к публикации 19.02.2024
The article was submitted 10.02.2024; approved after reviewing 17.02.2024; accepted for publication 19.02.2024