

На правах рукописи

Лихачева Светлана Сергеевна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
В СИСТЕМЕ ИЗ ХЛОРИДОВ, ИОДИДОВ, ХРОМАТОВ,
ВОЛЬФРАМАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ**

1.4.1. Неорганическая химия

1.4.4. Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Самара – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет» на кафедре общей и неорганической химии.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор **Гаркушин Иван Кириллович**;
кандидат химических наук, доцент **Егорова Екатерина Михайловна**

Официальные оппоненты:

Ильин Константин Кузьмич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра общей и неорганической химии, профессор;

Кудряшова Ольга Станиславовна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет», естественнонаучный институт, главный научный сотрудник.

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Защита состоится 29 июня 2023 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук 24.2.379.04 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по адресу: г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, Самарский университет, корпус 22 в, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» С.П. Королева», https://ssau.ru/resources/dis_protection/lihacheva.

Автореферат разослан « » _____ 2023 г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета

Светлана Викторовна Курбатова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования и степень разработанности темы.

Расплавы на основе галогенидов, хроматов, вольфрамов s1-элементов в качестве объекта исследования (неорганические системы) являются перспективными и в прикладном аспекте для получения функциональных материалов, и с теоретической точки зрения изучения ионообменных процессов данного класса жидкостей. Экспериментальное исследование фазовых диаграмм многокомпонентных солевых систем (МКС) вносит фундаментальный вклад в развитие теории физико-химического анализа. Изучение таких систем позволяет выявить сплавы, обладающие высокой электропроводностью, термостойкостью, низкой летучестью, малым коэффициентом объемного расширения при фазовом переходе. Эти свойства необходимы для получения расплавляемых электролитов для химических источников тока с рабочей температурой в диапазоне 300-600°C. Солевые смеси находят также и другие области применения, например, в качестве флюсов для сварки и пайки, теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), сред для выращивания монокристаллов, расплавленных катализаторов для органического синтеза. Материалы на основе многокомпонентных солевых систем обладают способностью при фазовом переходе (кристалл \rightleftharpoons жидкость) сохранять свои свойства (температуру и энтальпию плавления, тепло- и электропроводность), что является основным требованием для теплоаккумулирующих составов и расплавляемых электролитов для ХИТ.

Трех- и четырехкомпонентные взаимные системы с участием галогенидов, хроматов и вольфрамов щелочных металлов до сих пор остаются малоизученными. Поэтому получение новых экспериментальных данных о фазовых превращениях, ионообменных процессах, раскрытие закономерностей между изменением температур фазовых переходов и ионным составом системы поможет дать ценную информацию о кристаллических и расплавленных ионных соединениях, о физико-химии жидкого состояния и явлений, протекающих на границах раздела фаз, а также выявить ценные в прикладном значении солевые сплавы. Теоретический анализ современной научной литературы (статьи, патенты, тезисы докладов) по физико-химическому анализу многокомпонентных систем позволил установить отсутствие экспериментальных данных по системам из галогенидов, хроматов, вольфрамов натрия и калия. В данной работе объектом исследования выбрана пятикомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, а предметом исследования – фазовые равновесия и химическое взаимодействие между компонентами системы.

Цель работы - выявление фазовых равновесных состояний и химического взаимодействия в неизученных системах, входящих в пятикомпонентную взаимную систему $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

Основные задачи исследования:

- разбиение на симплексы МКС, входящих в объект исследования $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, построение древ фаз взаимных четырехкомпонентных $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-$,

$\text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и пятикомпонентной $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ систем и подтверждение состава кристаллизующихся фаз;

- теоретическое описание химического взаимодействия в трех- и четырехкомпонентных взаимных системах $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$;

- экспериментальное исследование фазовых равновесий и химического взаимодействия в неизученных ранее системах, входящих в пятикомпонентную взаимную систему $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

Научная новизна работы:

Проведено разбиение четырехкомпонентных взаимных $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и пятикомпонентной взаимной $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ систем на симплексы, описано химическое взаимодействие в них.

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) впервые исследованы: 7 трехкомпонентных систем $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$, 3 стабильных треугольника $\text{D}_1\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-KI-Na}_2\text{WO}_4$, 1 стабильный тетраэдр $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl}$, 3 четырехкомпонентные взаимные системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ и 3 стабильных секущих $\text{D}_1\text{-KI}$, $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-NaI}$, входящие в четырехкомпонентные взаимные системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и объединяющие тетраэдры, пентатопы и гексатопы пятикомпонентной взаимной системы (где D_1 – это $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$). Кристаллизующиеся фазы идентифицированы с помощью качественного рентгенофазового анализа (РФА).

Практическая значимость работы:

Выявлены характеристики (состав, температура и энтальпия плавления) эвтектических сплавов в четырех трехкомпонентных системах ($\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$), в трех квазидвойных системах ($\text{D}_1\text{-KI}$, $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-NaI}$), в трех стабильных треугольниках ($\text{D}_1\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-KI-Na}_2\text{WO}_4$), в одном стабильном тетраэдре ($\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl}$), минимума на моновариантной кривой в трехкомпонентной системе ($\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$) и точки выклинивания в трехкомпонентной системе ($\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$).

Экспериментальные данные по невариантным сплавам могут служить основой для разработки ТАМ, электролитов в среднетемпературных химических источниках тока. Данные по фазовым равновесиям и кристаллизующимся фазам могут быть использованы в качестве справочного материала для расширения баз данных МКС.

Методология и методы исследования. Диссертационная работа основана на классических способах изучения фазовых равновесий солевых многокомпонентных систем. Базисом для создания общей структуры диссертации являются: отечественные и зарубежные периодические издания, научные публикации, справочники, патенты и монографии, проверенные электронные ресурсы (Российская национальная библиотека) и базы данных. При исследовании системы, интерпретации полученных экспериментальных данных и изложении материала применяли как общенаучные теоретические

(теория графов, конверсионный метод, метод ионного баланса, ПТГМ), так и эмпирические методы исследования, а также физико-химические методы анализа, среди которых дифференциальный термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрия (ТГ).

На защиту диссертационной работы выносятся:

– результаты разбиения на симплексы взаимных четырехкомпонентных систем ($\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$), пятикомпонентной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, формирование древ фаз и прогноз кристаллизующихся фаз;

– описание химического взаимодействия в трех- и четырехкомпонентных взаимных системах $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и пятикомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$;

– результаты экспериментальных исследований методами ДТА, РФА, ТГ семи трехкомпонентных систем ($\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$), трех стабильных треугольников ($\text{D}_1\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-KI-Na}_2\text{WO}_4$), одного стабильного тетраэдра ($\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl}$) и трех стабильных секущих ($\text{D}_1\text{-KI}$, $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-NaI}$);

– данные по температурам плавления и компонентному составу двенадцати эвтектических сплавов, одной точки выклинивания и одного минимума НРТР на кривой моновариантного равновесия, которые впервые получены в работе.

Степень достоверности. Результаты выполненных исследований получены с использованием сертифицированного, испытанного и поверенного оборудования для проведения качественных и количественных экспериментальных работ, в том числе на оборудовании центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «СамГТУ».

Личное участие автора в получении научных результатов. Диссертантом сформулирована тема исследования, поставлены цель и задачи на основе обзора литературы, так же осуществлено планирование, структурирование материала и экспериментальных исследований. Полученный материал (результаты исследования) подвергался предварительному коллегиальному обсуждению с немалым вкладом автора диссертации. Совместно с научными руководителями осуществлялись на начальном этапе постановка главной цели и основных задач, на финальном этапе обсуждение результатов и главных тезисов заключения. Соискателем получены следующие научные результаты:

- осуществлено разбиение на симплексы трех четырехкомпонентных взаимных систем ($\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$) и одной пятикомпонентной взаимной системы ($\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$), построены древа фаз, кристаллизующиеся фазы в которых подтверждены экспериментальными данными ДТА и РФА;

- описано химическое взаимодействие для трех- и четырехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и; пятикомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$;

- экспериментально исследованы и подтверждены фазовые равновесные состояния в семи трехкомпонентных системах ($\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$), трех стабильных треугольниках ($\text{D}_1\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-KI-Na}_2\text{WO}_4$), одном стабильном тетраэдре ($\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl}$) и трех стабильных секущих ($\text{D}_1\text{-KI}$, $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-NaI}$);

- установлены температуры плавления и компонентный состав тринадцати эвтектических смесей, одной точки выклинивания, одного минимума на кривой моновариантного равновесия.

Апробация работы. Материалы работы представлены и доложены на конференциях различного уровня: X Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (г. Самара, 2013 г.), I Международной молодежной научной конференции, посвященной 65-летию основания Физико-технологического института (г. Екатеринбург, 2014 г.), XLI Самарской областной студенческой научной конференции (г. Самара, 2015г.), 53 Международной научной студенческой конференции (МНСК-2015) (г. Новосибирск, 2015г.), XXXI Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2021 г.), XIII Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (г. Иваново, 2021), XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2022 г.).

Публикации. По материалам, входящим в диссертацию опубликовано 12 работ, включая 5 статей в журналах из перечня ВАК, 7 тезисов и материалов докладов научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, 4 главы – аналитический обзор литературы, теоретическую часть, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение и список литературы из 157 наименований. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, включающих 27 таблиц, 70 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена актуальность выбранной темы, определены цели и задачи диссертационной работы, показаны полученные новые научные результаты, описаны практическая и теоретическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, сведения по апробации, объему и структуре диссертации.

В первой главе приведён обзор литературы по применению хлоридных, иодидных, хроматных и вольфраматных солей натрия и калия. Описаны принципы теоретических и экспериментальных методов исследования фазовых равновесных состояний в многокомпонентных системах. Приведены данные по изученным ранее системам низшей мерности, которые составляют выбранный объект исследования - систему $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

Во второй главе приведены результаты разбиения на симплексы четырехкомпонентных $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$;

$\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и пятикомпонентной $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ взаимных систем. В качестве примера приведем разбиение и построение древа фаз на симплексы системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ (рис. 1, 2).

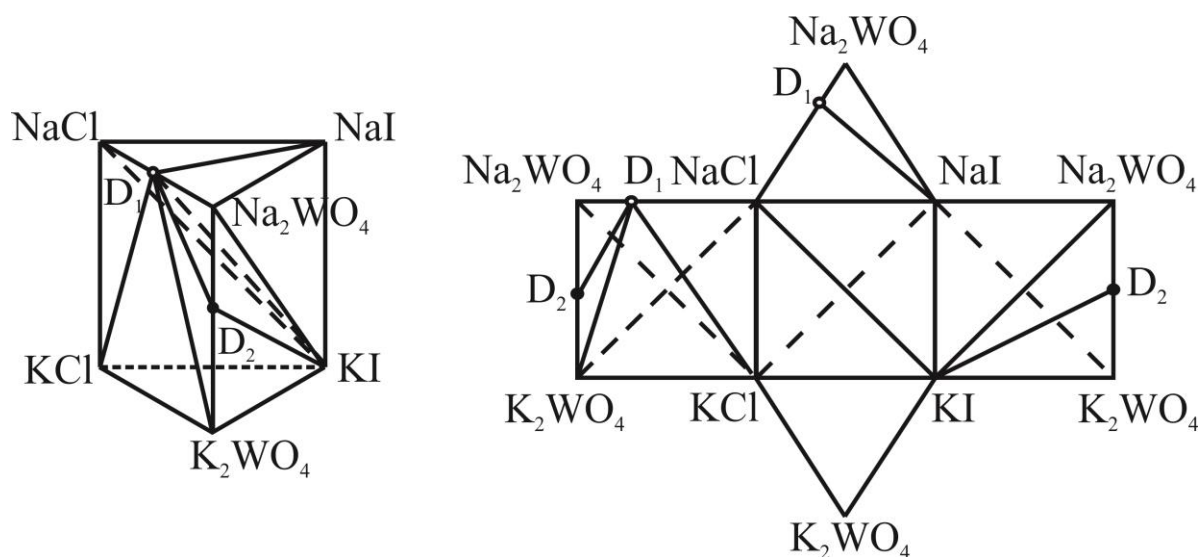
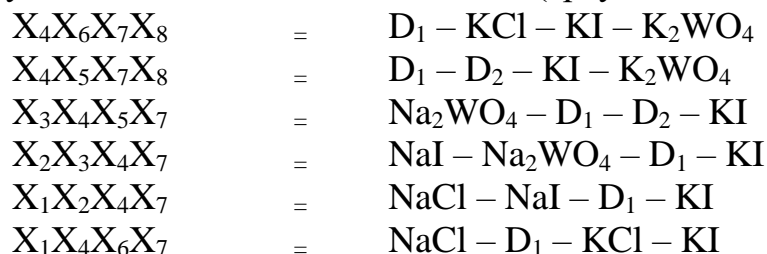


Рисунок 1 – Призма составов и развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$

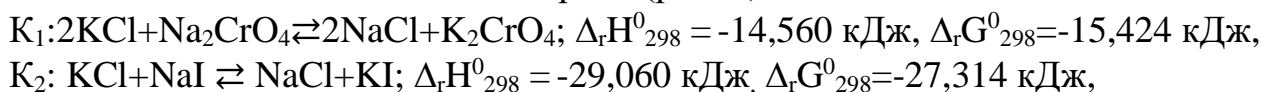
Разбиение проведено с помощью теории графов, построена матрица смежности и составлено логическое выражение (ЛВ). Решением ЛВ получена совокупность несвязанных графов (нестабильный комплекс системы). Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов, получена совокупность стабильных симплексов (треугольники, тетраэдры):



Стабильные секущие элементы $D_1 - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KI}$, $D_1 - D_2 - \text{KI}$, $D_1 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{KI}$, $D_1 - \text{NaI} - \text{KI}$, $D_1 - \text{NaCl} - \text{KI}$ – являются общими для смежных симплексов.

Исходя из проведенного разбиения четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ построено циклическое древо фаз, включающее шесть стабильных тетраэдров, связанных между собой шестью секущими треугольниками (рис. 2), на основании которого осуществлен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах системы с учетом образования непрерывных рядов твердых растворов на основе хлоридов натрия и калия, иодидов натрия и калия.

Во взаимных системах описано химическое взаимодействие. В качестве примера приведем описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ конверсионным методом. Реакции для точек конверсии (рис. 3):



$K_3: 2NaI + K_2CrO_4 \rightleftharpoons 2KI + Na_2CrO_4$; $\Delta_r H^0_{298} = -14,500$ кДж, $\Delta_r G^0_{298} = -11,890$ кДж.

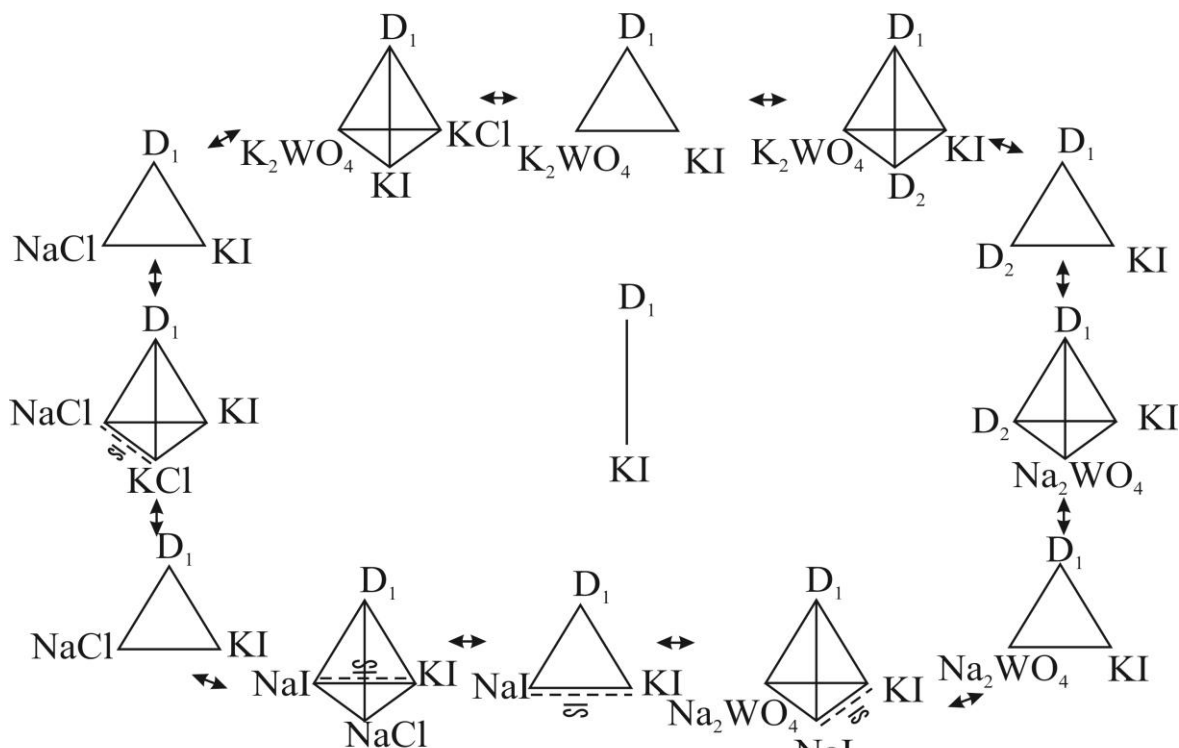


Рисунок 2 – Древо фаз системы $Na^+, K^+ || Cl^-, I^-, WO_4^{2-}$

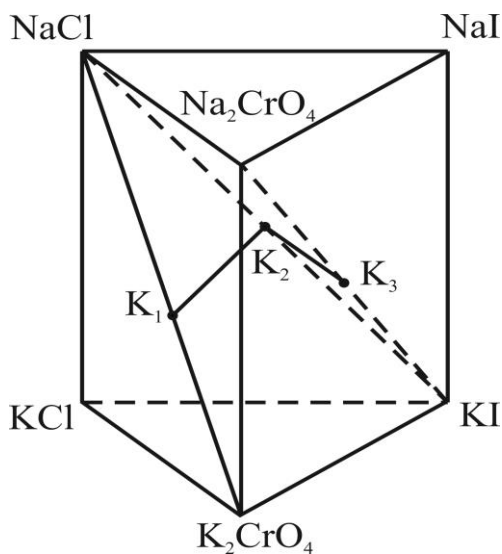


Рисунок 3 – Призма составов $Na^+, K^+ || Cl^-, I^-, CrO_4^{2-}$ и расположение точек и линий конверсии

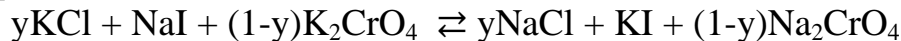
Суммируя реакции в смесях K_1 и K_2 получаем обменную реакцию в смеси, отвечающей центральной точке линии конверсии $K_1 - K_2$: $3KCl + Na_2CrO_4 + NaI \rightleftharpoons 3NaCl + K_2CrO_4 + KI$

$\Delta_r H^0_{298} = -43,560$ кДж, $\Delta_r G^0_{298} = -39,402$ кДж
Выразив количество веществ в K_1 через x , а в K_2 - через $1-x$, получим уравнение реакции обмена для любой точки линии $K_1 - K_2$: $KCl + x Na_2CrO_4 + (1-x) NaI \rightleftharpoons NaCl + x K_2CrO_4 + (1-x) KI$.

Кристаллизующиеся фазы для составов линии конверсии K_1-K_2 : $NaCl, K_2CrO_4, KI$.
Суммируя реакции в смесях K_2 и K_3 , также получаем обменную реакцию для линии $K_2 - K_3$: $KCl + 3NaI + K_2CrO_4 \rightleftharpoons NaCl + 3KI + Na_2CrO_4$

$\Delta_r H^0_{298} = -43,620$ кДж, $\Delta_r G^0_{298} = -42,738$ кДж

Выразив количество компонентов в K_2 через y , а в K_3 через $1-y$, получим уравнение реакции обмена для любой точки линии K_2-K_3 :



Кристаллизующиеся фазы для смесей линии конверсии K_2-K_3 : $NaCl$, твердые растворы $Na_xK_{(1-x)}I, Na_xK_{(1-x)}CrO_4$.

В третьей главе приводятся результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в системах методами дифференциального

термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов. Кривые нагревания и охлаждения составов снимали на установке ДТА с верхним подводом термопар. Холодные спаи термостатировали при 0°C в сосуде Дьюара с тающим льдом. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный оксид алюминия квалификации «чда». Цифровой сигнал обрабатывался с помощью программы DSC Tool 2.0. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10-15 град/мин. Точность измерения температуры $\pm 2.5^\circ\text{C}$. Смеси взвешивали на аналитических весах Shimadzu AUX 220. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ARLX'TRA в лаборатории рентгеновской дифрактометрии, электронной и зондовой микроскопии СамГТУ.

Экспериментально изучены три квазидвойных системы, семь трехкомпонентных систем, три стабильных треугольника, один стабильный тетраэдр.

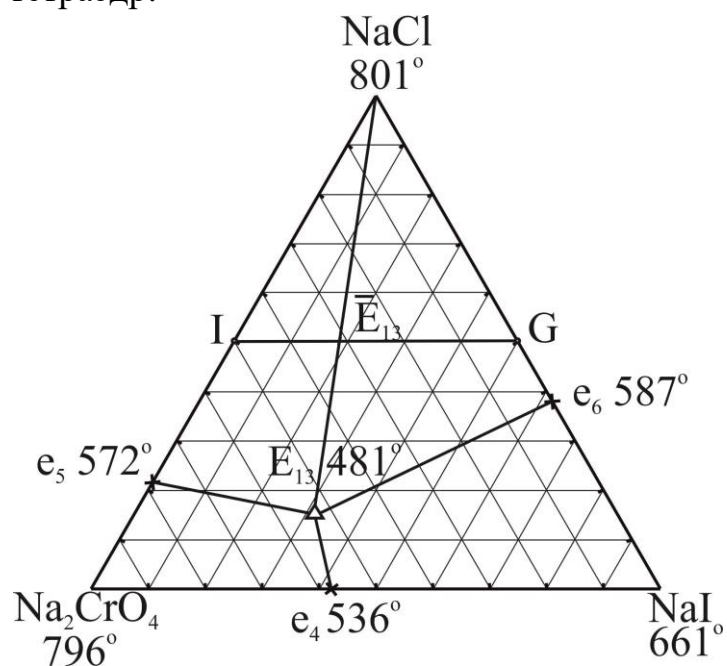


Рисунок 4 – Проекция фазового комплекса системы NaCl-NaI-Na₂CrO₄ на треугольник составов и расположение политермического разреза IG

Трехкомпонентная система NaCl-NaI-Na₂CrO₄ (рис.4).

Для экспериментального исследования выбран политермический разрез I [50% NaCl + 50% Na₂CrO₄] G [50% NaCl + 50% NaI] в поле кристаллизации NaCl (рис. 4). Экспериментальное исследование разреза IG (рис. 5, 6) позволило определить направление на трехкомпонентную эвтектическую точку \bar{E}_{13} и ее температуру плавления 481°C.

Изучением разреза, выходящего из вершины NaCl и проходящего через точку \bar{E}_{13} , определены координаты

трехкомпонентной эвтектики: 481 °C при содержании компонентов 16.0% NaCl, 32.0% NaI, 52.0% Na₂CrO₄ (рис. 6).

Для подтверждения состава кристаллизующихся фаз в системе NaCl-NaI-Na₂CrO₄ проведен РФА эвтектической смеси. На дифрактограмме отмечены только рефлексы, отвечающие веществам системы (рис. 7). Остальные изученные трехкомпонентные системы представлены на рис. 8.

Четырехкомпонентная система. Приведем в качестве примера исследование стабильного тетраэдра NaCl-KCl-KI-K₂CrO₄ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, развертка граневых элементов и расположение политермического сечения *jkl* представлены на рис. 9. Для определения характеристик эвтектической смеси в объеме иодида калия выбрано треугольное сечение *j* [70% KI + 30% NaCl] - *k* [70% KI + 30% K₂CrO₄] - *l* [70% KI + 30% KCl] и политермический разрез YU.

Из T - x -диаграммы разреза YU (рис. 10) определено пересечение ветвей третичной кристаллизации и соотношение хлоридов натрия и калия в четырехкомпонентной эвтектике \bar{E}_1^{\square} 451 (рис. 11). Изучением политермических разрезов $k \rightarrow \bar{E}_1^{\square} \rightarrow \bar{E}_1^{\square}$ (рис. 12) и $KI \rightarrow \bar{E}_1^{\square} \rightarrow E_1^{\square}$ (рис. 13) определены координаты четырехкомпонентной эвтектики: 0.25% KCl + 42.40% NaCl + 30.92 % KI + 26.43% K_2CrO_4 .

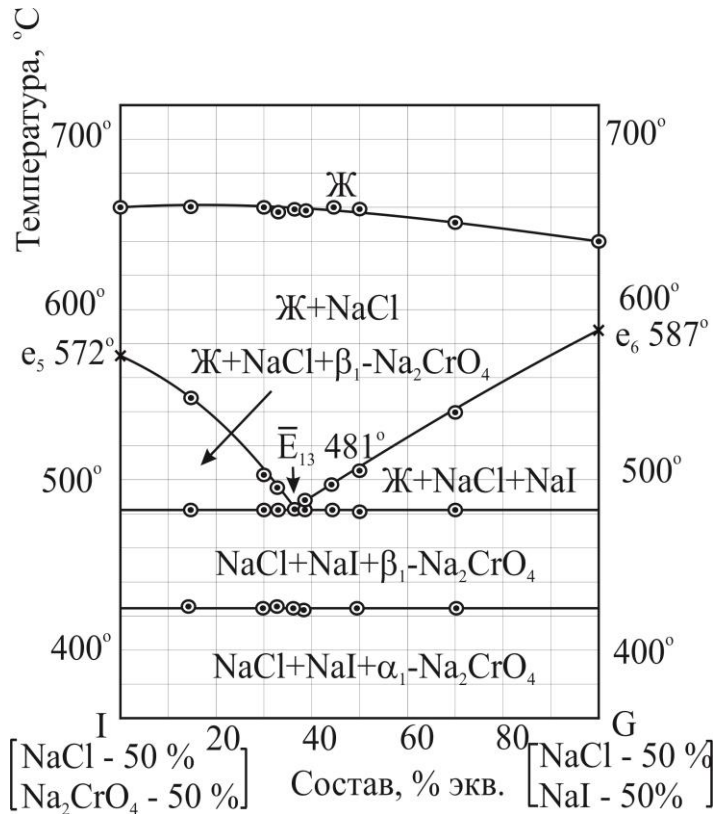


Рисунок 5 – T - x -диаграмма разреза IG трехкомпонентной системы NaCl-NaI- Na_2CrO_4

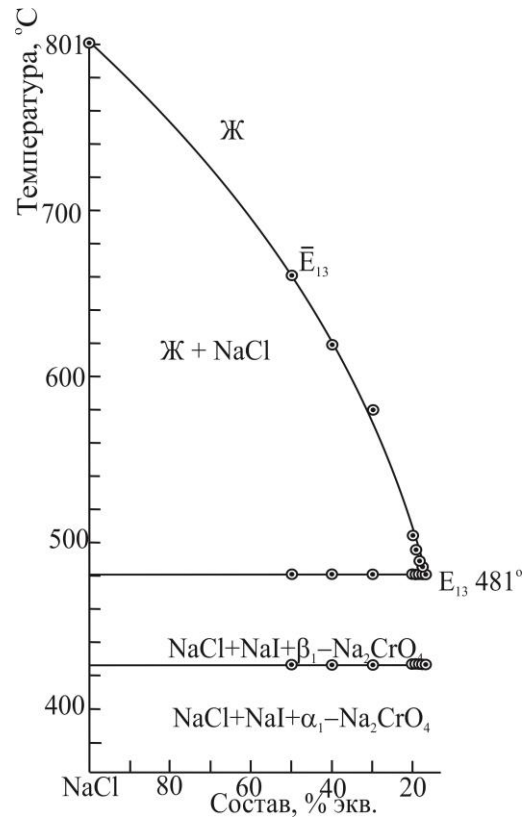


Рисунок 6 – T - x -диаграмма разреза $NaCl \rightarrow \bar{E}_1 \rightarrow E_1$ системы NaCl-NaI- Na_2CrO_4

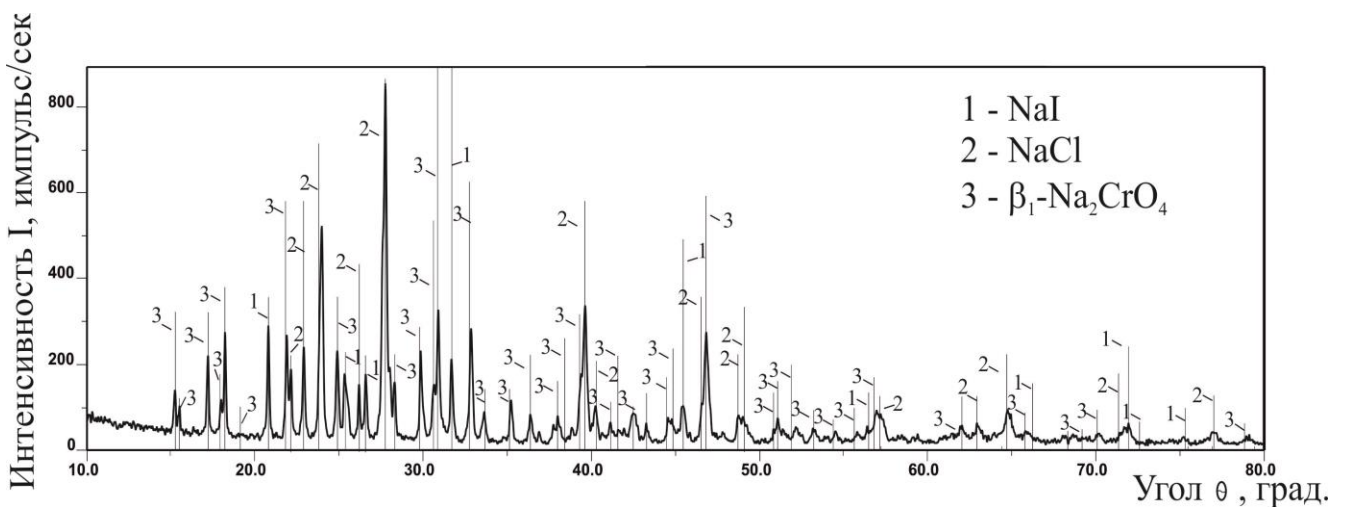


Рисунок 7 – Дифрактограмма образца эвтектического состава NaCl-16.0%, NaI-32.0%, Na_2CrO_4 -52.0%

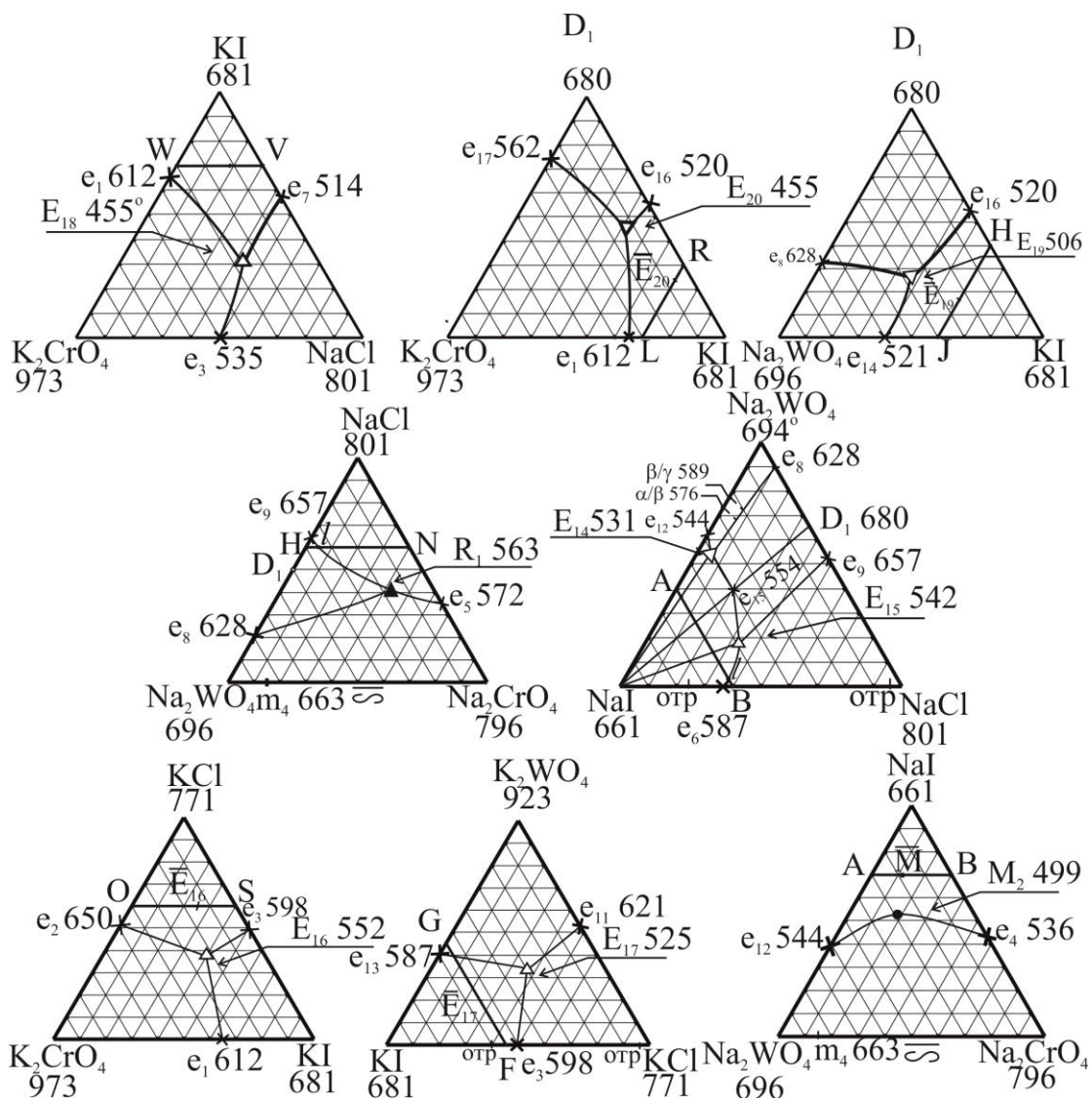


Рисунок 8 – Проекция фазовых комплексов трехкомпонентных систем и стабильных треугольников

В четвертой главе проведен анализ полученных результатов и прогноз параметров неизученных систем.

Системы $Na^+(K^+)/Cl, I, CrO_4^{2-}$. Системы $NaCl-NaI-Na_2CrO_4$ и $KCl-KI-K_2CrO_4$ эвтектического типа с преобладанием полей кристаллизации тугоплавких компонентов. Минимальную температуру плавления имеет эвтектика E_{13} 481 в системе $NaCl-NaI-Na_2CrO_4$.

Системы $Na^+(K^+)/Cl, I, WO_4^{2-}$. Системы $NaCl-NaI-Na_2WO_4$ и $KCl-KI-K_2WO_4$ эвтектического типа. В двухкомпонентной системе $NaCl-Na_2WO_4$ образуется двойное соединение Na_3ClWO_4 (D_1), которое разбивает треугольник составов на два вторичных фазовых треугольника $NaI-Na_2WO_4-D_1$ и $NaCl-NaI-D_1$. В системе $KCl-KI-K_2WO_4$ нет двойных соединений и она представлена одним симплексом. Поэтому в ней образуется только одна эвтектика.

Системы $NaCl-Na_2CrO_4-Na_2WO_4$ и $NaI-Na_2CrO_4-Na_2WO_4$. В системе $NaCl-Na_2WO_4$ образуется двойное соединение Na_3ClWO_4 (D_1), которое выклинивается с образованием точки R_1 563 и поэтому не участвует в разбиении на два симплекса, т.е. фазовый комплекс системы представлен одним симплексом. В системе кристаллизуется хлорид натрия, соединение Na_3ClWO_4 (D_1) и непрерывный ряд твердых растворов $Na_2Cr_xW_{1-x}O_4$.

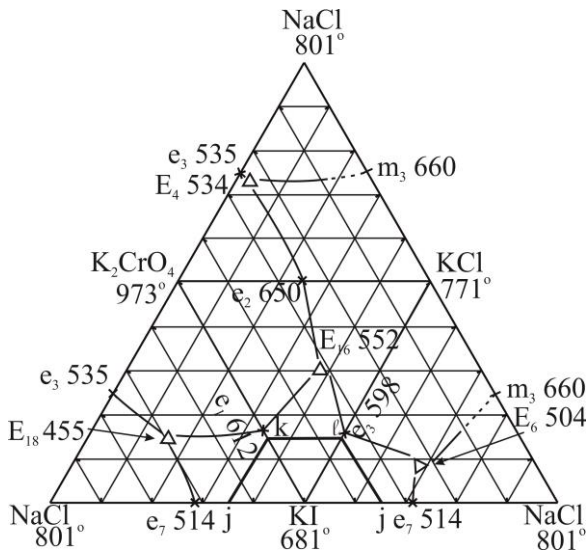


Рисунок 9 – Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра NaCl-KCl-KI-K₂CrO₄ и расположение политермического сечения *jkl*

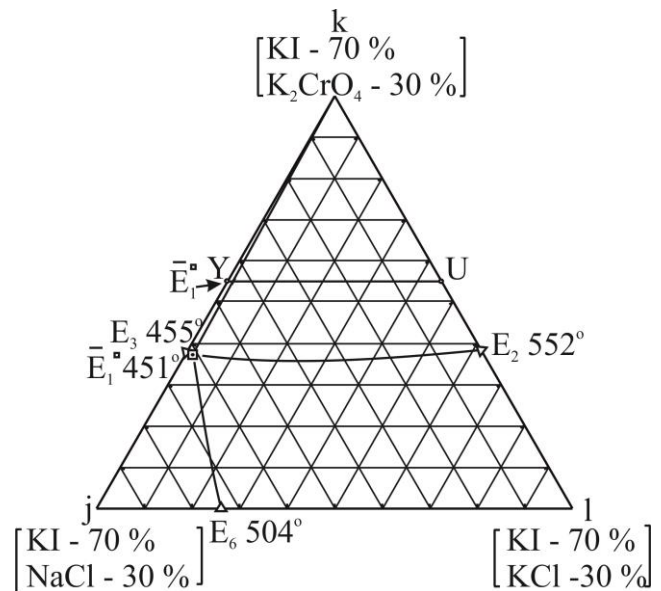


Рисунок 10 – Треугольное сечение *jkl* и расположение разреза YU системы NaCl-KCl-KI-K₂CrO₄

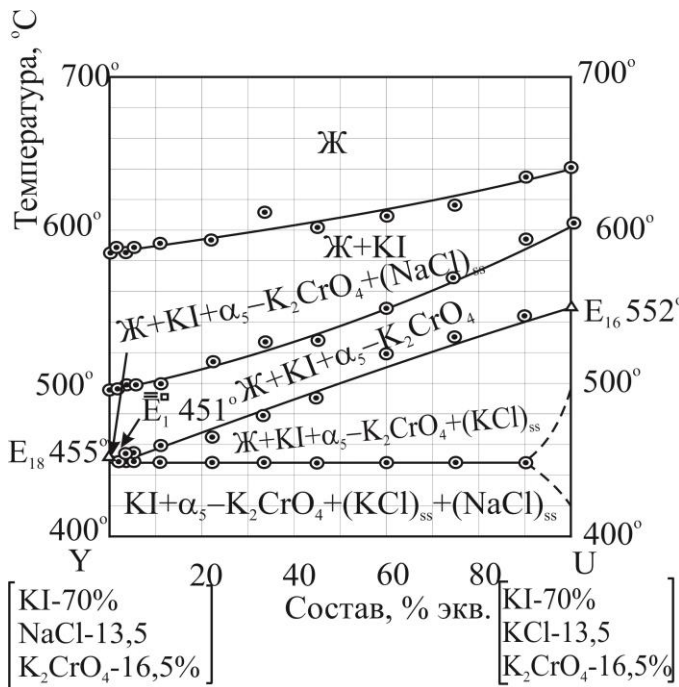


Рисунок 11 – T-x-диаграмма разреза YU системы NaCl-KCl-KI-K₂CrO₄

В системе NaI-Na₂CrO₄-Na₂WO₄ отсутствуют бинарные соединения и кристаллизуются две фазы – NaI+Na₂Cr_xW_{1-x}O₄. На кривой моновариантного равновесия e₁₂-e₁₄ выявлен состав с минимальной температурой плавления 499 °С. В обеих системах наибольшее поле кристаллизации занимает твердый раствор состава Na₂Cr_xW_{1-x}O₄ (рис. 8).

Анализ изученных в работе трехкомпонентных систем позволил провести прогноз для неизученных ранее систем. Так, в ряду NaCl-NaI-Na₂ЭО₄ (Э-Cr, Mo, W) изучены

две системы и не исследована система NaCl-NaI-Na₂MoO₄. Вследствие образования соединения Na₃ClMoO₄ в двухкомпонентной системе NaCl-Na₂MoO₄, и двойного соединения Na₃ClWO₄ (на стороне NaCl-Na₂WO₄), топология ликвидусов систем NaCl-NaI-Na₂MoO₄ и NaCl-NaI-Na₂WO₄ будет аналогичной. В ряду KCl-KI-K₂ЭО₄ (Э-Cr, Mo, W) исследованы системы KCl-KI-K₂WO₄ и KCl-KI-K₂CrO₄. Обе системы относятся к эвтектическому типу с температурами плавления эвтектик E₁₆ 552 и E₁₇ 525 °С. Следовательно, система KCl-KI-K₂MoO₄ будет иметь такую же топологию ликвидуса, как и две предыдущие.

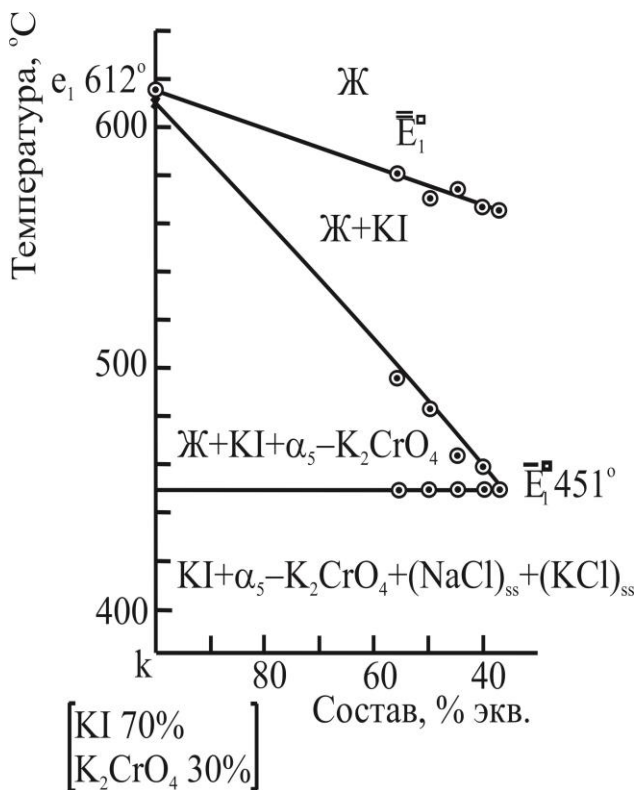


Рисунок 12 – T - x -диаграмма разреза $k \rightarrow \bar{E}_1^{\square} \rightarrow \bar{E}_1^{\square}$ системы NaCl-KCl-KI-K₂CrO₄

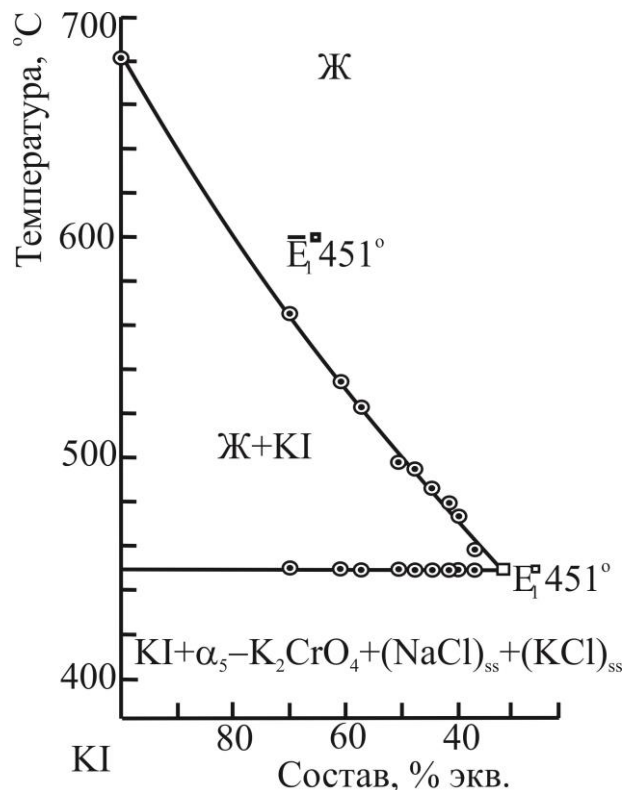


Рисунок 13 – T - x -диаграмма разреза $KI \rightarrow \bar{E}_1^{\square} \rightarrow E_1^{\square}$ системы NaCl-KCl-KI-K₂CrO₄

Системы $Na^+, K^+ // Cl^-, I^-, CrO_4^{2-}$ и $Na^+, K^+ // Cl^-, I^-, WO_4^{2-}$. Древа фаз этих систем имеют различное строение из-за наличия двойных соединений Na_3ClWO_4 (D₁) и $NaKWO_4$ (D₂). Древо фаз четырехкомпонентной системы $Na^+, K^+ // Cl^-, I^-, CrO_4^{2-}$ имеет два стабильных и один секущий элемент. Древо фаз системы $Na^+, K^+ // Cl^-, I^-, WO_4^{2-}$ представлено шестью стабильными тетраэдрами, соединяющимися между собой пятью стабильными треугольниками – подтверждено исследованием стабильного треугольника KI-K₂WO₄-D₁.

Системы $Na^+, K^+ // Cl^-(I), CrO_4^{2-}, WO_4$. Древо фаз системы $Na^+, K^+ // Cl^-, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ циклическое и включает в себя четыре стабильных тетраэдра и один стабильный пентагон, соединенные между собой четырьмя стабильными треугольниками. Система $Na^+, K^+ // I^-, CrO_4^{2-}, WO_4$ отличается от системы $Na^+, K^+ // Cl^-, CrO_4^{2-}, WO_4$, тем, что древо фаз имеет линейное строение и включает в себя два стабильных тетраэдра и стабильный пентагон, соединенные между собой двумя стабильными треугольниками.

Пятикомпонентная взаимная система $Na^+, K^+ // Cl^-, I^-, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$. Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы $Na^+, K^+ // Cl^-, I^-, CrO_4^{2-}, WO_4$ представлено пятью стабильными пентагонами, шестью стабильными гексагонами связанными между собой четырьмя стабильными тетраэдрами и является циклическим с общим элементом – стабильным треугольником D₁-KI-K₂CrO₄, который входит во все секущие и стабильные элементы. Данными ДТА подтвержден характер квазитройной системы, в который выявлены состав и температура плавления квазитройной эвтектики. В табл.1 приведены температуры плавления, составы низкоплавких смесей и их удельные энтальпии для изученных систем.

Таблица 1 – Характеристики точек в исследованных системах

№	Наименование системы	Точки невариантных равновесий						
		Молярная концентрация эквивалентов веществ, % экв.				Характер точек	Температура плавления, °С	Энтальпия кДж/кг
		I	II	III	IV			
п/п								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	NaI-Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄ *	53.0	19.0	28.0	-	M ₂	499	201
2	NaCl-NaI-Na ₂ CrO ₄	16.0	32.0	52.0	-	E ₁₃	481	144
3	NaCl-Na ₂ CrO ₄ -Na ₂ WO ₄ *	43.0	41.0	16.0	-	R ₁	563	-
4	KCl-K ₂ CrO ₄ -K ₂ WO ₄	-	-	-	-	-	НРTP	-
5	KCl-KI-K ₂ CrO ₄	37.0	39.5	23.5	-	E ₁₆	552	-
6	NaCl-KCl-KI-K ₂ CrO ₄	42.40	0.25	30.92	26.43	E ₁ [□]	451	258
7	NaCl-KI-K ₂ CrO ₄	42.5	31.0	26.5	-	E ₁₈	455	185
8	NaCl-NaI-Na ₂ WO ₄	6.0	40.0	54.0	-	E ₁₄	531	-
		33.0	49.0	18.0	-	E ₁₅	542	-
9	KCl-KI-K ₂ WO ₄	36.0	29.0	35.0	-	E ₁₇	525	169
10	Na ₂ WO ₄ -D ₁ -KI	36.0	27.0	37.0	-	E ₁₉	506	200
11	KI-K ₂ CrO ₄ -D ₁	41.0	13.0	46.0	-	E ₂₀	455	-
12	D ₁ -KI	56.0	44.0	-	-	e ₁₆	520	-
13	D ₁ -NaI	59.0	41.0	-	-	e ₁₅	554	-
14	D ₁ -K ₂ CrO ₄	73.84	26.16	-	-	e ₁₇	562	

* в мольных %

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты заключаются в следующем:

1. Впервые проведено разбиение на симплексы и построены древа фаз четырехкомпонентных взаимных систем Na⁺, K⁺||Cl⁻, I⁻, CrO₄²⁻, Na⁺, K⁺||Cl⁻, I⁻, WO₄²⁻, Na⁺, K⁺||Cl⁻, CrO₄²⁻, WO₄²⁻ и пятикомпонентной взаимной системы Na⁺, K⁺||Cl⁻, I⁻, CrO₄²⁻, WO₄²⁻, подтвержденные экспериментально методами ДТА и РФА. Установлено, что древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы Na⁺, K⁺||Cl⁻, I⁻, CrO₄²⁻ имеет линейное строение, а древо фаз двух четырехкомпонентных взаимных систем Na⁺, K⁺||Cl⁻, I⁻, WO₄²⁻, Na⁺, K⁺||Cl⁻, CrO₄²⁻, WO₄²⁻ и пятикомпонентной взаимной системы Na⁺, K⁺||Cl⁻, I⁻, CrO₄²⁻, WO₄²⁻ имеют циклическое строение.

2. На основании древ фаз проведен прогноз кристаллизующихся фаз и методами ионного баланса и конверсионным описано химическое взаимодействие в системах Na⁺, K⁺||I⁻, WO₄²⁻, Na⁺, K⁺||Cl⁻, WO₄²⁻, Na⁺, K⁺||Cl⁻, I⁻, CrO₄²⁻, Na⁺, K⁺||Cl⁻, I⁻, WO₄²⁻, Na⁺, K⁺||Cl⁻, CrO₄²⁻, WO₄²⁻.

3. Методом ДТА исследованы 7 трехкомпонентных систем $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$, 3 стабильных треугольника $\text{D}_1\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-KI-Na}_2\text{WO}_4$, 1 стабильный тетраэдр $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl}$, 3 четырехкомпонентные взаимные системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ и 3 стабильных секущих $\text{D}_1\text{-KI}$, $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-NaI}$, входящие в четырехкомпонентные взаимные системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. Выявлены характеристики (состав, температура плавления и энтальпия плавления) эвтектических сплавов в четырех трехкомпонентных системах ($\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$), в трех квазитройных системах ($\text{D}_1\text{-KI}$, $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-NaI}$), в трех стабильных треугольниках ($\text{D}_1\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-KI-Na}_2\text{WO}_4$), в одном стабильном тетраэдре ($\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl}$), а также смеси, отвечающей составу минимума на моновариантной кривой в трехкомпонентной системе $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ и смеси в точке выклинивания трехкомпонентной системы $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$.

4. Проведен прогноз поверхности ликвидуса в ранее не исследованных системах $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{KCl-KI-K}_2\text{MoO}_4$ на основе рядов систем $\text{Na}^+(\text{K}^+) || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{ЭO}_4$ ($\text{Э} - \text{Cr, Mo, W}$). Ликвидус в системе $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{MoO}_4$ должен включать три поверхности кристаллизации, как и все эвтектические системы ряда $\text{KCl-KI-K}_2\text{ЭO}_4$ ($\text{Э} - \text{Cr, Mo, W}$).

5. Экспериментально определены и рассчитаны удельные (молярные) энтальпии плавления некоторых низкоплавких смесей систем $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-KI}$. Максимальную удельную энтальпию плавления 258 кДж/кг имеет эвтектический сплав системы $\text{NaCl-KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$, а минимальную удельную энтальпию плавления 144 кДж/кг имеет эвтектический сплав системы $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$. Выявленные смеси могут быть рекомендованы в качестве основы теплоаккумулирующих материалов и электролитов среднетемпературных ХИТ.

ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ СЛЕДУЮЩИЕ РАБОТЫ:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Лихачева С.С. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах $\text{NaNaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{KNaI-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ ($\text{NaI} = \text{Cl, I}$) / Лихачева С.С., Гаркушин И.К., Дворянова Е.М., Бабенко А.В. // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 9. – С. 1265-1269, 0,3 п.л. DOI: 10.7868/S0044457X15060045.

2. Лихачева С.С. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$ и $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ / Лихачева С.С., Гаркушин И.К., Дворянова Е.М. // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – №1. – С. 105-108, 0,25 п.л. DOI: 10.1134/S0036023616010149.

3. Лихачева С.С. Фазовые равновесия в стабильном треугольнике $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ системы $\text{Na, K} || \text{Cl, I, CrO}_4$ / Лихачева С.С., Гаркушин И.К., Дворянова

Е.М., Кондратюк И.М., Фролов Е.И. // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 10. – С. 1321-1324, 0,25 п/л. DOI: 10.7868/S0044457X1610007X.

4. Лихачева С.С. Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||Cl,I,CrO₄ и исследование ее стабильных элементов / Лихачева С.С., Гаркушин И.К., Егорова Е.М. // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 64. – № 2. – С. 201-205, 0,31 п/л. DOI: 10.1134/S0044457X19020041.

5. Лихачева С.С. Выявление низкоплавких составов в трехкомпонентных системах NaCl-NaI-Na₂WO₄ и KCl-KI-K₂WO₄ / Лихачева С.С., Гаркушин И.К., Егорова Е.М. // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65. – № 7. – С. 958-961, 0,25 п/л. DOI: 10.31857/S0044457X20070144.

Статьи в сборниках, тезисы докладов

6. Лихачева С.С. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе NaF-Na₂CrO₄-Na₂WO₄ / Лихачева С.С., Бабенко А.В., Бехтерева Е.М. // X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. – Т. 1. – Самара, 2013. – С. 226-229, 0,25 п/л.

7. Лихачева С.С. Исследование трехкомпонентной системы KCl-K₂CrO₄-K₂WO₄ / Лихачева С.С., Бехтерева Е.М. // Тезисы докладов I Международной молодежной научной конференции, посвященной 65-летию основания Физико-технического института. – Екатеринбург, 2014. – С. 216-217, 0,01 п/л.

8. Лихачева С.С. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе KCl-K₂CrO₄-K₂WO₄ / Лихачева С.С., Дворянова Е.М. // Тезисы докладов XLI Самарской областной студенческой научной конференции. – Самара, 2015. – Ч. 1. – С. 226, 0,06 п/л.

9. Лихачева С.С. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе KCl-KI-K₂CrO₄ / Материалы 53-й международной научной студенческой конференции МНСК-2015. – Новосибирск., 2015. – С. 191, 0,06 п/л.

10. Лихачева С.С. Фазовые равновесия в системе из хлорида, иодида и вольфрамата натрия / Лихачева С.С., Егорова Е.М. // XXXI Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии – XXXI» Екатеринбург, 2021. – С. 151, 0,06 п/л.

11. Лихачева С.С. Фазовые равновесия в квазибинарной системе KI-Na₃ClWO₄ / Лихачева С.С., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. // XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения). Иваново, 2021. – С.245-246. 0,12 п/л.

12. Лихачева С.С. Фазовый комплекс четырехкомпонентной взаимной системы Na,K//Cl,I,WO₄ / Лихачева С.С., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. // XXXII Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер. Екатеринбург, 2022– С.172, 0,06 п/л.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.х.н., профессору Гаркушину Ивану Кирилловичу и к.х.н., доценту Егоровой Екатерине Михайловне и сотрудникам кафедры общей и неорганической химии СамГТУ за помощь в работе над диссертацией.