

УДК 541.123.7

ДРЕВО ФАЗ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}-\text{KBr}$

© 2023 г. А. С. Егорова¹, М. А. Сухаренко¹ *, И. М. Кондратюк¹, И. К. Гаркушин¹¹Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: sukharenko_maria@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 02.06.2023 г.

Принята к публикации 03.06.2023 г.

В пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ проведено разбиение на симплексы на основе теории графов путем составления матрицы смежности и решения логического выражения. На основе проведенного разбиения построено древо фаз системы, которое имеет линейное строение и состоит из четырех стабильных секущих тетраэдров, четырех стабильных пентатопов и стабильного гексатопы. В системе проведено прогнозирование числа и состава кристаллизующихся фаз. Методами дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа исследован стабильный тетраэдр $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$. Точки невариантных равновесий в тетраэдре отсутствуют. Непрерывный ряд твердых растворов на основе хлорида и бромиды калия является устойчивым и не распадается. В тетраэдре существуют три кристаллизующиеся фазы: LiF , Li_2CrO_4 , $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые диаграммы, фазовые равновесия, непрерывный ряд твердых растворов

DOI: 10.31857/S0002337X23080043, EDN: IBWBCL

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительно возрос интерес к исследованию и применению фазовых диаграмм на основе многокомпонентных солевых систем в различных областях промышленности в связи с изысканием и получением новых составов материалов функционального назначения [1–10]. Среди большого количества солевых систем остаются малоизученными системы с образованием непрерывных рядов твердых растворов (НРТР) [11, 12]. Наличие изоморфизма в этих системах позволит расширить диапазон концентраций компонентов при сохранении основных технологических характеристик солевой смеси.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Пятикомпонентная система $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ включает 16 двухкомпонентных, 9 трехкомпонентных, 6 трехкомпонентных взаимных, 2 четырехкомпонентных и 4 четырехкомпонентных взаимные системы. Из шести четырехкомпонентных систем ограничения пятикомпонентной взаимной системы только 2 четырехкомпонентные взаимные

системы ($\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ [13], $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ [14–17]) относятся к эвтектическому типу. Две другие четырехкомпонентные взаимные системы ($\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ [18], $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ [19]), а также две четырехкомпонентные системы ($\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$ [20], $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{K}_2\text{CrO}_4$ [21]) характеризуются образованием НРТР на основе хлоридов и бромидов лития и калия. В пятикомпонентной взаимной системе класса 2/4 точки невариантных равновесий будут отсутствовать, если элементами ограничения системы являются две четырехкомпонентные эвтектического типа и четыре системы с НРТР. Таким образом, в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ точки невариантных равновесий должны отсутствовать.

Разбиение на симплексы пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ проведено на основе теории графов путем составления матрицы смежности и решения логического выражения. Остов и развертка призмы составов пятикомпонентной взаимной системы представ-

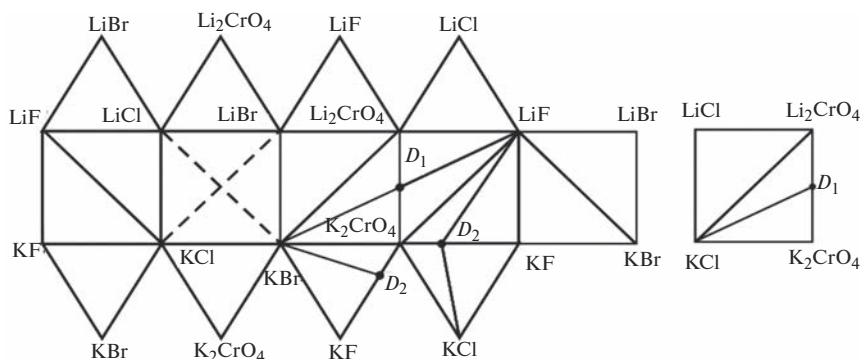


Рис. 1. Развертка призмы составов пятикомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,Br,CrO₄: D₁ – LiKCrO₄, D₂ – K₃FCrO₄.

лены на рис. 1 и 2. Матрица смежности приведена в табл. 1, на основании данных которой составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_2 + X_5X_8X_9X_{10})(X_3 + X_5X_8X_9X_{10}) \times (X_4 + X_5X_8X_{10})(X_5 + X_8X_9)(X_9 + X_{10}). \quad (1)$$

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

$$(X_2X_3X_4X_5X_9 + X_2X_3X_4X_5X_{10} + X_2X_3X_4X_8X_9 + X_2X_3X_5X_8X_{10} + X_5X_8X_9X_{10}). \quad (2)$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов получена совокупность симплексов:

- I $X_1X_6X_7X_8X_{10}$ LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄–K₃FCrO₄,
- II $X_1X_6X_7X_8X_9$ LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄–LiKCrO₄,
- III $X_1X_5X_6X_7X_{10}$ LiF–KF–KCl–KBr–K₃FCrO₄,

IV $X_1X_4X_6X_7X_9$ LiF–Li₂CrO₄–KCl–KBr–LiKCrO₄,

V $X_1X_2X_3X_4X_6X_7$ LiF–LiCl–LiBr–Li₂CrO₄–KCl–KBr.

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

- $X_1X_6X_7X_8$ LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄,
- $X_1X_6X_7X_9$ LiF–KCl–KBr–LiKCrO₄,
- $X_1X_6X_7X_{10}$ LiF–KCl–KBr–K₃FCrO₄,
- $X_1X_4X_6X_7$ LiF–Li₂CrO₄–KCl–KBr.

Исходя из проведенного разбиения, построено дерево фаз системы (рис. 3), имеющее линейное строение и состоящее из стабильных тетраэдров: LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄, LiF–KCl–KBr–LiKCrO₄, LiF–KCl–KBr–K₃FCrO₄, LiF–Li₂CrO₄–KCl–KBr; четырех стабильных пентатопов: LiF–K₃FCrO₄–KF–KCl–KBr, LiF–K₂CrO₄–K₃FCrO₄–KCl–KBr, LiF–K₂CrO₄–LiKCrO₄–KCl–KBr, LiF–Li₂CrO₄–LiKCrO₄–KCl–KBr и одного стабильного гексатопы LiF–LiCl–LiBr–Li₂CrO₄–KCl–KBr.

На основе рис. 3 проведен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах приведенного древа фаз. В стабильных тетраэдрах существуют следующие кристаллизующиеся фазы: LiF, K₂CrO₄, KCl_xBr_{1-x} в тетраэдре LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄; LiF, LiKCrO₄, KCl_xBr_{1-x} в тетраэдре LiF–KCl–KBr–LiKCrO₄; LiF, K₃FCrO₄, KCl_xBr_{1-x} в тетраэдре LiF–KCl–KBr–K₃FCrO₄; LiF, Li₂CrO₄, KCl_xBr_{1-x} в тетраэдре LiF–Li₂CrO₄–KCl–KBr. В стабильных пентатопы существуют кристаллизующиеся фазы: LiF, KF, K₃FCrO₄, KCl_xBr_{1-x} в пентатопе LiF–K₃FCrO₄–KF–KCl–KBr; LiF, K₂CrO₄, K₃FCrO₄, KCl_xBr_{1-x} в пентатопе LiF–K₂CrO₄–K₃FCrO₄–KCl–KBr; LiF, K₂CrO₄, LiKCrO₄, KCl_xBr_{1-x} в пентатопе LiF–K₂CrO₄–LiKCrO₄–KCl–KBr; LiF, Li₂CrO₄, LiKCrO₄, KCl_xBr_{1-x} в пен-

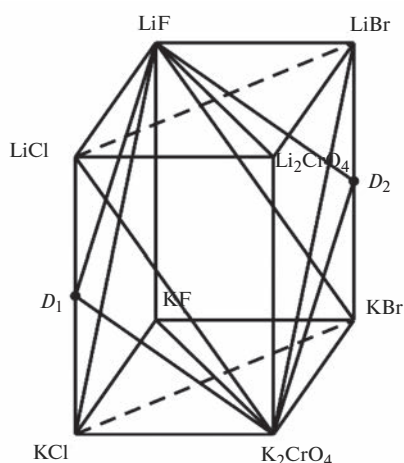


Рис. 2. Остов элементов ограничения пятикомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,Br,CrO₄.

Таблица 1. Матрица смежности пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K}||\text{F, Cl, Br, CrO}_4$

Вещество	Индекс	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}
LiF	X_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LiCl	X_2		1	1	1	0	1	1	0	0	0
LiBr	X_3			1	1	0	1	1	0	0	0
Li_2CrO_4	X_4				1	0	1	1	0	1	0
KF	X_5					1	1	1	0	0	1
KCl	X_6						1	1	1	1	1
KBr	X_7							1	1	1	1
K_2CrO_4	X_8								1	1	1
LiKCrO_4	X_9									1	0
LiFCrO_4	X_{10}										1

татопе $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{LiKCrO}_4 - \text{KCl} - \text{KBr}$. Кристаллизующиеся фазы стабильного гексатопа $\text{LiF} - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{LiKCrO}_4 - \text{KCl} - \text{KBr} - \text{LiF}$, K_2CrO_4 , LiKCrO_4 , Li_2CrO_4 , $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта для экспериментального изучения выбран стабильный тетраэдр $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{KCl} - \text{KBr}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Экспериментальные исследования проводили методами дифференциального термического анализа (ДТА) [22] и рентгенофазового анализа (РФА) [23].

Установка для ДТА включает печь шахтного типа, в которую опускаются платиновые микроиглы (изделия № 108-1, № 108-2, № 108-3 по ГОСТ 13498-68) с исследуемым образцом и с индифферентным веществом – свежeproкаленным Al_2O_3 (“ч. д. а.”). Холодные спаи термостатирова-

ли при 0°C с помощью сосуда Дьюара с тающим льдом. Сигнал от термопар поступал на АЦП и преобразовывался в цифровой сигнал с выводом на компьютер. Фиксировали температурную и дифференциальную кривые [22]. Градуировку термопар осуществляли по известным температурам плавления и полиморфных переходов безводных неорганических солей [24]. Исследования проведены в диапазоне от 200 до 750°C .

Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла $10 - 15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Точность измерения температуры составляла $\pm 2.5^\circ\text{C}$ при точности взвешивания навесок ± 0.0001 г на аналитических весах ViBRA. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалентов, температуры – в градусах Цельсия. Масса исходных смесей составляла 0.3 г.

РФА осуществляли с помощью метода Дебая–Шерера (метод порошка) [23] на дифрактометре ARL X'TRA. Прибор сконструирован по принци-

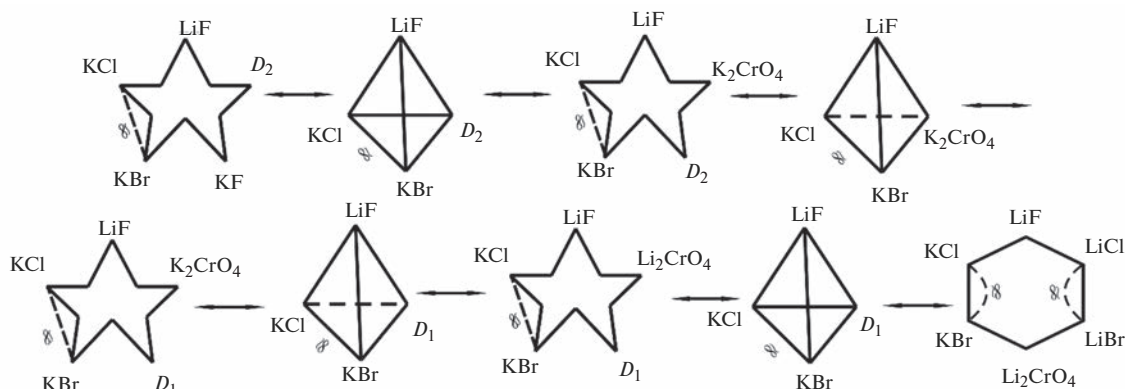
**Рис. 3.** Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K}||\text{F, Cl, Br, CrO}_4$.

Таблица 2. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$

Элемент	Фазовое равновесие
$\text{LiF } e_3 \text{ } e_1 \text{ } E_2 \text{ } e_2 \text{ } E_1$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF}$
$\text{Li}_2\text{CrO}_4 \text{ } e_2 \text{ } E_1 \text{ } e_4 \text{ } e_5 \text{ } E_2$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CrO}_4$
$\text{KCl } e_3 \text{ } E_1 \text{ } E_2 \text{ } e_1 \text{ } \text{KBr } e_5 \text{ } e_4$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$
Поверхность	
$e_2 E_1 E_2$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{Li}_2\text{CrO}_4$
$e_1 E_2 E_1 e_3$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$
$e_5 E_1 E_2$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$
Линия	
$E_1 E_2$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{Li}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$

пу вертикальной геометрии Брэгга–Брентано. Съемку дифрактограмм осуществляли на излучении CuK_α с никелевым β -фильтром. Режим съемки образца: напряжение на трубке 35 кВ, ток рентгеновской трубки 10 мА, скорость съемки 1 град/мин, угловые отметки через $\theta = 1^\circ$. Образцы для РФА отжигали в платиновых тиглях при температуре на 10–20°C ниже температуры конечного затвердевания расплавов в течение 2 ч, затем закаливали во льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I (%) рефлексов с использованием картотеки ICDD и программы PCPDFWIN. Съемка рентгенограмм проведена в лаборатории РФА кафедры физики СамГТУ.

В работе использовали следующие реактивы: LiF – “х. ч.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %), Li_2CrO_4 – “х. ч.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %), KCl – “х. ч.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %), KBr – “х. ч.” (содержания основного вещества 99.9 мас. %). Температуры плавления исходных солей, определенные методом ДТА (при точности измерения $\pm 2.5^\circ\text{C}$), соответствуют справочным данным [24], т.е. влияние имеющихся примесей на температуры плавления исходных солей незначительно. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы – в эксикатор с осушителем (силикагель).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ представлена на рис. 4. Элементами огранения тетраэдра являются две квазитройные системы ($\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl}$ [13], $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KBr}$ [14]) эвтектического типа и две системы с образованием НРТП (LiF-KCl-KBr-LiF [18], $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ [19]).

Для экспериментального изучения стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ в объеме кристаллизации фторида лития было выбрано двумерное политермическое сечение abc (a [25% LiF + 75% KCl], b [25% LiF + 75% Li_2CrO_4], c [25% LiF + 75% KBr]) (рис. 5).

В данном сечении был экспериментально изучен политермический разрез CD ($C[24\% a + 76\% b]$, $D[24\% c + 76\% b]$) (рис. 6). Определено направле-

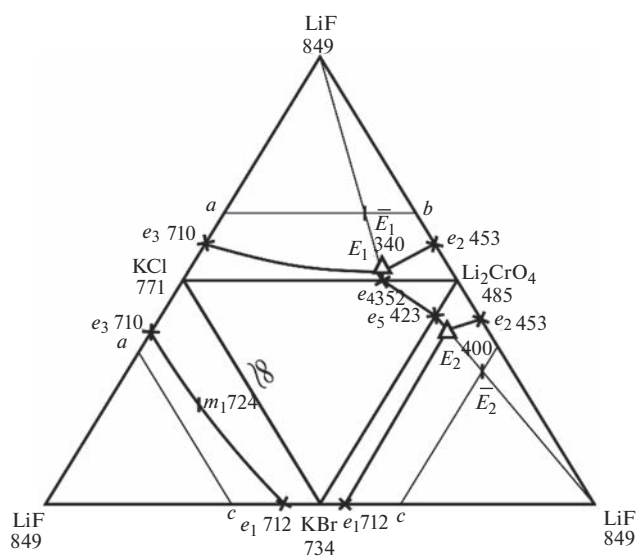


Рис. 4. Развертка стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-Li}_2\text{CrO}_4$.

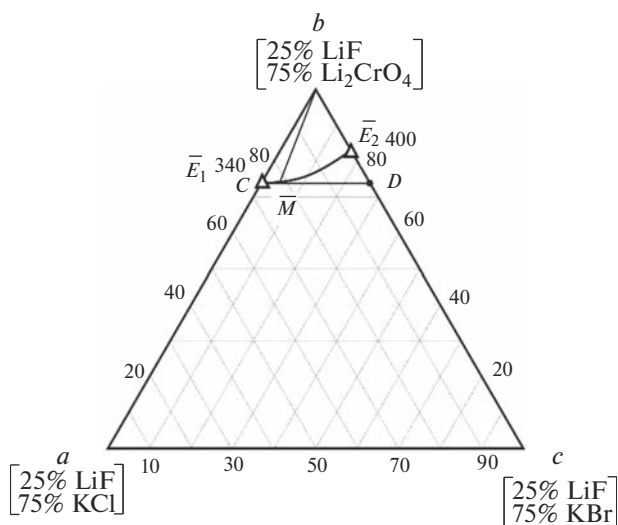


Рис. 5. Политермическое сечение abc стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$.

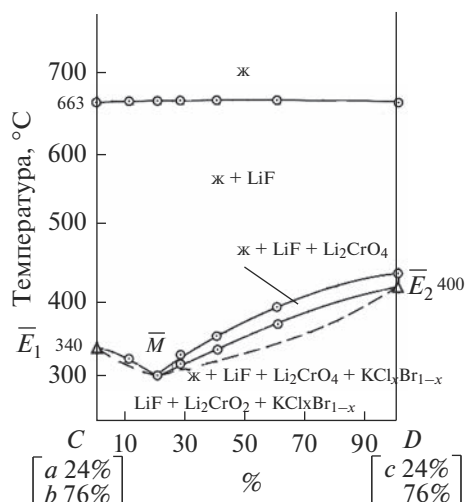


Рис. 6. t - x -диаграмма разреза CD политермического сечения abc стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$.

ние на минимум и его температура плавления 302°C . Исследованием политермического разреза, проведенного из вершины фторида лития через направление на минимум $\text{LiF} \rightarrow \bar{M} \rightarrow M$, выявили состав точки минимума. Методом РФА исследован образец состава, соответствующего точке M . Фазовый состав подтвержден дифрактограммой, приведенной на рис. 7.

На основе теории графов было проведено разбиение на симплексы пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Исходя из проведенного разбиения построено древо фаз системы, которое имеет линейное строение и состоит из четырех стабильных секущих тетраэдров, четырех стабильных пентатопов и одного стабильного гексатоп. С использованием древа фаз

системы был проведен прогноз кристаллизующихся фаз в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Благодаря наличию изоморфизма у хлоридов и бромидов щелочных металлов между ними образуются НРТР. Наличие в пятикомпонентной взаимной системе двух четырехкомпонентных систем ограничения эвтектического типа и четырех четырехкомпонентных систем ограничения с НРТР говорит об отсутствии точек невариантных равновесий в пятикомпонентной взаимной системе и ее стабильных секущих элементах. На основе прогноза кристаллизующихся фаз в стабильных тетраэдрах выявлено по три кристаллизующиеся твердые фазы, в стабильных пентатопе — по четыре и в гексатопе — пять твердых фаз.

Методом ДТА исследован стабильный тетраэдр $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KBr}-\text{KCl}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. На t - x -диаграмме политермического разреза AB на рис. 6 “линза” соответствует совместной кристаллизации из расплава одной жидкой и трех твердых фаз ($\text{ж} + \text{LiF} + \text{Li}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$), что говорит об отсутствии в системе точек невариантных равновесий.

При исследовании серии политермических разрезов выявлены существующая область кристаллизации НРТР, изображаемая в виде линзы, температура плавления и состав точки минимума, лежащей на моновариантной кривой E_1E_2 : $M - 302^\circ\text{C}$, 11% $\text{LiF} + 18.7\% \text{KCl} + 2.7\% \text{KBr} + 67.6\% \text{Li}_2\text{CrO}_4$.

На основании РФА образца, соответствующего точке минимума M (рис. 7), можно сделать вывод о том, что в тетраэдре кристаллизуются три твердые фазы: LiF , Li_2CrO_4 , $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Эскиз объ-

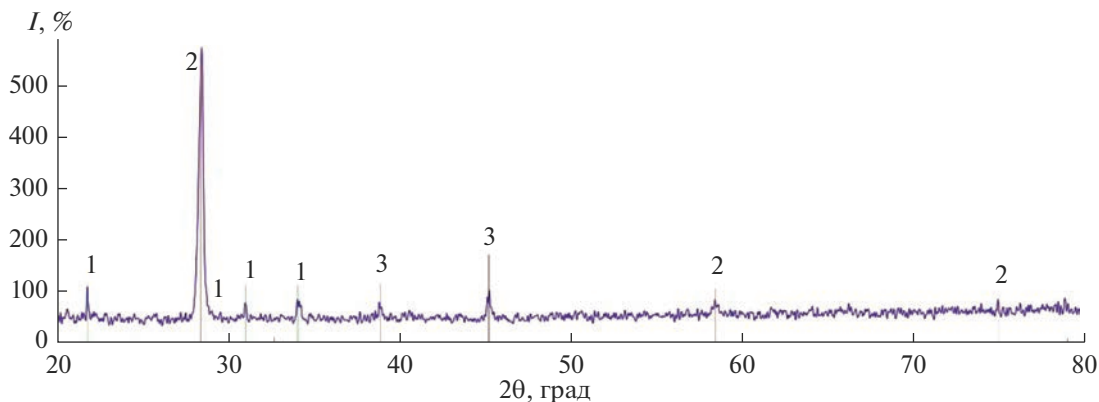


Рис. 7. Дифрактограмма образца состава, соответствующего точке M : 11% $\text{LiF} + 18.7\% \text{KCl} + 2.7\% \text{KBr} + 67.6\% \text{Li}_2\text{CrO}_4$: 1 — Li_2CrO_4 , 2 — НРТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$, 3 — LiF .

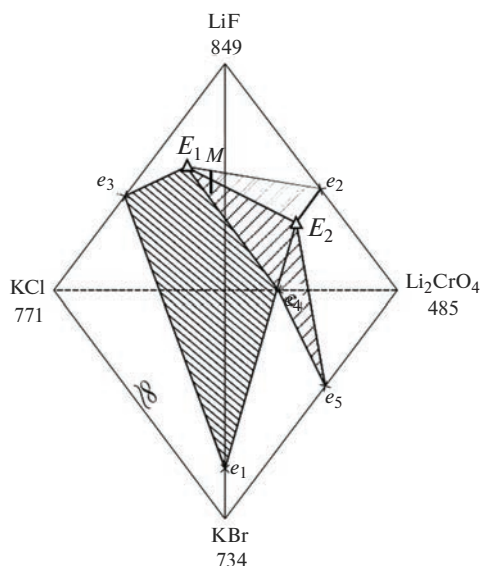


Рис. 8. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-Li}_2\text{CrO}_4$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Cl, Br, CrO}_4$.

емов кристаллизации изученного тетраэдра представлен на рис. 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+||\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. На основе теории графов проведено разбиение на симплексы исследуемой системы и построено древо фаз, которое имеет линейное строение и состоит из четырех стабильных пентатопов и одного стабильного гексатоп, разделенных четырьмя стабильными секущими тетраэдрами.

Методами ДТА и РФА исследован стабильный тетраэдр $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$. Установлено, что в тетраэдре кристаллизуются три твердые фазы, одна из которых — НРТР на основе хлорида и бромида калия. Выявлены состав и температура плавления сплава, отвечающего точке минимума M , лежащей на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики. Выявленный состав является перспективным для использован в качестве электролита химических источников тока.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного за-

дания Самарского государственного технического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нипан Г.Д., Корнилов Д.Ю. Фазовые равновесия в системе $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Ni-Co-O}$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 854–859. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070118>
2. Гаматаева Б.Ю., Курбанова С.Н., Гасаналиев А.М. и др. Фазовые равновесия в системе $\text{LiCl-LiVO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 145–150. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020050>
3. Бушуев Н.Н., Егорова А.Н., Тюльбенджян Г.С. Система $\text{KLa(SO}_4)_2\text{-CaSO}_4$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 150–153. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21020044>
4. Нипан Г.Д. Фазовые равновесия в системе Cd-Ga-As-Te // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 12. С. 1281–1285. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21120125>
5. Огарков А.И., Восков А.Л., Ковалев И.А. и др. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе U-Zr-N // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 829–837. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21080236>
6. Нипан Г.Д. Изобарно-изотермические полиэдры твердых растворов системы Li-Ni-Mn-Co-O // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 5. С. 543–548. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21050055>
7. Черкасов Д.Г., Данилина В.В., Ильин К.К. Фазовые равновесия, критические явления и экстрактивная кристаллизация соли в тройной системе хлорид натрия–вода–диизопропиламин // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 785–793. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21060076>
8. Губанова Т.В., Кравец Н.С., Гаркушин И.К. Трехкомпонентные системы $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_2\text{EO}_4$ ($\text{E} = \text{Mo, W}$) // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 509–516. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601924>
9. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Лукманова Л.М. и др. Фазовые равновесия в системах нитрат или хлорид щелочноземельного металла–формиат натрия–вода // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1810–1817. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2210035X>
10. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П. Фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия–этиленгликоль–вода при температурах $0\ldots-66^\circ\text{C}$ // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1172–1174. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22080116>
11. Сырова В.И., Гаркушин И.К., Фролов Е.И. и др. Топология ликвидусов систем $\text{NaBr-Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 850–854. <https://doi.org/10.1134/S0036024420060278>
12. Демина М.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CrO}_4$ // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95.

- № 6. С. 955–957.
<https://doi.org/10.1134/S003602442106008X>
13. Демина М.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. и др. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Cl, CrO}_4$ // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1446–1452.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22100154>
14. Демина М.А., Гаркушин И.К., Ненашева А.В. и др. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Br, CrO}_4$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 5. С. 670–676.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16050056>
15. Демина М.А., Ненашева А.В., Чудова А.А. и др. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-KF-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Br, CrO}_4$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 927–930.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16070035>
16. Демина М.А., Чудова А.А., Ненашева А.В. и др. Исследование объединенного стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Br, CrO}_4$ // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39. № 10. С. 148–151.
17. Гаркушин И.К., Демина М.А., Чудова А.А. и др. Исследование стабильных треугольников $\text{LiF-KBr-Li}_2\text{CrO}_4$ и $\text{LiF-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы из фторидов, бромидов и хроматов лития и калия // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 112.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15010043>
18. Чугунова М.В., Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е. Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Li, K||F, Cl, Br на симплексы и изучение взаимодействия компонентов стабильного треугольника LiF-KCl-KBr // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 678–683
19. Воронина Е.Ю., Демина М.А. Экспериментальное исследование секущих элементов KCl-KBr-LiK-CrO_4 и $\text{KCl-KBr-Li}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||Cl, Br, CrO}_4$ // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 6. С. 81–85.
20. Демина М.А., Гаркушин И.К., Бехтерева Е.М. Исследование фазовых равновесий в четырехкомпонентных системах $\text{Li||F, Cl, Br, CrO}_4$ и $\text{Li||F, Cl, Br, WO}_4$ // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1579.
21. Гаркушин И.К., Демина М.А., Дворянова Е.М. Физико-химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития и калия. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014. 135 с.
22. Мощенский Ю.В. Дифференциальный сканирующий колориметр ДСК-500 // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
23. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.
24. Термические константы веществ. Вып. X. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. Глушко В.П. М., 1981. 297 с.