



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 282–291

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 282–291

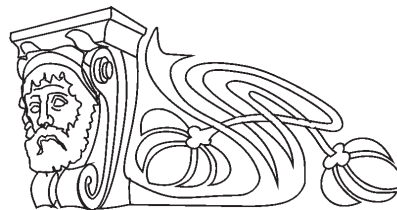
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-282-291>

Научная статья

УДК 544.01+544-971:546.131

## Древо фаз, прогноз кристаллизующихся фаз и описание химического взаимодействия в системе $KCl-CaCl_2-BaCl_2$



И. К. Гаркушин , О. В. Лаврентьева, А. М. Штеренберг

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

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

Лаврентьева Ольга Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия», [olavolga1965@gmail.com](mailto:olavolga1965@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-8110-2495>

Штеренберг Александр Моисеевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Геология и физические процессы нефтегазового производства», [ashter53@mail.ru](mailto:ashter53@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-8909-7598>

**Аннотация.** Приводится построение древа фаз тройной системы с тремя двойными соединениями  $KCaCl_3$ ,  $K_2BaCl_4$ ,  $CaBaCl_4$ . Древо фаз включает четыре вторичных фазовых треугольника  $CaCl_2-KCaCl_3-CaBaCl_4$ ,  $CaBaCl_4-KCaCl_3-BaCl_2$ ,  $KCaCl_3-BaCl_2-K_2BaCl_4$  и  $KCaCl_3-CaBaCl_4-KCl$ , соединяющихся между собой тремя стабильными секущими  $KCaCl_3-CaBaCl_4$ ,  $KCaCl_3-BaCl_2$ ,  $KCaCl_3-K_2BaCl_4$ . Кристаллизующиеся фазы в стабильных и секущих элементах соответствуют вершинам симплексов. Наличие двойных соединений на смежных сторонах треугольника составов позволило выявить кроме реакций присоединения – реакции взаимного обмена. Проведено описание основных реакций для смесей, отвечающих точкам пересечения нестабильных и стабильных секущих, возможность протекания которых подтверждена термодинамическим расчетом тепловых эффектов и энергий Гиббса для стандартных условий. С использованием построенного древа фаз для любых смесей в треугольнике составов, включающих 2...6 солей, проведено описание химического взаимодействия методом ионного баланса, позволяющим определить конечный состав после реакции в секущем или стабильном элементе. Сложные брутто-реакции представлены в виде набора более простых уравнений реакций. Предложенная методика описания химического взаимодействия может быть использована на других типах тройных систем с реакциями обмена (метатезиса) – с ионообменными процессами и с реакциями вытеснения.

**Ключевые слова:** тройная система, древо фаз, кристаллизующиеся фазы, стабильные секущие, нестабильные секущие, химическое взаимодействие, хлорид калия, хлорид кальция, хлорид бария, реакции метатезиса

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

**Для цитирования:** Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В., Штеренберг А. М. Древо фаз, прогноз кристаллизующихся фаз и описание химического взаимодействия в системе  $KCl-CaCl_2-BaCl_2$  // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 282–291. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-282-291>

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

Article

### Phase tree, forecast of crystallizing phases and description of chemical interaction in the system $KCl-CaCl_2-BaCl_2$

I. K. Garkushin , O. V. Lavrenteva, A. M. Sterenberg

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

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

Olga V. Lavrenteva, [olavolga1965@gmail.com](mailto:olavolga1965@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-8110-2495>

Alexandr M. Shterenberg, [ashter53@mail.ru](mailto:ashter53@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-8909-7598>

**Abstract.** The construction of a phases tree of a ternary system with three binary compounds  $KCaCl_3$ ,  $K_2BaCl_4$ ,  $CaBaCl_4$  is given. The phase tree includes four secondary phase triangles  $CaCl_2-KCaCl_3-CaBaCl_4$ ,  $CaBaCl_4-KCaCl_3-BaCl_2$ ,  $KCaCl_3-BaCl_2-K_2BaCl_4$  and  $KCaCl_3-CaBaCl_4-KCl$ . These triangles are connected by three stable secants  $KCaCl_3-CaBaCl_4$ ,  $KCaCl_3-BaCl_2$ ,  $KCaCl_3-K_2BaCl_4$ . Crystallizing phases in stable and secant elements correspond to the simplex tops. The presence of binary compounds on adjacent sides of the composition triangle made it possible to reveal, in addition to addition reactions, the reactions of mutual exchange. The description of the main reactions for mixtures corresponding to the intersection points of unstable and stable secants is carried out. The possibility of these reactions has been confirmed by thermodynamic calculation of



thermal effects and Gibbs energies for standard conditions. Using the constructed tree of phases for any mixtures in a triangle of compositions, including 2...6 salts, a description of the chemical interaction by the ion balance method is carried out. The ion balance method allows you to determine the final composition after reaction in a secant or stable element. Complex gross-reactions are presented as a set of simpler reaction equations. The proposed method for description the chemical interaction can be used for other types of ternary systems with exchange reactions (metathesis) – with ion-exchange processes and with displacement reactions.

**Keywords:** ternary system, phases tree, crystallizing phases, stable secants, unstable secants, chemical interaction, potassium chloride, calcium chloride, barium chloride, metathesis reaction

**Acknowledgements:** The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the project part of the state task No. 0778-2020-0005.

**For citation:** Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Sterenberg A. M. Phase tree, forecast of crystallizing phases and description of chemical interaction in the system  $\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$ . *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 282–291 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-282-291>

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

## Введение

В работах [1–15] показан значительный интерес к моделированию фазовых равновесий в хлоридных системах из  $s^1$ - и  $s^2$ -элементов, а также к изучению физико-химических свойств расплавов. Многокомпонентные системы из расплавленных галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов находят широкое применение в различных технологических процессах. Такие системы используются при создании перспективных флюсов для сварки и пайки металлов [16]. Разработка сред для электролитического выделения металлов и расплавляемых электролитов химических источников тока требует новых материалов [17–21]. Системы из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов применяются в процессах аккумулирования тепловой энергии [22], а также в качестве растворителей для ядерной энергетики. Волоконная оптика и лазерная техника используют оптические галогенидные материалы, в том числе стекла на основе галогенидов щелочноземельных металлов [23].

Моделирование фазовых равновесий в бинарных и тройных системах позволяет использовать полученные параметры для прогнозирования термодинамических свойств и фазовых равновесий в более сложных системах.

Целью данного исследования является построение древа фаз, теоретическое описание химического взаимодействия на основе термодинамических расчетов и прогноз кристаллизующихся фаз в тройной системе из хлоридов калия, кальция, бария.

## Материалы и методы

Система  $\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$  исследована ранее [24] визуально-политермическим методом, который позволил построить поверхность ликвидуса. В представленной работе, используя данные [24], построено древо фаз системы (рис. 1), пред-

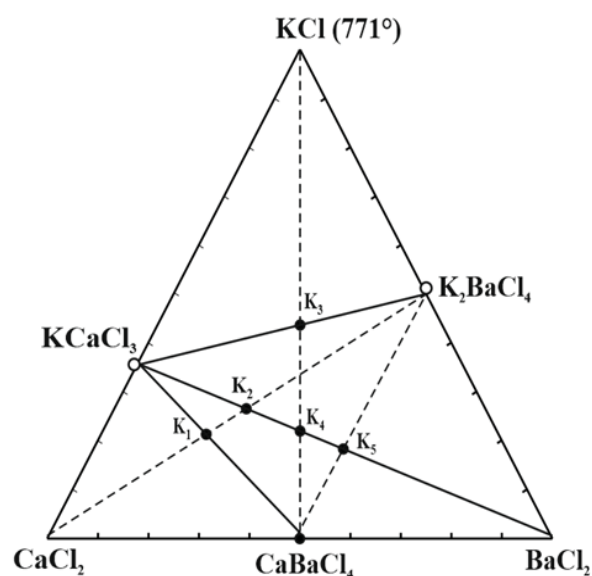


Рис. 1. Стабильный и нестабильный комплексы системы  $\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$   
Fig. 1. Stable and unstable complexes of the  $\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$  system

ставляющее собой соотношение фаз при полном исчезновении жидкости в системе [25–27]. Древо фаз является линейным и включает четыре стабильных треугольника  $\text{CaCl}_2-\text{KCaCl}_3-\text{CaBaCl}_4$ ,  $\text{CaBaCl}_4-\text{KCaCl}_3-\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KCaCl}_3-\text{BaCl}_2-\text{K}_2\text{BaCl}_4$  и  $\text{KCaCl}_3-\text{CaBaCl}_4-\text{KCl}$ , соединенных между собой тремя стабильными секущими  $\text{KCaCl}_3-\text{CaBaCl}_4$ ,  $\text{KCaCl}_3-\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KCaCl}_3-\text{K}_2\text{BaCl}_4$  (рис. 1, 2).

Прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах с использованием данных по исходным веществам (табл. 1) и двухкомпонентным системам (табл. 2) показывает, что фазы отвечают вершинам стабильных секущих и стабильных треугольников. В тройной системе образуются три эвтектики и одна перитектика [24], что подтверждается четырьмя вторичными фазовыми треугольниками.

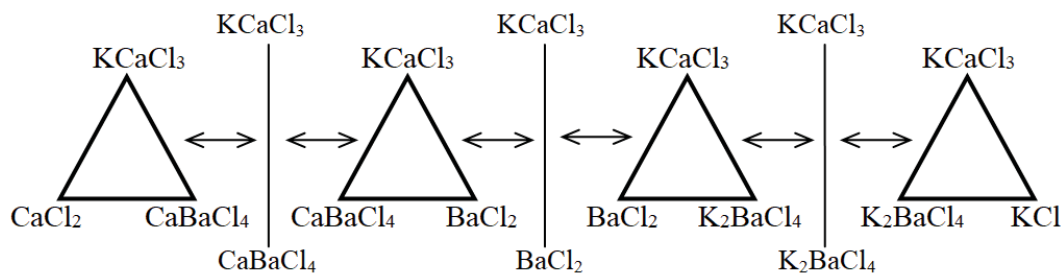


Рис. 2. Древо фаз системы KCl–CaCl<sub>2</sub>–BaCl<sub>2</sub>  
Fig. 2. Phase tree of the KCl–CaCl<sub>2</sub>–BaCl<sub>2</sub> system

Таблица 1 / Table 1

**Термические и термодинамические данные для индивидуальных веществ [25–31]**  
**Thermal and thermodynamic data for individual substances [25–31]**

Вещество / Substance	Температура, °C / Temperature, °C		Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль / Enthalpy of formation $\Delta_f H^\circ_{298}$ , kJ/mol	Энергия Гиббса $\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/моль / Gibbs energy $\Delta_f G^\circ_{298}$ , kJ/mol
	плавления / melting	полиморфного перехода / polymorphic transition		
KCl	771 ± 1		-436.758 ± 0.251	-408.462 ± 0.251
CaCl <sub>2</sub>	772 ± 0.962		-795.922 ± 0.962	-749.350
BaCl <sub>2</sub>	961 ± 2	925	-844.0	-795.700
KCaCl <sub>3</sub>	750 ± 5		-1247.710 ± 1.171	-1174.560
K <sub>2</sub> BaCl <sub>4</sub>	661 ± 2		-1710.963 ± 2.133	-1621.000
CaBaCl <sub>4</sub>			-1639.922	-1545.050

Таблица 2 / Table 2

**Температура плавления, составы смесей и фазовые реакции в невариантных точках двойных систем [32, 33]**  
**Melting temperature, the mixture composition and phase reactions at nonvariant points of binary systems [32, 33]**

Система / System	Нонвариантная точка / Nonvariant point	Температура плавления, °C / Melting temperature, °C	Состав смеси, экв.% / The mixture composition, eq.%	Фазовая реакция / Phase reaction
KCl–CaCl <sub>2</sub>	e <sub>1</sub>	600	60 % KCl	ж ⇌ KCl + KCaCl <sub>3</sub>
	D KCaCl <sub>3</sub>	750±5	33.3 % KCl	ж ⇌ KCaCl <sub>3</sub>
	e <sub>2</sub>	640	15 % KCl	ж ⇌ CaCl <sub>2</sub> + KCaCl <sub>3</sub>
KCl–BaCl <sub>2</sub>	e <sub>1</sub>	628	41 % KCl	ж ⇌ α-BaCl <sub>2</sub> + K <sub>2</sub> BaCl <sub>4</sub>
	K <sub>2</sub> BaCl <sub>4</sub>	661±2	50 % KCl	ж ⇌ K <sub>2</sub> BaCl <sub>4</sub>
	e <sub>2</sub>	648	59 % KCl	ж ⇌ KCl + K <sub>2</sub> BaCl <sub>4</sub>
CaCl <sub>2</sub> –BaCl <sub>2</sub>	e	591	64 % CaCl <sub>2</sub>	ж ⇌ CaCl <sub>2</sub> + CaBaCl <sub>4</sub>
	p	614	60 % CaCl <sub>2</sub>	ж + α-BaCl <sub>2</sub> ⇌ CaBaCl <sub>4</sub>

**Результаты и их обсуждение**

Древо фаз является не только основой для прогноза кристаллизующихся фаз, но и для описания основных химических реакций в точках пересечения (К) стабильных и нестабильных

секущих взаимных систем, а также для любых исходных смесей 2...6 солей методом ионного баланса [34–38].

Основные реакции в системе для смесей, отвечающих точкам эквивалентности К, приведены ниже.

Точка К<sub>1</sub>:  $3\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{BaCl}_4 = \text{CaBaCl}_4 + 2\text{KCaCl}_3$ ,

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -36.613 \text{ кДж}, \quad \Delta_r G^\circ_{298} = -25.120 \text{ кДж};$$



Точка K<sub>2</sub>:  $2\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{BaCl}_4 = 2\text{KCaCl}_3 + \text{BaCl}_2$ ,

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -36.613 \text{ кДж}, \quad \Delta_r G_{298}^\circ = -25.120 \text{ кДж};$$

Точка K<sub>3</sub>:  $\text{CaBaCl}_4 + 3\text{KCl} = \text{KCaCl}_3 + \text{K}_2\text{BaCl}_4$ ,

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -8.477 \text{ кДж}, \quad \Delta_r G_{298}^\circ = -24.584 \text{ кДж};$$

Точка K<sub>4</sub>:  $\text{CaBaCl}_4 + \text{KCl} = \text{KCaCl}_3 + \text{BaCl}_2$ ,

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -15.030 \text{ кДж}, \quad \Delta_r G_{298}^\circ = -16.658 \text{ кДж};$$

Точка K<sub>5</sub>:  $2\text{CaBaCl}_4 + \text{K}_2\text{BaCl}_4 = 2\text{KCaCl}_3 + 3\text{BaCl}_2$ ,

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -36.613 \text{ кДж}, \quad \Delta_r G_{298}^\circ = -25.120 \text{ кДж}.$$

Стабильной секущей  $\text{KCaCl}_3\text{--BaCl}_2$  отвечает три нестабильных секущих:  $\text{CaCl}_2\text{--K}_2\text{BaCl}_4$  (точка K<sub>2</sub>),  $\text{CaBaCl}_4\text{--KCl}$  (точка K<sub>4</sub>) и  $\text{CaBaCl}_4\text{--K}_2\text{BaCl}_4$  (точка K<sub>5</sub>). Стабильным секущим  $\text{KCaCl}_3\text{--CaBaCl}_4$  и  $\text{KCaCl}_3\text{--K}_2\text{BaCl}_4$  отвечают по одной нестабильной секущей:  $\text{CaBaCl}_4\text{--KCl}$  (точка K<sub>3</sub>) и  $\text{CaCl}_2\text{--K}_2\text{BaCl}_4$  (точка K<sub>1</sub>) (см. рис. 1).

Описание химического взаимодействия проведем методом ионного баланса, сущность которого заключается в уравнивании коэффициентов при ионах левой и правой частей уравнений. Изначально метод был предложен для взаимных систем [39–47]. Однако этот метод может быть применен и для тройных систем, в которых образуется как минимум два тройных соединения на смежных сторонах треугольника составов [40, 41].

Рассмотрим несколько примеров описания химического взаимодействия и фазовых реакций.

1. Возьмем смесь из двух солей  $2\text{CaCl}_2 + 3\text{K}_2\text{BaCl}_4$  и запишем правую часть уравнения для симплекса  $\text{KCaCl}_3\text{--CaBaCl}_4\text{--BaCl}_2$  с неопределенными коэффициентами:



Для определения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$  составим систему линейных уравнений:

$$\begin{aligned} a &= 6 = \text{K}^+ & a &= 6, b = -4, c = 7 \\ a + b &= 2 = \text{Ca}^{2+} \\ b + c &= 3 = \text{Ba}^{2+} \end{aligned}$$

Так как коэффициент  $b < 0$ , то смесь после расплавления не входит после расплавления и кристаллизации в симплекс  $\text{KCaCl}_3\text{--CaBaCl}_4\text{--BaCl}_2$ .

Рассмотрим симплекс  $\text{KCaCl}_3\text{--K}_2\text{BaCl}_4\text{--BaCl}_2$  и запишем уравнение

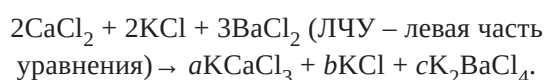


Определим коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$  из системы

$$\begin{aligned} a + 2b &= 6 = \text{K}^+ & a &= 2, b = 2, c = 1 \\ a &= 2 = \text{Ca}^{2+} \\ b + c &= 3 = \text{Ba}^{2+} \end{aligned}$$

Все коэффициенты положительные, поэтому смесь после расплавления и кристаллизации принадлежит стабильному треугольнику  $\text{KCaCl}_3\text{--K}_2\text{BaCl}_4\text{--BaCl}_2$ .

2. Возьмем смесь из трех солей  $\text{CaCl}_2 + 2\text{KCl} + 3\text{BaCl}_2$  и рассмотрим первый симплекс  $\text{KCaCl}_3\text{--KCl--K}_2\text{BaCl}_4$ . Запишем уравнение реакции в общем виде:



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

$$\begin{aligned} a + b + 2c &= 2 = \text{K}^+ & a &= 2, b = -6, c = 3 \\ a &= 2 = \text{Ca}^{2+} \\ c &= 3 = \text{Ba}^{2+} \end{aligned}$$

Смесь после расслаивания и кристаллизации не попадает в симплекс  $\text{KCaCl}_3\text{--KCl--K}_2\text{BaCl}_4$ .

Рассмотрим симплекс  $\text{CaCl}_2\text{--KCaCl}_3\text{--CaBaCl}_4$  и запишем уравнение:

$$\begin{aligned} \text{ЛЧУ} \dots &\rightarrow a\text{CaCl}_2 + b\text{KCaCl}_3 + c\text{CaBaCl}_4. \\ b &= 2 = \text{K}^+ & a &= -3, b = 2, c = 3 \\ a + c + b &= 2 = \text{Ca}^{2+} \\ c &= 3 = \text{Ba}^{2+} \end{aligned}$$

Смесь после расслаивания и кристаллизации не принадлежит симплексу  $\text{CaCl}_2\text{--KCaCl}_3\text{--CaBaCl}_4$ .

Рассмотрим симплекс  $\text{KCaCl}_3\text{--BaCl}_2\text{--CaBaCl}_4$  и запишем уравнение:

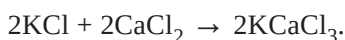
$$\begin{aligned} \text{ЛЧУ} \dots &\rightarrow a\text{KCaCl}_3 + b\text{BaCl}_2 + c\text{CaBaCl}_4. \\ a &= 2 = \text{K}^+ & a &= 2, b = 2, c = 0 \\ b + c &= 3 = \text{Ca}^{2+} \\ a + c &= 2 = \text{Ba}^{2+} \end{aligned}$$

Общее уравнение запишется в виде:



$$\Delta_r H_{298}^\circ = -30.12 \text{ кДж}; \Delta_r G_{298}^\circ = -33.136 \text{ кДж}.$$

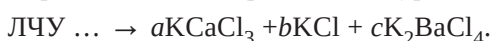
Брутто-реакцию можно представить в виде:



$\text{BaCl}_2$  в реакции не участвует.

3. Возьмем смесь из следующей комбинации трех солей:  $3\text{CaCl}_2 + 4\text{KCl} + 2\text{K}_2\text{BaCl}_2$  (ЛЧУ) и рассмотрим симплекс  $\text{KCaCl}_3\text{--KCl--K}_2\text{BaCl}_4$ .

Запишем уравнение и определим коэффициенты при веществах в правой части уравнения:

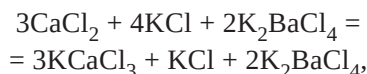


$$a + b + 2c = 8 = \text{K}^+ \quad a = 3, b = 1, c = 2$$

$$a = 3 = \text{Ca}^{2+}$$

$$c = 2 = \text{Ba}^{2+}$$

Все коэффициенты положительные и уравнение в общем виде:



$$\Delta_r H_{298}^\circ = -45.05 \text{ кДж}; \Delta_r G_{298}^\circ = -49.704 \text{ кДж}.$$

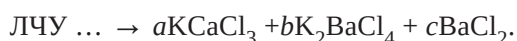
Реакция может быть разложена на более простые:

$3\text{CaCl}_2 + 3\text{KCl} = 3\text{KCaCl}_3$  (образование двойного соединения);

$4\text{KCl} - 3\text{KCl} = \text{KCl}$  (растворение за счет взаимодействия).

Смесь после расплавления и кристаллизации попадает в симплекс  $\text{KCaCl}_3\text{--KCl--K}_2\text{BaCl}_4$ .  $\text{K}_2\text{BaCl}_4$  не вступает в реакцию.

4. Возьмем смесь трех двойных соединений  $2\text{KCaCl}_3 + 3\text{K}_2\text{BaCl}_2 + 4\text{CaBaCl}_4$  и рассмотрим симплекс  $\text{KCaCl}_3\text{--K}_2\text{BaCl}_4\text{--BaCl}_2$ . Запишем в общем виде уравнение:

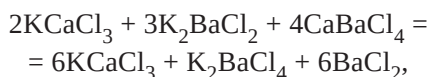


$$a + 2b = 8 = \text{K}^+ \quad a = 6, b = 1, c = 6$$

$$a = 6 = \text{Ca}^{2+}$$

$$b + c = 7 = \text{Ba}^{2+}$$

Все коэффициенты в уравнении положительные, поэтому уравнение в общем виде запишется так:



$$\Delta_r H_{298}^\circ = -73.226 \text{ кДж}; \Delta_r G_{298}^\circ = -50.24 \text{ кДж}.$$

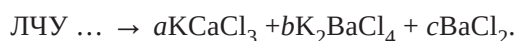
Брутто-реакцию можно разложить следующим образом:

$2\text{K}_2\text{BaCl}_2 + 4\text{CaBaCl}_4 = 4\text{KCaCl}_3 + 6\text{BaCl}_2$  (реакция обмена),

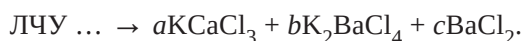
$2\text{KCaCl}_3 + 4\text{KCaCl}_3 = 6\text{KCaCl}_3$  (накопление за счет взаимодействия),

$3\text{K}_2\text{BaCl}_2 - 2\text{K}_2\text{BaCl}_4 = \text{K}_2\text{BaCl}_4$  (растворение за счет взаимодействия).

5. Смесь представлена четырьмя исходными солями  $\text{CaCl}_2 + 3\text{KCl} + 4\text{BaCl}_2 + 2\text{K}_2\text{BaCl}_4$  (ЛЧУ). Запишем уравнение для симплекса  $\text{KCaCl}_3\text{--K}_2\text{BaCl}_4\text{--BaCl}_2$ :



Определим коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$ :

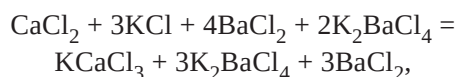


$$a + 2b = 7 = \text{K}^+ \quad a = 1, b = 3, c = 3$$

$$a = 1 = \text{Ca}^{2+}$$

$$b + c = 6 = \text{Ba}^{2+}$$

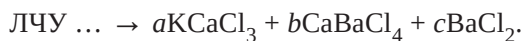
Все коэффициенты положительные. Уравнение запишется в виде:



$$\Delta_r H_{298}^\circ = -8.477 \text{ кДж}; \Delta_r G_{298}^\circ = -24.584 \text{ кДж}.$$

После расплавления и кристаллизации сплав попадает в симплекс  $\text{KCaCl}_3\text{--K}_2\text{BaCl}_4\text{--BaCl}_2$ .

6. Смесь исходная включает пять соединений:  $\text{CaCl}_2 + 2\text{KCl} + 3\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{BaCl}_4 + 2\text{CaBaCl}_4$  (ЛЧУ). Рассмотрим симплекс  $\text{KCaCl}_3\text{--CaBaCl}_4\text{--BaCl}_2$  и запишем уравнение в общем виде:



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

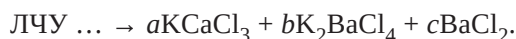
$$a = 4 = \text{K}^+ \quad a = 4, b = -1, c = 7$$

$$a + b = 3 = \text{Ca}^{2+}$$

$$b + c = 6 = \text{Ba}^{2+}$$

После кристаллизации из расплава смесь не входит в симплекс  $\text{KCaCl}_3\text{--CaBaCl}_4\text{--BaCl}_2$ .

Рассмотрим симплекс  $\text{KCaCl}_3\text{--K}_2\text{BaCl}_4\text{--BaCl}_2$ , запишем уравнение в общем виде:



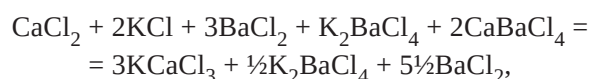
и определим коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

$$a + 2b = 4 = \text{K}^+ \quad a = 3, b = \frac{1}{2}, c = 5\frac{1}{2}$$

$$a = 3 = \text{Ca}^{2+}$$

$$b + c = 6 = \text{Ba}^{2+}$$

Все коэффициенты положительные. Уравнение в окончательном виде так:

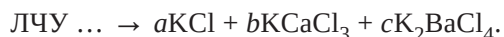


$$\Delta_r H_{298}^\circ = -48.910 \text{ кДж}; \Delta_r G_{298}^\circ = -45.396 \text{ кДж}.$$



После расплавления и кристаллизации сплав принадлежит симплексу  $\text{KCaCl}_3\text{-K}_2\text{BaCl}_4\text{-BaCl}_2$ .

7. Исходная смесь включает все шесть солей системы в соотношении  $\text{CaCl}_2 + 2\text{KCl} + 4\text{BaCl}_2 + 3\text{KCaCl}_3 + 2\text{K}_2\text{BaCl}_4 + \text{CaBaCl}_4$  (ЛЧУ). Запишем уравнение реакции для симплекса  $\text{KCl-KCaCl}_3\text{-K}_2\text{BaCl}_4$ :



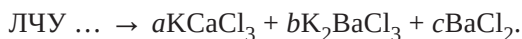
$$a + b + 2c = 9 = \text{K}^+ \quad a = -10, b = 5, c = 7$$

$$b = 5 = \text{Ca}^{2+}$$

$$c = 7 = \text{Ba}^{2+}$$

Так как коэффициент  $a < 0$ , то сплав после кристаллизации не принадлежит фазовому треугольнику  $\text{KCl-KCaCl}_3\text{-K}_2\text{BaCl}_4$ .

Рассмотрим симплекс  $\text{KCaCl}_3\text{-K}_2\text{BaCl}_4\text{-BaCl}_2$ .

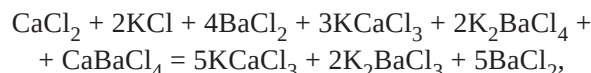


$$a + 2b = 9 = \text{K}^+ \quad a = 5, b = 2, c = 5$$

$$a = 5 = \text{Ca}^{2+}$$

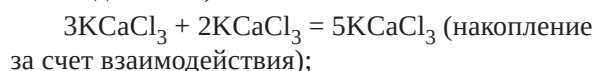
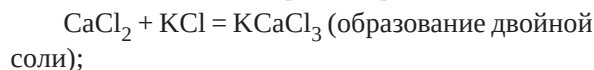
$$b + c = 7 = \text{Ba}^{2+}$$

Все коэффициенты – положительные, общее уравнение имеет вид:



$$\Delta_r H_{298}^\circ = -30.060 \text{ кДж}; \Delta_r G_{298}^\circ = -33.136 \text{ кДж}.$$

Приведенную брутто-реакцию можно представить в виде более простых реакций:



#### Заключение

В табл. 3 приведены кристаллизующиеся фазы из расплавов для эквивалентных и неэквивалентных соотношений в реакциях обмена.

Таблица 3 / Table 3

Соотношение исходных солей и кристаллизующиеся фазы из расплавов смесей (см. рис. 1)  
Relationship of initial salts and crystallizing phases from mixture melts (Fig. 1)

Исходная смесь / Initial mixture	Соотношение исходных веществ (точка) / Ratio of starting materials (point)	Кристаллизующиеся фазы / Crystallizing phases
$\text{CaCl}_2 : \text{K}_2\text{BaCl}_4$	3 : 1 ( $\text{K}_1$ )	$\text{CaBaCl}_4, \text{KCaCl}_3$
	2,5 : 1	$\text{CaBaCl}_4, \text{KCaCl}_3, \alpha\text{-BaCl}_2$
	2 : 1	$\text{KCaCl}_3, \alpha\text{-BaCl}_2$
	1 : 1	$\text{KCaCl}_3, \text{K}_2\text{BaCl}_4, \alpha\text{-BaCl}_2$
	4 : 1	$\text{CaCl}_2, \text{KCaCl}_3, \text{CaBaCl}_4$
$\text{CaBaCl}_4 : \text{KCl}$	1 : 4	$\text{KCl}, \text{K}_2\text{BaCl}_4, \text{KCaCl}_3$
	1 : 3 ( $\text{K}_3$ )	$\text{KCaCl}_3, \text{K}_2\text{BaCl}_4$
	1 : 2	$\text{KCaCl}_3, \text{K}_2\text{BaCl}_4, \alpha\text{-BaCl}_2$
	1 : 1 ( $\text{K}_4$ )	$\text{KCaCl}_3, \alpha\text{-BaCl}_2$
	2 : 1	$\text{KCaCl}_3, \text{CaBaCl}_4, \alpha\text{-BaCl}_2$
$\text{CaBaCl}_4 : \text{K}_2\text{BaCl}_4$	3 : 1	$\text{KCaCl}_3, \text{CaBaCl}_4, \alpha\text{-BaCl}_2$
	2 : 1 ( $\text{K}_5$ )	$\text{KCaCl}_3, \text{BaCl}_2$
	1 : 1	$\text{KCaCl}_3, \text{K}_2\text{BaCl}_4, \alpha\text{-BaCl}_2$

Как видно из табл. 3, смеси солей  $\text{KCaCl}_3$  и  $\text{BaCl}_2$  в различных соотношениях могут быть получены взаимодействием исходных смесей  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{BaCl}_4$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{CaBaCl}_4$ ,  $\text{CaBaCl}_4$  и  $\text{K}_2\text{BaCl}_4$ . При расплавлении смесей из

4...6 солей и их кристаллизации из расплава необходимо, по-видимому, учесть в первую очередь взаимодействия с максимальными тепловыми эффектами и минимальными значениями  $\Delta_r G^\circ$ .



## Список литературы

1. Patrov B. V., Bushunova M. V., Polous V. A., Barannik I. A. Surface-tension of melts in the NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> system, used for dispersion of magnesium // J. of Applied Chemistry of the USSR. 1983. Vol. 56, № 3. P. 492–495.
2. Zuca S., Olteanu M. Electrical-conductivity of certain charge-unsymmetrical fused chloride systems KCl-CaCl<sub>2</sub>, KCl-SrCl<sub>2</sub>, KCl-BaCl<sub>2</sub> // Revue Roumaine de Chimie. 1975. Vol. 20, № 4. P. 449–458.
3. Chartrand P., Pelton A. D. Thermodynamic evaluation and optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-SrCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub> system using the modified quasichemical model // Canadian Metallurgical Quarterly. 2001. Vol. 40, № 1. P. 13–32.
4. Комелин И. М., Лысенко А. П. Взаимодействие солевых расплавов магнивого производства с атмосферным воздухом // Известия вузов. Цветная металлургия. 2019. № 2. P. 13–25. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-2-13-25>
5. Shin J. H., Park J. H. Effect of halide flux on physicochemical properties of MgCl<sub>2</sub>-Based molten salts for accelerating zirconium production: Thermodynamic assessment // Metallurgical and Materials Transactions E-Materials for Energy Systems. 2016. Vol. 3, № 3. P. 218–226.
6. Chartrand P., Pelton A. D. Thermodynamic evaluation and optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-SrCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub> system using the modified quasichemical model // Canadian Metallurgical Quarterly. 2001. Vol. 40, № 1. P. 13–32.
7. Chartrand P., Pelton A. D. Thermodynamic evaluation and optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-SrCl<sub>2</sub> system using the modified quasichemical model // Canadian Metallurgical Quarterly. 2000. Vol. 39, № 4. P. 405–420.
8. Chartrand P., Pelton A. D. Thermodynamic evaluation and optimization of the Li, Na, K, Mg, Ca, F, Cl reverse system using the modified quasichemical model // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2001. Vol. 32, № 6. P. 1417–1430.
9. Neil D. E., Klark H. M. Thermodynamic properties of melted solutions MgCl<sub>2</sub>-KCl, MgCl<sub>2</sub>-NaCl и MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl // J. of Chemical and Engineering Data. 1965. Vol. 10, № 1. P. 21–24.
10. Robelin C., Chartrand P., Pelton A. D. Thermodynamic evaluation and optimization of the (MgCl<sub>2</sub> + CaCl<sub>2</sub> + MnCl<sub>2</sub> + FeCl<sub>2</sub> + CoCl<sub>2</sub> + NiCl<sub>2</sub>) system // J. of Chemical Thermodynamics. 2004. Vol. 36, № 9. P. 793–808.
11. Robelin Ch., Chartrand P., Eriksson G. A density model for multicomponent liquids based on the modified quasichemical model: Application to the NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> system // Metallurgical and Materials Transactions B. 2007. Vol. 38B. P. 869–879.
12. 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.
13. Sangster J., Pelton A. D. Phase diagrams and thermodynamic properties of 70 binary alkaline-halide systems containing common ions // J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol. 16, № 3. P. 509–561.
14. Takagi R., Tomita M. Structure of the molten NaCl-MgCl<sub>2</sub> // Zeitschrift für Naturforschung. 1993. Vol. 48a. P. 1239–1242.
15. Wang S. L., Zhang F. S., Liu X., Zhang L. J. CaO solubility and activity coefficient in molten salts CaCl<sub>2</sub>-x (x = 0, NaCl, KCl, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> and LiCl) // Thermochimica Acta. 2008. Vol. 470. P. 105–107.
16. 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. Екатеринбург : УрО РАН, 2006. 148 с.
17. Спицын В. И. Оксидные бронзы. М. : Наука, 1982. 192 с.
18. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М. : Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
19. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев : Наук. думка, 1988. 192 с.
20. Баталов Н. Н. Высокотемпературная электрохимическая энергетика. Успехи и проблемы // XI Междунар. конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных твердых электролитов: тез. докл. : в 2 т. Екатеринбург : УрО РАН, 1998. Т. 1. С. 3–4.
21. Castrillejo Y., Martinez A. M., Haarberg G. M., Bmreseq B., Osen K. S., Tunold R. Oxoacidity reactions in equimolar molten CaCl<sub>2</sub>-NaCl mixture at 575°C // Electrochimic Acta. 1997. Vol. 42, № 10. P. 1489–1494.
22. Rosenthal M. W., Bettis E. S., Briggs R. B., Grimes W. R. Advances in the development of molten-salt breeder reactors // Peaceful Uses of Atomic Energy. Vienna : International Atomic Energy Agence, 1972. Vol. 5. P. 225–237.
23. Воронкова Е. М., Гречушников Б. И., Дистлер Г. И., Петров И. П. Оптические материалы для инфракрасной техники: справочное издание. М. : Наука, 1965. 335 с.
24. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч.4. Тройные системы / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М. : Химия, 1977. 328 с.
25. Терминология физико-химического анализа / под ред. Н. Т. Кузнецова. М. : ЛЕНАНД, 2017. 48 с.
26. Трунин А. С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара : СамГТУ, 1997. 308 с.
27. Сечной А. И., Гаркушин И. К. Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие : учеб. пособие. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 1999. 116 с.
28. Термические константы веществ. Вып. IX / под ред. акад. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ. 1981. 574 с.
29. Термические константы веществ. Вып. X / под ред. акад. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1981. 441 с.



30. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ : справочник. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. 392 с.
31. Бухалова Г. А. Исследование многокомпонентных безводных систем с комплексобразованием : дис. ... д-ра хим. наук. Ростов-на-Дону, 1969. 311 с.
32. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 1. Двойные системы с общим анионом / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М. : Metallurgia, 1977. 416 с.
33. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И., Вещцагина И. П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей : в 2 т. Т. 1: Двойные системы / под общ. ред. Н. К. Воскресенской. М. : Изд-во АН СССР, 1961. 848 с.
34. Сечной А. И., Гаркушин И. К., Трунин А. С. Дифференциация четырехкомпонентной системы из шести солей Na, K, Ca || Cl, MoO<sub>4</sub> и схема описания химического взаимодействия // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33, вып. 3. С. 752–755.
35. Посыпайко В. И., Штер Г. Е., Васина Н. А. Практическое применение конверсионного метода анализа при исследовании пятикомпонентной взаимной системы из девяти солей Na, K, Ba || F, MoO<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub> // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228, вып. 3. С. 613–618.
36. Посыпайко В. И., Тарасевич С. А., Алексеева Е. А. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М. : Наука, 1984. 216 с.
37. Посыпайко В. И. Методы исследования многокомпонентных систем. М. : Наука, 1978. 255 с.
38. Радищев В. П. Многокомпонентные системы. М. : ИОНХ АН СССР, 1963. 502 с. Рукопись деп. в ВИНТИ № 15616-63Деп.
39. Garkushin I. K., Burchakov A. V., Sukhsrenko M. A. Chemical Interactions in Na<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> || Cl<sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Reciprocal Systems: Description and Study // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2020. Vol. 65, № 29. P. 1398–1406.
40. Афиногенов Ю. П., Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Зломанов В. П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем : учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. М. : МФТИ, 2006. 332 с.
41. Курнаков Н. С. Избранные труды : в 3 т. М. : Изд-во АН СССР, 1960.
42. Lupeiko T. G., Tarasov N. I. and Zyablin V. N. Parametric Design of Fusion Diagrams and Solubility of Phases // Inorganic Materials. 2003. Vol. 39. Suppl. 1. P. 11–24.
43. Лупейко Т. Г., Тарасов Н. И., Зяблин В. Н. Фактор фазы в параметрическом дизайне поверхности первичных кристаллизаций двойных и тройных взаимных систем // Журн. неорг. химии. 2001. Т. 46, № 7. С. 1195–1197.
44. Лупейко Т. Г., Тарасов Н. И., Зяблин В. Н. Фактор фазы в параметрическом дизайне поверхности первичных кристаллизаций двойных и тройных взаимных систем // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47, № 8. С. 1340–1343.
45. Лупейко Т. Г., Тарасов Н. И., Зяблин В. Н. Тройные взаимные системы и их диагональные сечения в параметрическом пространстве (п,р) // Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. техн. науки. 2001. № 4. С. 21–25.
46. Лупейко Т. Г., Тарасов Н. И., Зяблин В. Н. Параметрический дизайн тройных взаимных систем // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 48, № 9. С. 1532–1535.
47. Лупейко Т. Г., Тарасов Н. И., Зяблин В. Н. Моделирование фазовых систем. Ростов-на-Дону : Изд-во ЮФУ, 2010. 176 с.

## References

1. Patrov V. V., Bushunova M. V., Polous V. A., Baranik I. A. Surface-tension of melts in the NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> system, used for dispersion of magnesium. *J. of Applied Chemistry of the USSR*, 1983, vol. 56, no. 3, pp. 492–495.
2. Zuca S., Olteanu M. Electrical-conductivity of certain charge-unsymmetrical fused chloride systems KCl-CaCl<sub>2</sub>, KCl-SrCl<sub>2</sub>, KCl-BaCl<sub>2</sub>. *Revue Roumaine de Chimie*, 1975, vol. 20, no. 4, pp. 449–458.
3. Chartrand P., Pelton A. D. Thermodynamic evaluation and optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-SrCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub> system using the modified quasichemical model. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2001, vol. 40, no. 1, pp. 13–32.
4. Komelin I. M., Lysenko A. P. Interaction of magnesium production salt melts with atmospheric air. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*, 2019, no. 2, pp. 13–25 (in Russian). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-2-13-25>
5. Shin J. H., Park J. H. Effect of halide flux on physicochemical properties of MgCl<sub>2</sub>-Based molten salts for accelerating zirconium production: Thermodynamic assessment. *Metallurgical and Materials Transactions E-Materials for Energy Systems*, 2016, vol. 3, no. 3, pp. 218–226.
6. Chartrand P., Pelton A. D. Thermodynamic evaluation and optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-SrCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub> system using the modified quasichemical model. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2001, vol. 40, no. 1, pp. 13–32.
7. Chartrand P., Pelton A. D. Thermodynamic evaluation and optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-SrCl<sub>2</sub> system using the modified quasichemical model. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2000, vol. 39, no. 4. pp. 405–420.
8. Chartrand P., Pelton A. D. Thermodynamic evaluation and optimization of the Li, Na, K, Mg, Ca, F, Cl reverse system using the modified quasichemical model. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2001, vol. 32, no. 6, pp. 1417–1430.
9. Neil D. E., Klark H. M. Thermodynamic properties of melted solutions MgCl<sub>2</sub>-KCl, MgCl<sub>2</sub>-NaCl и MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl. *J. of Chemical and Engineering Data*, 1965, vol. 10, no. 1, pp. 21–24.





10. Robelin C., Chartrand P., Pelton A. D. Thermodynamic evaluation and optimization of the  $(\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{CoCl}_2 + \text{NiCl}_2)$  system. *J. of Chemical Thermodynamics*, 2004, vol. 36, no. 9, pp. 793–808.
11. Robelin Ch., Chartrand P., Eriksson G. A density model for multicomponent liquids based on the modified quasi-chemical model: application to the  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2$  system. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2007, vol. 38B, pp. 869–879.
12. 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.
13. 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.
14. Takagi R., Tomita M. Structure of the molten  $\text{NaCl-MgCl}_2$ . *Zeitschrift für Naturforschung*, 1993, vol. 48a, pp. 1239–1242.
15. Wang S. L., Zhang F. S., Liu X., Zhang L. J. CaO solubility and activity coefficient in molten salts  $\text{CaCl}_2\text{-x}$  ( $x=0, \text{NaCl, KCl, SrCl}_2, \text{BaCl}_2$  and  $\text{LiCl}$ ). *Thermochimica Acta*, 2008, vol. 470, pp. 105–107.
16. Garkushin I. K., Kondratyuk I. M., Dvoryanova E. M., Danilushkina E. G. *Analiz, prognozirovaniye i eksperimental'noye issledovaniye ryadov sistem iz galogenidov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh elementov* [Analysis, forecasting and experimental study of series of halogenides systems of alkaline and alkaline-earth elements]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2006. 148 p. (in Russian).
17. Spitsyn V. I. *Oksidnyye bronzy* [Oxide bronzes]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 192 p. (in Russian).
18. Korovin N. V. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical power engineering]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991. 264 p. (in Russian).
19. Delimarsky Yu. K., Barchuk L. P. *Prikladnaya khimiya ionnykh rasplavov* [Applied chemistry of ionic melts]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1988. 192 p. (in Russian).
20. Batalov N. N. High-temperature electrochemical power engineering. Successes and challenges. *XI Int. Conf. by physical chemistry and electrochemistry of molten solid electrolytes: Theses of the report*. Yekaterinburg, UrO RAN Publ., 1998, vol. 1, pp. 3–4 (in Russian).
21. Castrillejo Y., Martinez A. M., Haarberg G. M., Bmreseq B., Osen K. S., Tunold R. Oxoacidity reactions in equimolar molten  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  mixture at 575°C. *Electrochimica Acta*, 1997, vol. 42, no. 10, pp. 1489–1494.
22. Rosenthal M. W., Bettis E. S., Briggs R. B., Grimes W. R. Advances in the development of molten-salt breeder reactors. In: *Peaceful Uses of Atomic Energy*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1972, vol. 5, pp. 225–237.
23. Voronkova E. M., Grechushnikov B. I., Distler G. I., Petrov I. P. *Opticheskie materialy dlya infrakrasnoj tekhniki: spravocnoye izdanie* [Optical materials for infrared technology: A reference book]. Moscow, Nauka Publ., 1965. 335 p. (in Russian).
24. Posypayko V. I., Alekseeva E. A. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Ch. 4. Trojnye sistemy* [Fusibility diagrams of salt systems. Part 4. Ternary system]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 328 p. (in Russian).
25. *Terminologiya fiziko-himicheskogo analiza* [Kuznetsov N. T., ed. Terminology of physical-chemical analysis]. Moscow, LENAND Publ., 2017. 48 p. (in Russian).
26. Trunin A. S. *Kompleksnaya metodologiya issledovaniya mnogokomponentnykh sistem* [Complex methodology for the study of multicomponent systems]. Samara, SamSTU Publ., 1997. 308 p. (in Russian).
27. Sechnoy A. I., Garkushin I. K. *Fazovyj kompleks mnogokomponentnykh sistem i khimicheskoe vzaimodeistvie: ucheb. posobie* [Phase complex of multicomponent systems and chemical interaction: Tutorial]. Samara, Samar. State. Tech. Un-t Publ., 1999. 116 p. (in Russian).
28. *Termicheskie konstanty veshchestv. Vyp. IX* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances. Issue IX]. Moscow, VINITI Publ., 1981. 574 p. (in Russian).
29. *Termicheskie konstanty veshchestv. Vyp. X* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances. Issue X]. Moscow, VINITI, 1981. 441 p. (in Russian).
30. Ryabin V. A., Ostroumov M. A., Sweet T. F. *Termodinamicheskie svoystva veshchestv. Spravochnik* [Thermodynamic properties of substances. Handbook]. Leningrad, Khimiya, Leningr. otd-nie Publ., 1977. 392 p. (in Russian).
31. Bukhalova G. A. *Research of multicomponent anhydrous systems with complexation*. Diss. Dr. Sci. (Chem.). Rostov-on-Don, 1969. 311 p. (in Russian).
32. Posypayko V. I., Alekseeva E. A. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Ch. 1. Dvoynnye sistemy s obshchim anionom* [Fusibility diagrams of salt systems. Part 1. Binary systems with a common anion]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 416 p. (in Russian).
33. Voskresenskaya N. K., Evseeva N. N., Berul S. I., Vereshchagina I. P. *Spravochnik po plavkosti sistem iz bezvodnykh neorganicheskikh soley: v 2 t. T. 1: Dvoynnye sistemy* [Voskresenskaya N. K., ed. A handbook to the fusibility of systems of anhydrous inorganic salts: in 2 vols. Vol. 1: Binary Systems]. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1961. 848 p. (in Russian).
34. Sechnoy A. I., Garkushin I. K., Trunin A. S. Differentiation of a four-component system of six salts  $\text{Na, K, Ca || Cl, MoO}_4$  and the scheme for the chemical interaction description. *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 1988, vol. 33, no. 3, pp. 752–755 (in Russian).
35. Posypayko V. I., Shter G. E., Vasina N. A. Practical application of the conversion method of analysis in the study of a five-component reciprocal system of nine salts  $\text{Na, K, Ba || F, MoO}_4, \text{WO}_4$ . *Report the USSR Academy of Sciences*, 1976, vol. 228, no. 3, pp. 613–618 (in Russian).
36. Posypayko V. I., Tarasevich S. A., Alekseeva E. A. *Prognozirovaniye khimicheskogo vzaimodeistviya v sistemakh*



- iz mnogikh komponentov [Forecasting of chemical interaction in systems of many components]. Moscow, Nauka Publ., 1984. 216 p. (in Russian).
37. Posypayko V. I. *Metody issledovaniya mnogokomponentnykh sistem* [Research methods for multicomponent systems]. Moscow, Nauka Publ., 1978. 255 p. (in Russian).
38. Radishchev V. P. *Mnogokomponentnye sistemy* [Multi-component Systems]. Moscow, IONKHAN SSSR, 1963. 502 p. Manuscript dep. in VINITI no. 15616-63Dep. (in Russian).
39. Garkushin I. K., Burchakov A. V., Sukhsrenko M. A. Chemical Interactions in  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  Reciprocal Systems: Description and Study. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, vol. 65, no. 29, pp. 1398–1406.
40. Afinogenov Yu. P., Goncharov E. G., Semenova G. V., Zlomanov V. P. *Fiziko-khimicheskii analiz mnogokomponentnykh sistem* [Physicochemical Analysis of Multicomponent Systems. 2nd ed., rev. and add.]. Moscow, MIPT Publ., 2006. 332 p. (in Russian).
41. Kurnakov N. S. *Izbrannye trudy: v 3 t.* [Selected Works: in 3 vols.]. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1960 (in Russian).
42. Lupeiko T. G., Tarasov N. I., Zyablin V. N. Parametric Design of Fusion Diagrams and Solubility of Phases. *Inorganic Materials*, 2003, vol. 39, suppl. 1, pp. 11–24.
43. Lupeiko T. G., Tarasov N. I., Zyablin V. N. Phase factor in the parametric design of primary crystallization surfaces in binary and ternary reciprocal systems. *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 2001, vol. 46, no. 7, pp. 1195–1197 (in Russian).
44. Lupeiko T. G., Tarasov N. I., Zyablin V. N. Phase factor in the parametric design of the surface of primary crystallizations of binary and ternary reciprocal systems. *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 2002, vol. 47, no. 8, pp. 1340–1343 (in Russian).
45. Lupeiko T. G., Tarasov N. I., Zyablin V. N. Ternary reciprocal systems and their diagonal sections in the parametric space (n, p). *Izv. Universities of the North Caucasian Region. Tech. Sciences*, 2001, no. 4, pp. 21–25 (in Russian).
46. Lupeiko T. G., Tarasov N. I., Zyablin V. N. Parametric design of ternary reciprocal systems. *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 2002, vol. 48, no. 9, pp. 1532–1535 (in Russian).
47. Lupeiko T. G., Tarasov N. I., Zyablin V. N. *Modelirovanie fazovykh sistem* [Modeling Phase Systems]. Rostov-on-Don, Izd-vo YuFU, 2010. 176 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 18.02.2022; одобрена после рецензирования 09.03.2022; принята к публикации 14.03.2022  
The article was submitted 18.02.2022; approved after reviewing 09.03.2022; accepted for publication 14.03.2022