

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$

З.Н. Вердиева, А.Б. Алхасов, Н.Н. Вердиев, Г.А. Рабаданов, П.А. Арбуханова, Э.Г. Искендеров

Заира Надинбеговна Вердиева*, Алибек Басирович Алхасов, Надинбег Надинбегович Вердиев, Патимат Абдулаевна Арбуханова, Эльдар Гаджимурадович Искендеров

Лаборатория аккумуляции низкопотенциального тепла и солнечной энергии, Филиал объединенного института высоких температур РАН, просп. И. Шамиля, 39 А, Махачкала, Российская Федерация, 367015

E-mail: verdieva.z@mail.ru*, alibek_alhasov@mail.ru, verdiev55@mail.ru, arbuhanova-ivt@mail.ru, elisk13@mail.ru

Гаджи Аппасович Рабаданов

Лаборатория физико-химии термальных вод, Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, просп. И. Шамиля, 39 А, Махачкала, Российская Федерация, 367015

E-mail: ramadan01@mail.ru

Расчетным и дифференциальным термическим методом физико-химического анализа изучена поверхность ликвидуса системы $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$. Анализ систем низшей мерности ограничивающих исследуемого объекта показал, что наиболее информативными, для экспериментального исследования являются разрезы, расположенные в поле кристаллизации фторида лития. Изучением ДТА ряда составов расположенных на первоначально выбранном политермическом сечении в поле кристаллизации фторида лития, определены соотношения сульфата и карбоната лития в эвтектике. Состав тройной эвтектики выявлен изучением невариантного разреза проведенного из вершины треугольника (LiF) , через точку, показывающей постоянное соотношение сульфата и карбоната лития в эвтектике, до слияния термоэффектов первичной и третичной кристаллизаций. Сложность исследования заключалась в том, что карбонат лития является самым легкоплавким компонентом в системе, а по данным литературы, после плавления карбоната лития начинается процесс разложения, что значительно затрудняет интерпретацию результатов исследований. Во избежание разложения карбоната лития, каждый экспериментально исследованный состав нагревался до температуры плавления карбоната лития и выдерживался в изотермическом режиме, при температуре ниже его плавления. Таким образом, проведенными теоретическими расчетами выявлена примерная температура плавления и область расположения невариантного состава, позволившие ограничить число экспериментально исследуемых образцов, и последующим экспериментальным исследованием ДТА двух политермических разрезов выявлен эвтектический состав кристаллизующийся при $476\text{ }^\circ\text{C}$ и содержащий $\text{LiF} - 20$ экв.%, $\text{Li}_2\text{SO}_4 - 51$ экв.%, $\text{Li}_2\text{CO}_3 - 29$ экв.%. Расхождения теоретических расчетов и экспериментальных исследований составляют по температуре $-8,3\%$, по составу $-5,05\%$.

Ключевые слова: эвтектика, диаграмма составов, диаграмма состояния, трехкомпонентная система, ограничивающие элементы, теплота плавления, теплоаккумулирующие материалы

PHASE EQUILIBRIUM IN SYSTEM $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$

Z.N. Verdieva, A.B. Alkhasov, N.N. Verdiev, G.A. Rabadanov, P.A. Arbukhanova, E.G. Iskenderov

Zaira N. Verdieva *, Alibek B. Alkhasov, Nadinbeg N. Verdiev, Patimat A. Arbukhanova, Eldar G. Iskenderov
Laboratory Accumulation of Low-Grade Heat and Solar Energy, Branch of the Joint Institute for High Temperatures
of RAS, I. Shamil ave., 39 A, Makhachkala, 367015, Russia

E-mail: verdieva.z@mail.ru*, alibek_alhasov@mail.ru, verdiev55@mail.ru, arbuhanova-ivt@mail.ru, elisk13@mail.ru

Gadzhi A. Rabadanov

Laboratory of Thermal Water Physicochemistry, Institute of Geothermal Problems, Dagestan Scientific Center,
RAS, I. Shamilya ave., 39 A, Makhachkala, 367015, Russia

E-mail: ramadan01@mail.ru

The liquidus surface of the system $(\text{LiF})_2\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ was studied by the calculated and differential thermal method of physicochemical analysis. An analysis of the systems of lower dimensionality of the facets of the investigated object showed that the most informative, for the experimental study, is the sections located in the crystallization field of lithium fluoride. A study of the DTA of a number of compositions located at the initially chosen polythermal section in the lithium fluoride crystallization field, the ratios of lithium sulfate and carbonate in the eutectic are determined. The composition of the triple eutectic was revealed by studying a non-invariant cut from the vertex of the triangle $(\text{LiF})_2$, through a point showing a constant ratio of sulfate and lithium carbonate in the eutectic, to the fusion of the thermal effects of the primary and tertiary crystallizations. The complexity of the study was that lithium carbonate is the most fusible component in the system, and according to the literature, after the melting of lithium carbonate, decomposition begins, which greatly complicates the interpretation of research results. In order to avoid the decomposition of lithium carbonate, each experimentally studied composition was heated to the melting temperature of lithium carbonate and kept in isothermal mode, at a temperature below its melting. Thus, the theoretical melting calculations and the region of location of the non-invariant composition have been extrapolated, allowing to limit the number of experimentally studied samples, and the subsequent experimental investigation of DTA of two polythermal sections revealed a eutectic composition crystallizing at 476°C and containing LiF -20 eq.%, Li_2SO_4 - 51 eq.%, Li_2CO_3 - 29 eq.%. The discrepancies between theoretical calculations and experimental studies are 8.3% in temperature and 5.05% in composition.

Key words: eutectic, figure compositions, state diagram, three-component system, faceting elements, heat of fusion, heat storage materials

Для цитирования:

Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Вердиев Н.Н., Рабаданов Г.А., Арбуханова П.А., Искендеров Э.Г. Фазовые равновесия в системе $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 20–25

For citation:

Verdieva Z.N., Alkhasov A.B., Verdiev N.N., Rabadanov G.A., Arbukhanova P.A., Iskenderov E.G. Phase equilibrium in system $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 1. P. 20–25

В последние годы наблюдается тенденция вовлечения потенциала возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в общий мировой энергетический баланс [1, 2]. Это позволит улучшить экологию окружающей среды и обеспечит сбережение ископаемых топливно-энергетических ресурсов. Следует отметить, что и ВИЭ обладают рядом недостатков, одним из которых является периодичность существования во времени. Этот пробел можно устранить аккумулярованием с использованием скрытой теплоты фазового пере-

хода эвтектических смесей солевых систем [3, 4].

Исследования являются частью систематических исследований, проводимых нами с целью выявления эвтектических смесей, способных запасать и высвобождать тепловую энергию [5-8].

В качестве объекта исследований выбрана система $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$, так как системы с участием литиевых солей обладают высокими значениями энтальпий фазовых переходов, и данные по системе являются базовыми при исследовании более сложных систем [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились расчетным [10, 11] и дифференциально-термическим (ДТА) методом физико-химического анализа [12]. ДТА проводили на установке синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix фирмы Netzsch, предназначенной для работы в интервале температур от комнатной до 1500 °С в атмосфере инертных газов (аргон). Исследования проводились в платиновых тиглях с использованием платина-платинородиевых термопар. Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 10 °С/мин. Точность измерения температур 0,3 °С, масса навесок 0,2 г. Индифферентное вещество – свежеприготовленный Al₂O₃ квалификации «ч.д.а.». Квалификация исходных солей: LiF – «ос.ч», Li₂CO₃, Li₂SO₄ – «ч.д.а.». Все составы выражены в эквивалентных процентах, температура – в градусах Цельсия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементами ограничения трехкомпонентной системы LiF – Li₂CO₃ – Li₂SO₄ являются:

1. Li // F, SO₄ [13]. Эвтектика при 530 °С и 27,4 экв.% LiF, α ↔ β Li₂SO₄ при 578 °С.
2. Li // CO₃, F [14]. Эвтектика при 608 °С и 32,45 экв.% фторида лития.
3. Li // CO₃, SO₄ [14]. Эвтектика при 533 °С и 62 экв.% сульфата лития.

По ограничивающим двойным системам полученные нами результаты исследования от данных литературных источников не отличаются.

Система (LiF)₂ – Li₂SO₄ – Li₂CO₃ исследована ранее, эвтектика при 454 °С и LiF – 23,5 экв.%, Li₂CO₃ – 37 экв.%, Li₂SO₄ – 39,5 экв.% [15].

Многие карбонаты склонны к разложению и возгонке [9]. Карбонат лития начинает разлагаться сразу после плавления [16]. Во избежание разложения все экспериментально исследованные образцы системы Li // F, CO₃, SO₄ нагревались до температуры плавления карбоната лития (732 °С), далее выдерживались в изотермическом режиме в течение 15 мин при температуре 710-720 °С.

Проведенными нами исследованиями установлено, что состав, приведенный в [15], не является эвтектическим, т.е. на термограмме ДТА этого состава зафиксированы три термоэффекта, свидетельствующие о его неоднородности.

В настоящее время существует много расчетных методов, позволяющих оптимизировать трудоемкий процесс исследования многокомпонентных систем [10, 11, 17-19]. Следует отметить, что расчетные методы позволяют только ограни-

чить область проведения экспериментальных исследований.

В данной работе использованы формулы, предложенные в [10, 11].

Входной информацией для произведения расчетов выбранным методом служат температуры кристаллизаций двойных эвтектик e₁, e₂, e₃ и мольные доли каждого компонента в двойной эвтектике (рис. 1, табл. 1).

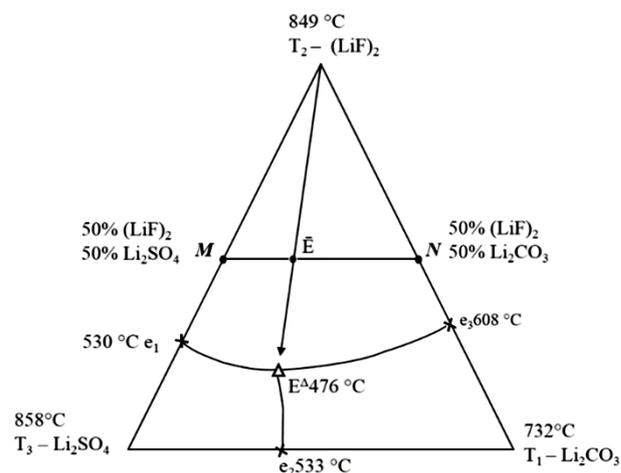


Рис. 1. Диаграмма составов системы Li//CO₃, F,SO₄ и расположение политермических сечений MN и (LiF)₂-E-E^A
 Fig. 1. The diagram of the compositions of the system Li//CO₃, F,SO₄ and the arrangement of polythermal sections MN (LiF)₂→ E → E^A

Таблица 1

Мольные доли компонентов в двойных эвтектиках
 Table 1. Mole fractions of components in double eutectics

N п/п	Двойные эвтектики	t _{пл.} , °С двойной эвтектики	Мольная доля компонента в двойной эвтектике		
			LiF	Li ₂ SO ₄	Li ₂ CO ₃
1	e ₁	530	0,43	0,57	—
2	e ₂	533	—	0,62	0,38
3	e ₃	608	0,49	—	0,51

Расчет состава тройной эвтектики:

$$h_3 = x_{(1-2)}^1 \cdot x_{(1-3)}^3;$$

$$h_{3(Li_2CO_3)} = x_{(1-2)}^1 \cdot x_{(1-3)}^3 = 0,43 \cdot 0,51 = 0,2193;$$

$$h_2 = (1 - h_3) \cdot x_{(1-2)}^2;$$

$$h_{2(Li_2SO_4)} = (1 - h_3) \cdot x_{(1-2)}^2 = (1 - 0,2193) \cdot 0,57 = 0,4450;$$

$$h_1 = 1 - h_2 - h_3;$$

$$h_{1(LiF)} = 1 - h_2 - h_3 = 1 - 0,2193 - 0,445 = 0,3357,$$

где h₁, h₂, h₃ – мольные доли LiF, Li₂SO₄ и Li₂CO₃ в тройной эвтектике, соответственно; x¹₍₁₋₂₎ и x²₍₁₋₂₎ – мольные доли LiF и Li₂SO₄ в двойной эвтектике e₁, соответственно; x³₍₁₋₃₎ – мольная доля Li₂CO₃ в двойной эвтектике e₃ (табл. 1).

Рассчитанный таким образом тройной эвтектический состав содержит: 33,57 мол.% или 20,17 экв.% LiF; 44,5 мол.% или 53,48 экв.% Li₂SO₄; 21,95 мол.% или 26,35 экв.% Li₂CO₃.

Расчет температуры тройной эвтектики:

$$T'_{E^{\Delta}} = t_{e(2-3)} - (t_{e(2-3)})^{h_1};$$

$$T'_{E^{\Delta}} = t_{e(2-3)} - (t_{e(2-3)})^{h_1} = 533 - 533^{0,3357} = 522$$

$$T''_{E^{\Delta}} = t_{e(2-3)} - t_{e(2-3)} \cdot h_1;$$

$$T''_{E^{\Delta}} = t_{e(2-3)} - t_{e(2-3)} \cdot h_1 = 533 - 0,3357 \cdot 533 = 354$$

$$T_{E^{\Delta}} = (T'_{E^{\Delta}} - T''_{E^{\Delta}})/2,$$

$$T_{E^{\Delta}} = (T'_{E^{\Delta}} - T''_{E^{\Delta}})/2 = (522 + 354)/2 = 438,$$

где $t_{e(2-3)}$ – температура двухкомпонентной эвтектики e_2 , $T_{E^{\Delta}}$ – температура кристаллизации трехкомпонентной эвтектики.

Расчетная температура трехкомпонентной эвтектики соответствует 438 °С.

Для определения параметров тройной эвтектики эксперимент распланирован в соответствии с общими правилами проекционно-термографического метода исследования гетерогенных равновесных состояний в конденсированных многокомпонентных системах [20].

Количественный состав двойных эвтектик и состав трехкомпонентной эвтектики, выявленный расчетным методом, показывает, что наибольшее поле кристаллизации имеет фторид лития. С целью установления характера взаимодействия и определения параметров тройной эвтектики в поле кристаллизации LiF для экспериментального исследования выбрано политермическое сечение MN, где M (50% (LiF)₂ + 50% Li₂SO₄), N – (50% (LiF)₂ + 50% Li₂CO₃) (рис. 1). Диаграмма состояния исследуемого сечения показывает, что трехкомпонентная система LiF – Li₂CO₃ – Li₂SO₄ эвтектического типа, из расплава первично кристаллизуется фторид лития, кривая вторичной кристаллизации пересекается с эвтектической прямой в точке \bar{E} , соответствующей проекции тройной инвариантной точки на сечение MN и показывающей направление на эвтектику из вершины фторида лития (рис. 2). Точке \bar{E} на треугольнике составов соответствует расплав, содержащий 50% (LiF)₂; 32% Li₂SO₄; 18% Li₂CO₃, с температурой плавления 670 °С (рис. 1). Исследованием разреза

(LiF)₂ → \bar{E} → E^Δ, исходящего из вершины фторида лития и проходящего через проекцию \bar{E} , определен состав тройной эвтектики. Диаграмма состояния этого разреза характеризуется пересечением линии первичной кристаллизации и эвтектической прямой в точке E^Δ, соответствующей трехкомпонентной эвтектике (рис. 3). Расчетные данные и данные, полученные экспериментально, представлены в табл. 2.

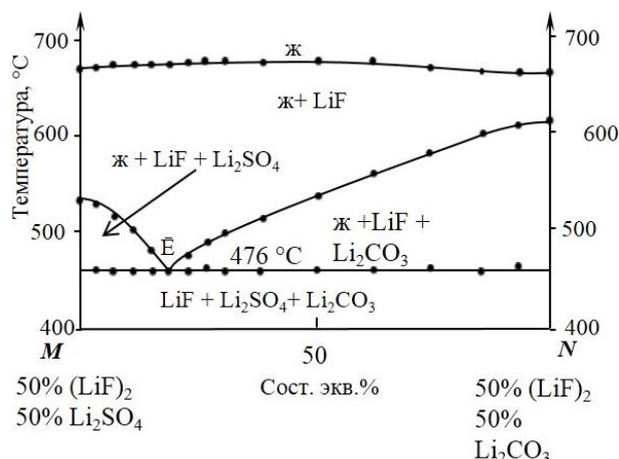


Рис. 2. T–x диаграмма системы (LiF)₂ – Li₂SO₄– Li₂CO₃ в разрезе MN
Fig. 2. T– x diagram of (LiF)₂ – Li₂SO₄ – Li₂CO₃ system in the MN section

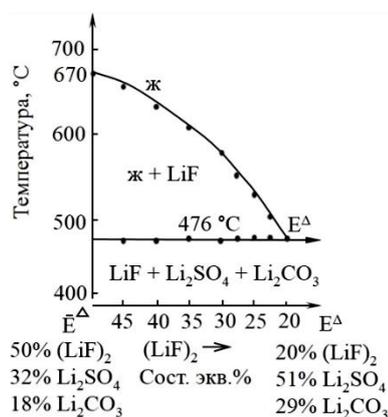


Рис. 3. T–x диаграмма системы (LiF)₂ – Li₂SO₄– Li₂CO₃ в разрезе (LiF)₂ → \bar{E} → E^Δ
Fig. 3. T– x diagram of (LiF)₂ – Li₂SO₄– Li₂CO₃ system in the section of (LiF)₂ → \bar{E} → E^Δ

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные данные по составу и температуре кристаллизации эвтектического состава системы (LiF)₂ – Li₂CO₃ – Li₂SO₄

Table 2. Calculated and experimental data on the composition and temperature of crystallization of the eutectic composition of the system (LiF)₂ – Li₂CO₃ – Li₂SO₄

Расчет			t _{пл} , °С	Эксперимент			t _{пл} , °С	Погрешность расчета, %	
Содержание компонента, экв.%				Содержание компонента, экв. %				По составу	По температуре
(LiF) ₂	Li ₂ CO ₃	Li ₂ SO ₄	(LiF) ₂	Li ₂ CO ₃	Li ₂ SO ₄				
20,17	26,35	53,48	438	20	29	51	476	5,05	8,3

ВЫВОДЫ

Использован расчетный метод прогнозирования температур и составов невариантных точек в многокомпонентных системах, элементами ограничения которых являются простые эвтектические системы, позволяющий значительно сократить время проведения экспериментальных исследований.

Экспериментально методом ДТА изучена поверхность ликвидуса тройной системы, сфор-

мированной из фторида, карбоната и сульфата лития, установлено, что в системе есть эвтектика, кристаллизующая при 476 °С.

Результаты исследований могут быть использованы при разработке устройств, аккумулирующих тепловую энергию, применяемых как низкоплавкие флюсы для электросварки цветных металлов, а также могут использоваться как справочный материал.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фортов В.Е., Попель О.С.** Возобновляемая энергетика в современном Мире. М.: Изд-во МЭИ. 2015. 450 с.
2. **Попель О.С., Тарасенко А.Б.** Гибридные накопители электрической энергии и особенности их использования в энергетике. Сб. тр. V Меж. конф. Возобновляемая энергетика: проблемы перспективы. Вып. 6. Т.1. Махачкала: АЛЕФ. 2017. С. 4-24.
3. **Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Флоров Е.И.** Фазовые равновесия в системах с участием солей лития. Екатеринбург: УрО РАН. 2010. 121 с.
4. **Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Истомова М.А.** Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов, бромидов щелочных металлов. Екатеринбург: УрО РАН. 2008. 132 с.
5. **Вердиев Н.Н., Омарова С.М., Арбуханова П.А., Магомедбеков У.Г., Некрасов Д.А., Искендеров Э.Г., Амиров А.М.** Патент РФ. № 2628613. 2017.
6. **Омарова С.М., Вердиев Н.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Дворянчиков В.И., Некрасов Д.А.** Стабильный тетраэдр LiF-LiCl-Li₂SO₄-NaCl. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 57-62.
7. **Вердиев Н.Н., Омарова С.М., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Дворянчиков В.И.** Система (LiF)₂ – (NaF)₂ – (NaCl)₂ – Na₃FSO₄. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 77-82.
8. **Дибиров Я.А., Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Беренгартен М.Г., Дибиров К.Я.** Фазовые равновесия и теплоаккумулирующие материалы в системе LiCl - Li₂SO₄ - CaMoO₄. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 50-52.
9. **Гусева А.Ф., Закс Е.В.** Справочник по общей и неорганической химии. Екатеринбург: Уральский гос. ун-т. 2001. 39 с.
10. **Моргунова О.Е., Трунин А.С.** Электронный генератор фазовых диаграмм физико-химических систем. Самара: Самар. гос. тех. ун-т. 2005. 132 с.
11. **Афанасьева О.С., Егорова Г.Ф., Моргунова О.Е., Трунин А.С.** Методика расчёта тройных эвтектик по данным об элементах ограничения систем низшей мерности. *Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки.* 2007. № 1. С. 182-183.
12. **Егунов В.П., Гаркушин И.К., Флоров Е.И., Мощенский Ю.В.** Термический анализ и калориметрия. Самара: Самар. гос. тех. ун-т. 2013. 457 с.
13. **Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А.** Диаграммы плавкости солевых систем: справочник. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Metallurgiya. 1977. 208 с.
14. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Под ред. Н.К. Воскресенской. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1961. Т.1. Двойные системы. 845 с.

REFERENCES

1. **Fortov V.E., Popel O.S.** Renewable energy in the modern world. M.: Izd-vo MPEI. 2015. 450 p. (in Russian).
2. **Popel O.S., Tarasenko A.B.** Hybrid accumulators of electric energy and features of their use in power engineering. Sat. tr. V International conf. Renewable energy: problems of perspective. Iss. 6. V.1. Makhachkala: ALEPH. 2017. P. 4-24 (in Russian).
3. **Garkushin I.K., Gubanova T.V., Florov E.I.** Phase equilibrium in systems involving lithium salts. Ekaterinburg: UrO RAS. 2010. 121 p. (in Russian).
4. **Egortsev G.E., Garkushin I.K., Istomova M.A.** Phase equilibrium and chemical interaction in systems involving fluorides, bromides of alkali metals. Ekaterinburg: UrO RAS. 2008. 132 p. (in Russian).
5. **Verdiev N.N., Omarova S.M., Arbukhanova P.A., Magomedbekov U.G., Nekrasov D.A., Iskenderov E.G., Amirov A.M.** RF Patent. N 2628613. 2017 (in Russian).
6. **Omarova S.M., Verdiev N.N., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Dvoryanchikov V.I., Nekrasov D.A.** Stable tetrahedron LiF-LiCl-Li₂SO₄-NaCl. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 5. P. 57-62 (in Russian).
7. **Verdiev N.N., Omarova S.M., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Dvoranchikov V.I.** The system (LiF)₂ - (NaF)₂ - (NaCl)₂ - Na₃FSO₄. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 6. P. 77-82 (in Russian).
8. **Dibirov Ya.A., Verdiev N.N., Arbukhanova P.A., Berengarten M.G., Dibirov K.Ya.** Phase equilibria and heat accumulating materials in system LiCl - Li₂SO₄ - CaMoO₄. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 8. P. 50-52 (in Russian).
9. **Guseva A.F., Zaks E.V.** Handbook of General and Inorganic Chemistry. Ekaterinburg: The Urals State. University. 2001. 39 p. (in Russian).
10. **Morgunova O.E., Trunin A.S.** Electronic generator of phase diagrams of physical and chemical systems. Samara: Samar. Gos. Tekh. Un-t. 2005. 132 p. (in Russian).
11. **Afanasyeva O.S., Egorova G.F., Morgunova O.E., Trunin A.S.** A technique for calculating triple eutectics from data on the elements of the faceting of systems of lower dimensionality. *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Un-ta. Ser. Fiz.-Mat. Nauki.* 2007. N 1. P. 182 - 183 (in Russian).
12. **Egunov V.P., Garkushin I.K., Florov E.I., Moshchensky Yu.V.** Thermal analysis and calorimetry. Samara: Samar. Gos. Tekh. Un-t. 2013. 457 p. (in Russian).
13. **Posypaiyko V.I., Alekseeva E.A., Vasina N.A.** Diagrams of fusibility of the salt systems: Reference book. Ch. III. Double systems with general cation. M.: Metallurgiya. 1977. 208 p. (in Russian).

15. **Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г.** Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия. 1984. 110 с.
16. **Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.** Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия. 2000. 480 с.
17. **Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К.** Прогнозирование характеристик эвтектик в трехкомпонентных взаимных системах Li, M // F, I (M = Na, K, Rb, Cs). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 59-62.
18. **Мощенская Е.Ю., Гаркушин И.К., Флоров Е.И.** Расчет составов и температур плавления эвтектик в тройных системах. Самара: Самар. гос. тех. ун-т. 2013. 112 с.
19. **Мощенская Е.Ю., Гаркушин А.И., Гаркушин И.К.** Расчет верхних и нижних критических точек в системах с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 68-71.
20. **Космынин А.С., Трунин А.С.** Оптимизация экспериментального исследования гетерогенных многокомпонентных систем. Тр. Самарской школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Самара: Сам. ГТУ. 2007. Т. 14. 160 с.
21. **Соболева Л.В.** Выращивание новых функциональных монокристаллов. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2009. 248 с.
14. Handbook on fusibility of systems of non-aqueous inorganic salts. Ed. by N.K. Voskresensky. M.-L.: Academy of Sciences of the USSR. 1961. V. 1. Dual system. 845 p. (in Russian).
15. **Vasina N.A., Gryzlova E.S., Shaposhnikova S.G.** Thermophysical properties of multicomponent salt systems. M.: Khimiya. 1984. 110 p. (in Russian).
16. **Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L.** Chemical properties of inorganic substances. M.: Khimiya. 200. 480 p. (in Russian).
17. **Dvoryanova E.M., Kondratyuk I.M., Garkushin I.K.** Prediction of eutectic characteristics in triple reciprocal systems Li, M // F, I (M = Na, K, Rb, Cs). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 11. P. 59-62 (in Russian).
18. **Moshchenskaya E.Yu., Garkushin I.K., Florov E.I.** Calculation of the compositions and melting temperatures of eutectics in ternary systems. Samara: Samar. Gos. Tekh. Un-t. 2013. 112 p. (in Russian).
19. **Moshchenskaya E.Yu., Garkushin A.I., Garkushin I.K.** Calculation of the upper and lower critical points in systems with limited solubility in the liquid state. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. T. 54. N 2. P. 68-71 (in Russian).
20. **Kosmyinin A.S., Trunin A.S.** Optimization of experimental research of heterogeneous multicomponent systems. Tr. the Samara school on the physicochemical analysis of multicomponent systems. Samara: Sam. GTU. 2007. V. 14. 160 p. (in Russian).
21. **Soboleva L.V.** Growth of new functional monocrystals. M.: FIZMATLIT. 2009. 248 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 06.12.2017
Принята к опубликованию 23.11.2018*

*Received 06.12.2017
Accepted 23.11.2018*