

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ГЕКСАТОПА $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}-\text{KBr}$ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

© 2024 г. А. С. Егорова<sup>а</sup>, М. А. Сухаренко<sup>а, \*</sup>, И. М. Кондратьев<sup>б</sup>, И. К. Гаркушин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

<sup>б</sup>Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики ОИВТ РАН,  
пр-т И. Шамиля, 39а, Махачкала, 367030 Россия

\*e-mail: sukharenko\_maria@mail.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 06.08.2024 г.

Принята к публикации 12.08.2024 г.

Настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному изучению пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ . Построено древо фаз системы, которое имеет разветвленное строение и включает два стабильных пентатопа, стабильные гексатоп и тетраэдр, разделенные двумя стабильными тетраэдрами и секущим треугольником. Экспериментально исследован стабильный гексатоп  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}-\text{KBr}$  методами термического и рентгенофазового анализа. Определен характер физико-химического взаимодействия в гексатопе путем исследования политермического разреза, проходящего через две низкотемпературные эвтектические точки, входящие в элементы ограничения гексатопа. Установлено, что твердые растворы на основе хлоридов лития, калия и бромидов лития, калия внутри гексатопа не распадаются. Определены характеристики состава, отвечающего точке минимума в гексатопе. Установлено, что в гексатопе существуют четыре кристаллизующиеся фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

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

DOI: 10.31857/S0044457X24120189, EDN: IUOXMF

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из востребованных направлений современного материаловедения остается создание новых составов функционального назначения, изучение их свойств и применение на практике. В промышленности и научных исследованиях важное значение имеют галогениды и смеси галогенидов щелочных металлов с солями других элементов. Прогресс в области техники и науки практически невозможен без необходимых данных по фазовым равновесиям и химическому взаимодействию в соответствующих системах. Многокомпонентные системы с участием солей кислородсодержащих кислот и галогенидов щелочных металлов недостаточно изучены, поэтому являются перспективными для получения новых материалов. Исследование таких систем имеет большое значение для пополнения баз данных по изученным системам.

Цель настоящей работы — изучение фазовых равновесий в стабильном симплексе пятикомпонентной системы из фторидов, хлоридов, бромидов, хроматов лития и калия.

Методы физико-химического анализа позволяют получить необходимые данные о многокомпонентных солевых системах различной мерности с помощью детального исследования фазовых диаграмм [1–15].

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В составе исследуемой пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  ранее изучены следующие элементы ограничения: две четырехкомпонентные взаимные системы эвтектического типа  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [16] и  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [17, 18], две четырехкомпонентные взаимные системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  [19] и  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [20] и две четырехкомпонентные системы

$\text{LiF-LiCl-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4$  [21] и  $\text{KF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$  [22], содержащие непрерывные ряды твердых растворов (**НТР**) из хлоридов и бромидов лития и калия.

В пятикомпонентной взаимной системе  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ , которую можно отнести к классу 2||4 (2 катиона, 4 аниона), проведено разбиение на симплексы с помощью теории графов путем составления матрицы смежности и решения логического выражения. На основе проведенного разбиения построено древо фаз системы, имеющее линейное строение и состоящее из четырех стабильных пентатопов и одного стабильного гексатопа, разделенных четырьмя стабильными секущими треугольниками [23].

Разбиение на симплексы пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  и логическое выражение примут другой вид, если при разбиении не учитывать секущую  $\text{LiF-K}_3\text{FCrO}_4$ , так как соединение  $\text{K}_3\text{FCrO}_4$  выклинивается в тройной взаимной системе из фторидов и хроматов лития и калия [24].

Матрица смежности представлена в табл. 1, на основании приведенных в ней данных составлено логическое выражение (**ЛВ**), которое представляет собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$\text{ЛВ} : (X_2 + X_9)(X_3 + X_9)(X_5 + X_9)(X_2 + X_5)(X_3 + X_5)(X_4 + X_5)(X_2 + X_8)(X_3 + X_8)(X_4 + X_8)(X_1 + X_{10})(X_2 + X_{10})(X_3 + X_{10})(X_4 + X_{10})(X_9 + X_{10}) = (X_2X_3X_5 + X_9)(X_2X_3X_4 +$$

$$+ X_5)(X_2X_3X_4 + X_8)(X_1X_2X_3X_4X_9 + X_{10}). \quad (1)$$

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

$$\text{ЛВ} = (X_2X_3X_5X_8X_{10} + X_5X_8X_9X_{10} + X_2X_3X_4X_8X_9X_{10} + X_2X_3X_4X_5X_9). \quad (2)$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов получаем совокупность симплексов:

- I)  $X_1X_6X_7X_8X_9$   $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4\text{-D}_1$ ;
- II)  $X_1X_4X_6X_7X_9$   $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr-D}_1$ ;
- III)  $X_1X_5X_6X_7$   $\text{LiF-KF-KCl-KBr}$ ;
- IV)  $X_1X_2X_3X_4X_6X_7$   $\text{LiF-LiCl-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ .

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

- $X_1X_6X_7X_9$   $\text{LiF-KCl-KBr-D}_1$ ;
- $X_1X_6X_7$   $\text{LiF-KCl-KBr}$ ;
- $X_1X_4X_6X_7$   $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ .

Исходя из проведенного разбиения построено древо фаз системы (рис. 1), имеющее разветвленное строение и состоящее из двух стабильных пентатопов  $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4\text{-D}_1$  и  $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr-D}_1$ , связанных между собой стабильным секущим тетраэдром  $\text{LiF-KCl-KBr-D}_1$ . Пентатоп  $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr-D}_1$  связан со стабильным тетраэдром  $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$  стабильным секущим треугольником  $\text{LiF-KCl-KBr}$ , а с гексатопом

**Таблица 1.** Матрица смежности пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

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	0
LiCl	$X_2$		1	1	1	0	1	1	0	0	0
LiBr	$X_3$			1	1	0	1	1	0	0	0
$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	$X_4$				1	0	1	1	0	1	0
KF	$X_5$					1	1	1	1	0	1
KCl	$X_6$						1	1	1	1	1
KBr	$X_7$							1	1	1	1
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$X_8$								1	1	1
$\text{D}_1(\text{Li}_2\text{K}_2(\text{CrO}_4)_2)$	$X_9$									1	0
$\text{D}_2(\text{K}_3\text{FCrO}_4)$	$X_{10}$										1

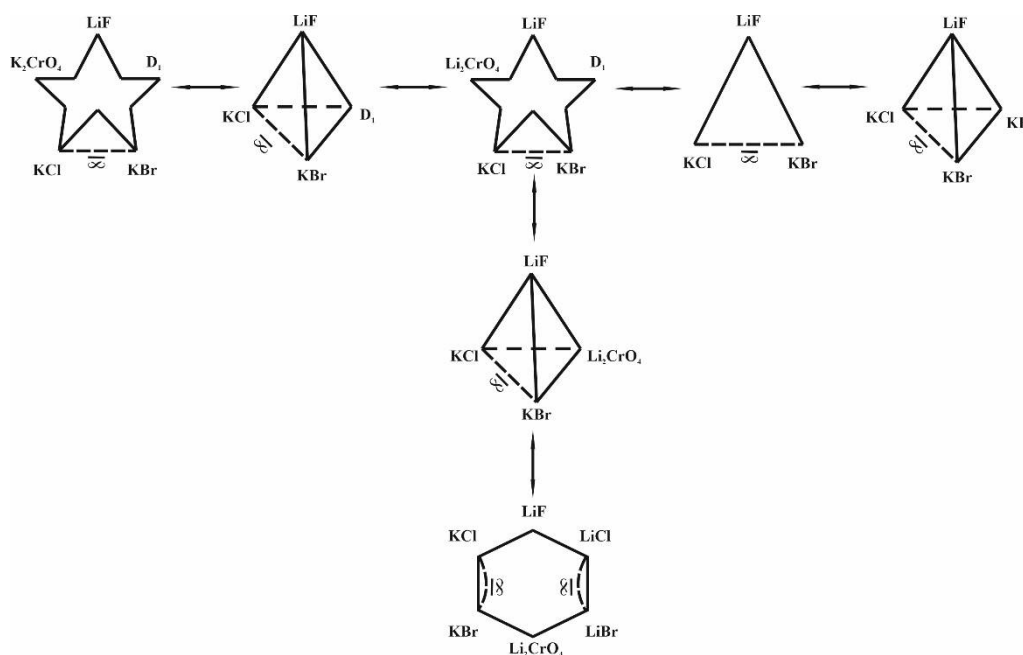


Рис. 1. Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ .

$\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}-\text{KBr}$  стабильным секущим тетраэдром  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}-\text{KBr}$ .

В стабильных и секущих элементах древа фаз проведен прогноз кристаллизующихся фаз. Как показали исследования [19], в стабильном секущем треугольнике  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}$  кристаллизуются две фазы: фторид лития и НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ . В стабильном тетраэдре  $\text{LiF}-\text{KF}-\text{KCl}-\text{KBr}$  непрерывный ряд твердых растворов  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  является устойчивым, и в нем кристаллизуются три фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  [19].

В стабильном секущем тетраэдре  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{D}_1$  при отсутствии разрыва сплошности бинарных твердых растворов  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  прогнозируем три кристаллизующиеся фазы:  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{LiF}$  и  $\text{D}_1$ . При разрыве сплошности НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  образуется ограниченный ряд твердых растворов (ОРТР) на основе хлорида калия и ОРТР на основе бромида калия; в тетраэдре образуется эвтектика с четырьмя кристаллизующимися из расплавов фазами:  $\text{LiF}$ ,  $\text{D}_1$ , ОРТР на основе бромида калия и ОРТР на основе хлорида калия.

В стабильном секущем тетраэдре  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$  при устойчивости НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  будут кристаллизоваться три фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , а при разрыве сплошности НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  — четыре фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , ОРТР на

основе бромида калия и ОРТР на основе хлорида калия.

В стабильном пентатопе  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{D}_1$  возможны следующие варианты кристаллизующихся фаз:

1) НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  является устойчивым и не распадается внутри объекта исследования. В этом случае в системе после расплавления и кристаллизации будут находиться четыре твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{D}_1$ ,  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

2) НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  распадается внутри объекта исследования, тогда в пентатопе будут находиться пять кристаллизующихся фаз:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{D}_1$ , ОРТР на основе хлорида калия и ОРТР на основе бромида калия. В пентатопе будет образовываться эвтектика.

В стабильном пентатопе  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{D}_1$  вероятны следующие кристаллизующиеся фазы:

1) НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  остается устойчивым внутри объекта исследования, в этом случае в системе после расплавления будут кристаллизоваться четыре твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{D}_1$ ,  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

2) НРТР распадается внутри объекта исследования. Тогда в пентатопе будут находиться пять кристаллизующихся фаз:  $\text{LiF}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{D}_1$ , ОРТР на основе хлорида калия и ОРТР на основе бромида калия, т.е. в пентатопе будет образовываться эвтектика.

В стабильном гексатопе  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{D}_1-\text{KCl}-\text{KBr}$  возможны следующие варианты кристаллизующихся фаз:

1) НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  остается устойчивыми и не распадается, тогда после расплавления и кристаллизации в системе будут присутствовать четыре твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , соединение  $\text{D}_1$  и  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

2) НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  распадается. В этом случае в пентатопе будут находиться пять кристаллизующихся фаз:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , соединение  $\text{D}_1$ , ОРТР на основе хлорида калия и ОРТР на основе бромида калия, в тетраэдре будет образовываться эвтектика.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементами ограничения пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  являются четыре четырехкомпонентные взаимные системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  [19],  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [16],  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [17, 18],  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [20] и две четырехкомпонентные системы  $\text{Li}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [21] и  $\text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [22]. Из указанных систем ограничения только две четырехкомпонентные системы —  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [16] и  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [17, 18] — являются эвтектическими, все остальные системы ограничения содержат НРТР на основе хлоридов и бромидов лития и калия. Это является условием образования НРТР в стабильных элементах пятикомпонентной взаимной системы в целом.

В качестве объекта для экспериментального изучения выбран стабильный гексатоп  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}-\text{KBr}$  пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ . Элементами ограничения гексатопа являются следующие системы:

— Стабильный тетраэдр  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ . Образуется четверная эвтектика  $E_1^\square$  с температурой плавления  $305^\circ\text{C}$  и составом 1%  $\text{LiF}$  + 29.8%  $\text{LiCl}$  + 29.8%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  + 23.7%  $\text{KCl}$ . Твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{LiCl}$  и  $\text{LiBr}$  [16].

— Стабильный тетраэдр  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  имеет четверную эвтектику  $E_2^\square$  с температурой плавления  $315^\circ\text{C}$  и составом 2%  $\text{LiF}$  + 59.7%  $\text{LiBr}$  + 3%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  +

35.3%  $\text{KBr}$ . Твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{KBr}$  [18].

— Стабильный пентатоп  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{LiBr}-\text{KCl}-\text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ . Образуются НРТР на основе хлоридов и бромидов лития и калия. Твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

— Стабильный пентатоп  $\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiCl}-\text{LiBr}-\text{KCl}-\text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  содержит НРТР на основе хлоридов и бромидов лития и калия. Твердые фазы:  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

Исследования фазовых равновесий в работе проводили методами дифференциального термического анализа (ДТА) [25] и термогравиметрии [26]. Конструкция установки ДТА включает в себя печь шахтного типа, в которую помещаются микротиглы из платины (изделия 108-1, 108-2, 108-3 по ГОСТ 13498-68) с анализируемым составом и свежeproкаленным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ч. д. а.), являющимся индифферентным веществом. Для термостатирования холодных спаев при  $0^\circ\text{C}$  использовали сосуд Дьюара с тающим льдом. Сигналы от термопар передавали на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и выводили на компьютер для дальнейшей регистрации температурной и дифференциальной кривых [25]. Градуировку термопар проводили по известным температурам плавления безводных неорганических солей и их полиморфных модификаций [27]. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15 град/мин. Точность измерения температур составляла  $\pm 2.5^\circ\text{C}$  при точности взвешивания составов  $\pm 0.0001$  г на аналитических весах. Кривые, характеризующие наблюдаемые изменения, с помощью АЦП и программного обеспечения регистрировали на компьютере. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалентов, температуры — в градусах Цельсия. Масса исходных смесей составляла 0.3 г.

Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе Q-1500D, позволяющем одновременно фиксировать изменения разности температур между исследуемым образцом и образцом сравнения, а также изменение массы образца. Исследования проводили в режиме контролируемой скорости нагревания 20 град/мин до  $500^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха в платиновых тиглях.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с помощью метода Дебая–Шерера (метод порошка) [28] на дифрактометре ARL X'TRA. Прибор сконструирован по принципу вертикальной геометрии Брэгга–Брентано. Съемку дифрактограмм проводили на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с никелевым  $\beta$ -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  $10\text{--}20^\circ\text{C}$  ниже температур конечного затвердевания расплавов в течение 2 ч, затем закаляли на льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям  $d$  (нм) и относительным интенсивностям  $I/I_0$  (%) рефлексов с использованием картотеки ICDD и программы PCPDFWIN. Съемку рентгенограмм проводили в лаборатории РФА кафедры физики СамГТУ.

Исходными веществами служили LiF,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , LiCl, LiBr, KCl, KBr. Все использованные реактивы имели марку “х. ч.” и содержали 99.9 мас. % основного вещества. Температуры плавления исходных солей, определенные методом ДТА (при точности измерения  $\pm 2.5^\circ\text{C}$ ), соответствуют справочным данным [27], следовательно, 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).

Элементами ограничения стабильного гексатопа  $\text{LiF-LiCl-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$  являются два стабильных тетраэдра  $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl}$  и  $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KBr}$  четырехкомпонентных взаимных систем  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Hal}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}$  и  $\text{Br}$ ) и два стабильных пентатопа  $\text{LiF-LiCl-LiBr-KCl-KBr}$  и  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiCl-LiBr-KCl-KBr}$  четырехкомпонентных взаимных систем  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  соответственно. В стабильных тетраэдрах образуются тройные эвтектики, а в стабильных пентатопах — НРТР на основе хлоридов и бромидов лития и калия.

Для экспериментального изучения был выбран политермический разрез (рис. 2), который проходит через две низкотемпературные четверные эвтектические точки:  $E_1^\square$  (1% LiF + 29.8% LiCl +

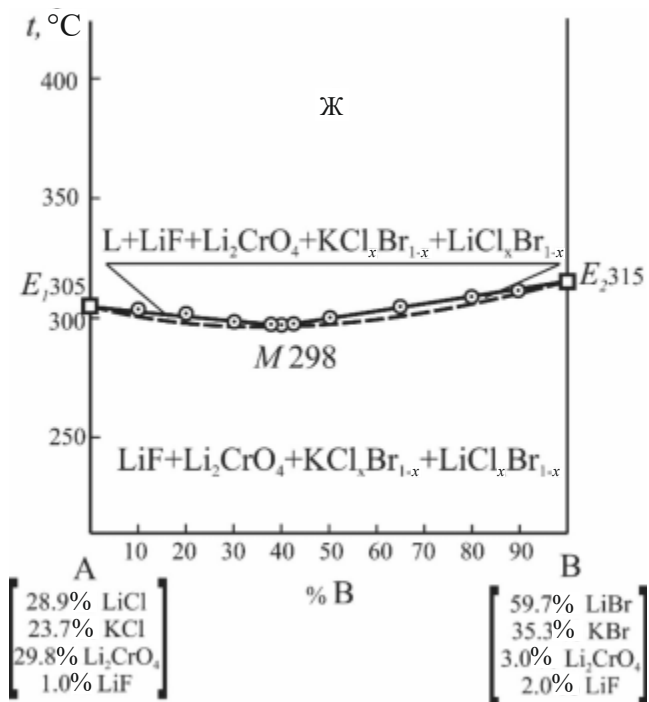


Рис. 2. Т-х-диаграмма политермического разреза АВ стабильного гексатопа  $\text{LiF-LiCl-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ .

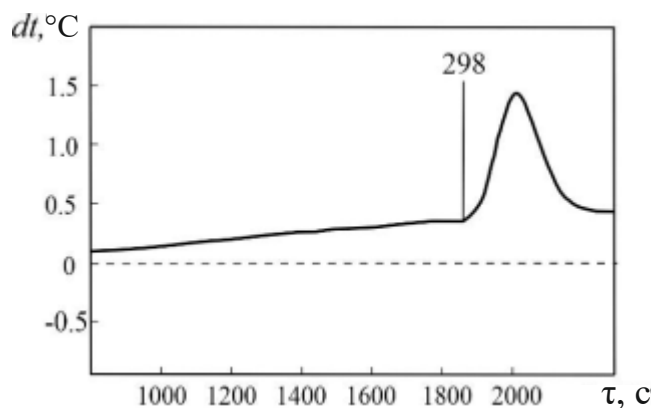
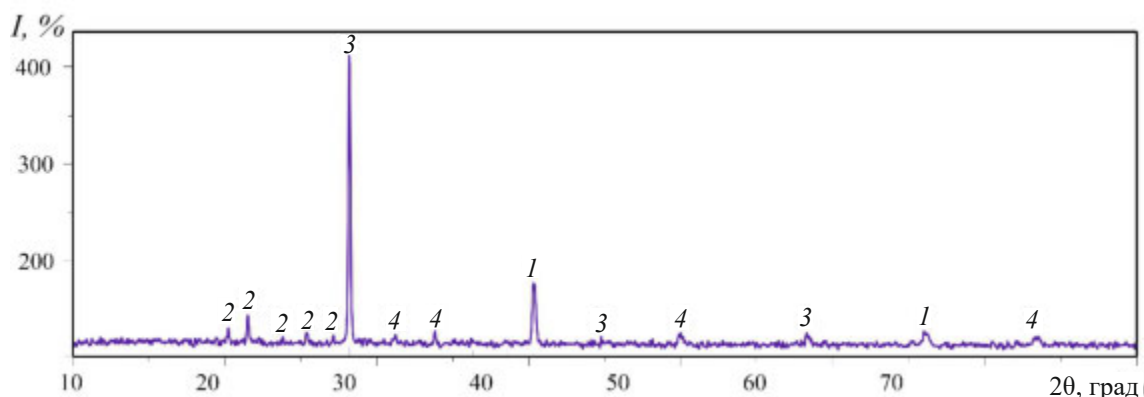


Рис. 3. Термограмма состава, соответствующего точке М.

+ 29.8%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  + 23.7% KCl) и  $E_2^\square$  (2% LiF + 59.7% LiBr + 3%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  + 35.3% KBr), входящие в элементы ограничения гексатопа. Выявлены температура плавления и состав сплава минимума, термограмма которого содержит один пик на кривой ДТА (рис. 3), а фазовый состав подтвержден дифрактограммой, приведенной на рис. 4.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основе теории графов проведено разбиение на симплексы пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$



**Рис. 4.** Дифрактограмма образца состава, соответствующего точке *M*: 1 – НРТП  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , 2 –  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , 3 – НРТП  $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , 4 –  $\text{LiF}$ .

и построено древо фаз (рис. 1), имеющее разветвленное строение. Стабильный пентатоп  $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr-D}_1$  находится в центре древа и связан со стабильным пентатопом  $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4\text{-D}_1$  стабильным секущим тетраэдром  $\text{LiF-KCl-KBr-D}_1$ , со стабильным тетраэдром  $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$  стабильным секущим треугольником  $\text{LiF-KCl-KBr}$ , а с гексатопом  $\text{LiF-LiCl-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$  секущим тетраэдром  $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ .

Экспериментальное исследование стабильного гексатопа методами ДТА и РФА позволило сделать вывод о том, что точки невариантных равновесий в гексатопе отсутствуют. Состав кристаллизующихся фаз был подтвержден методом РФА (рис. 4). Из дифрактограммы видно, что в исследуемом образце присутствуют четыре твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  и НРТП  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

В гексатопе объемы кристаллизации представлены непрерывными рядами твердых растворов  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и  $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , а также фторидом и хроматом лития. Таким образом, установлено, что твердые растворы на основе хлорида и бромида лития, хлорида и бромида калия не распадаются.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построено древо фаз пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  (рис. 1), которое имеет разветвленное строение и состоит из двух стабильных пентатопов, а также стабильных гексатопа и тетраэдра, соединенных между собой двумя стабильными секущими тетраэдрами и секущим треугольником.

Экспериментальные исследования стабильного гексатопа  $\text{LiF-LiCl-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ , проведенные методами термического и рентгенофазового анализа, позволили установить, что в нем существуют четыре кристаллизующиеся фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , НРТП  $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и НРТП  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ . Точки невариантных равновесий в гексатопе отсутствуют. Твердые растворы на основе хлорида и бромида лития, хлорида и бромида калия не распадаются.

Выявлены температура плавления и состав сплава, отвечающего точке минимума, лежащей на моновариантной кривой, соединяющей четверные эвтектики  $E_1^\square$  и  $E_2^\square$ . На данный состав был получен патент на изобретение [29].

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машадиева Л.Ф., Алиева З.М., Мирзоева Р.Дж. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 606.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_22050129](http://doi.org/10.31857/S0044457X_22050129)
2. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1172.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_22080116](http://doi.org/10.31857/S0044457X_22080116)

3. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Лукманова Л.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1810.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_2210035X](http://doi.org/10.31857/S0044457X_2210035X)
4. Елохов А.М. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1805.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_22601195](http://doi.org/10.31857/S0044457X_22601195)
5. Зайцева Н.А., Самигуллина Р.Ф., Иванова И.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1779.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_23601347](http://doi.org/10.31857/S0044457X_23601347)
6. Нестеров А.В., Демченко А.М., Поташиников А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 2. С. 234.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_22601687](http://doi.org/10.31857/S0044457X_22601687)
7. Бурчаков А.В., Мякинкова О.Н., Умарова А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 517.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_22601912](http://doi.org/10.31857/S0044457X_22601912)
8. Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 1090.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_23600524](http://doi.org/10.31857/S0044457X_23600524)
9. Байрамова У.Р., Бабанлы К.Н., Машадиева Л.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 11. С. 1614.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_23600792](http://doi.org/10.31857/S0044457X_23600792)
10. Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 11. С. 1626.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_23600780](http://doi.org/10.31857/S0044457X_23600780)
11. Дибиров Я.А., Искендеров Э.Г., Исаков С.И. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 5. С. 515.  
[http://doi.org/10.31857/S0002337X\\_23050020](http://doi.org/10.31857/S0002337X_23050020)
12. Солонина И.А., Макаев С.В., Родникова М.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 2. С. 210.  
<http://doi.org/10.31857/S0044453723020267>
13. Белова Е.В., Капелюшников А.С., Восков А.Л. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 7. С. 925.  
<http://doi.org/10.31857/S0044453723070038>
14. Павленко А.С., Пташкина Е.А., Жмурко Г.П. и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 1. С. 46.  
<http://doi.org/10.31857/S0044453723010235>
15. Баженова И.А., Шакирова Ю.Д., Хван А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 96. № 12. С. 1717.  
<http://doi.org/10.31857/S0044453722120056>
16. Демина М.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1446.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_22100154](http://doi.org/10.31857/S0044457X_22100154)
17. Демина М.А., Гаркушин И.К., Ненашева А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 5. С. 670.  
[http://doi.org/10.7868/S0044457X\\_16050056](http://doi.org/10.7868/S0044457X_16050056)
18. Демина М.А., Ненашева А.В., Чудова А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 927.  
[http://doi.org/10.7868/S0044457X\\_16070035](http://doi.org/10.7868/S0044457X_16070035)
19. Чугунова М.В., Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 678.
20. Воронина Е.Ю., Демина М.А. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 6. С. 81.
21. Демина М.А., Гаркушин И.К., Бехтерева Е.М. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1597.  
[http://doi.org/10.7868/S0044457X\\_14110075](http://doi.org/10.7868/S0044457X_14110075)
22. 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.
23. Егорова А.С., Сухаренко М.А., Кондратюк И.М. и др. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 904.  
[http://doi.org/10.31857/S0002337X\\_23080043](http://doi.org/10.31857/S0002337X_23080043)
24. Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 564.  
[http://doi.org/10.7868/S0044457X\\_1705004X](http://doi.org/10.7868/S0044457X_1705004X)
25. Мощенский Ю.В. // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
26. Уэндландт У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А. М.: Мир, 1978. 526 с.
27. Термические константы веществ. Вып. X. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. Глушко В.П. М., 1981. 297 с.
28. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.
29. Егорова А.С. Пат. РФ № 2813719 // Бюл. изобр. 2024. № 5.

**EXPERIMENTAL STUDY OF STABLE HEXATOPE  
LiF–LiCl–LiBr–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KCl–KBr OF THE QUINARY  
RECIPROCAL SYSTEM  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$**

**A. S. Egorova<sup>a</sup>, M. A. Sukharensko<sup>a, \*</sup>, I. M. Kondratyuk<sup>b</sup>, I. K. Garkushin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia*

<sup>b</sup>*Institute of Problems of Geothermy and Renewable Energy of the Russian Academy of Sciences,  
Makhachkala, 367030 Russia*

*\*e-mail: sukharenko\_maria@mail.ru*

This paper presents a theoretical and experimental study of the quinary reciprocal system  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ . A phase tree was constructed. It has a branched structure and includes two stable pentatopes, stable hexatope and stable tetrahedral which are separated by two stable secant tetrahedral and secant triangle. The LiF–LiCl–LiBr–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KCl–KBr hexatope was experimentally studied by differential thermal analysis, X-ray phase analysis, and thermogravimetry. The nature of the physicochemical interaction was determined by studying the polythermal section passing through two low-melting quadruple eutectic points included in the faceting elements of the hexatope. It has been established, that solid solutions based on lithium and potassium chlorides and lithium and potassium bromides do not decompose. The characteristics of the minimum in the hexatope are defined. There are four crystallizing phases in the stable hexatope: LiF, Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, LiCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>, KCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>.

**Keywords:** physicochemical analysis, phase diagrams, phase equilibria, continuous series of solid solutions