

УДК 544.016.22-549.4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ LiF–MnCl₂© 2020 г. В. Н. Докутович^{а, *}, И. В. Корзун^а, Н. К. Ткачев^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: v.dokutovich@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

После доработки 24.03.2020 г.

Принята к публикации 29.03.2020 г.

Солевые смеси находят широкое применение в самых различных областях науки и техники. Для разработки новых композиций и поиска оптимальных составов для их практического использования необходимо изучение фазовых диаграмм. В настоящее время имеется ряд существенных пробелов в понимании и описании диаграмм плавкости взаимных солевых смесей. Реакция обмена в так называемых тройных взаимных системах приводит к целому ряду существенных особенностей, проявляющихся на фазовой диаграмме. В качестве объекта исследования была выбрана солевая смесь LiF–MnCl₂, которая является одной из пограничных бинарных систем во взаимной смеси Li, Mn || F, Cl. Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в системе LiF–MnCl₂, включающее анализ возможности протекания в ней обменной реакции и построение диаграммы плавкости. В данной работе исследования проводили методом синхронного термического анализа (СТА) с использованием термоанализатора STA 449C *Jupiter* фирмы NETZSCH (Германия). Исследуемые соли, обладая высокой агрессивностью, после плавления начинают “выползать” по стенкам тигля. Кроме того, высокая летучесть компонентов смесей при высоких температурах приводит к неконтролируемому изменению состава. Это затрудняет интерпретацию полученных результатов. В связи с этим было принято решение разработать и сконструировать прибор дифференциального термического анализа (ДТА), в котором в качестве контейнеров используются герметичные ампулы из нержавеющей стали марки 12X18Н10Т. Впервые методами ДТА и ДСК были исследованы фазовые равновесия жидкость–твердое во взаимной солевой системе LiF–MnCl₂. Результаты РФА застывших плавлен подтвердили наличие в них только двух исходных веществ (фторида лития и хлорида марганца), что хорошо согласуется с результатами термодинамического анализа реакции обмена $2\text{LiF} + \text{MnCl}_2 = 2\text{LiCl} + \text{MnF}_2$. Фазовая диаграмма системы LiF–MnCl₂ имеет вид простой двухкомпонентной системы с одной эвтектической точкой. Эвтектика близка к составу 0.547LiF–0.453MnCl₂ и характеризуется температурой 734.2 К.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, взаимные смеси, ДСК, ДТА, фторид лития, дихлорид марганца

DOI: 10.31857/S0235010620050047

ВВЕДЕНИЕ

Солевые смеси находят широкое применение в самых различных областях науки и техники. Для разработки новых композиций и поиска оптимальных составов для их практического использования необходимо изучение фазовых диаграмм. За последние десятилетия накоплен огромный материал по фазовым равновесиям в различных солевых смесях. Как правило, изучались системы с одинаковыми катионами или анио-

нами [1, 2]. Системы, содержащие различные ионы, изучены гораздо меньше. На наш взгляд, исследование таких объектов может представлять значительный интерес, как с теоретической, так и практической точки зрения.

С точки зрения практического применения, соли лития и содержащие их солевые смеси, благодаря своей высокой электропроводности и электрохимической активности, являются перспективными электролитами при электрометаллургических процессах, в тепловых источниках тока [3, 4]. Получение высокочистого марганца также важно для различных областей его применения, таких как: новые полупроводниковые материалы с уникальными физико-химическими свойствами, необходимые для развития новых технологий, электроники и оптоэлектроники; измерительные приборы; создание квантовых генераторов, компьютеров нового поколения и преобразователей энергии света в электрическую. Марганец также используется в производстве точных приборов, микросхем и микрочипов в электронике, телефонной и спутниковой связи.

В настоящее время имеется ряд существенных пробелов в понимании и описании диаграмм плавкости взаимных солевых смесей. Реакция обмена по типу $\text{LiX} + \text{MeY}_2 = \text{MeX}_2 + \text{LiY}$, где X или Y обозначают галоген в так называемых тройных взаимных системах (а фактически четверных: $\text{LiX}-\text{LiY}-\text{MeX}_2-\text{MeY}_2$) приводит к целому ряду существенных особенностей, проявляющихся на фазовой диаграмме. Следует добавить, что экспериментальные сведения о пограничных бинарных системах часто являются противоречивыми, сильно устаревшими и основываются на экстраполяции линий ликвидус в область высоких температур. Поэтому до сих пор существует необходимость систематического анализа диаграмм плавкости в подобных солевых смесях. Отметим, что галогениды марганца, хрома, железа и других переходных металлов являются весьма трудными объектами для экспериментального изучения в силу их высокой склонности к окислению и гидролизу даже следами кислорода или паров воды. В результате, калориметрические измерения с помощью стандартных приборов Netsch или Setaram, как правило, проблематичны и способны привести к порче приборов из-за необратимого загрязнения чувствительных датчиков. Таким образом, приходится возвращаться к проверенным временем методам, таким как, дифференциально-термический анализ. При этом особое внимание должно быть уделено капсулированию образцов в герметичные и коррозионно-стойкие контейнеры [5, 6].

Экспериментальных данных о тройных взаимных системах, в которых присутствуют соли переходных металлов известных в литературе до сих пор крайне мало. Если говорить о фазовых диаграммах взаимных систем, в которых возможно образование устойчивого соединения смешанного состава на пограничной (бинарной) диаграмме, например, $\text{Li, Me} \parallel \text{F, Cl}$, или адиагональных по классификации Бергмана [7], то здесь ключевым и наиболее интересным моментом является возможность одновременного протекания реакции обмена и образования устойчивого соединения (в рассматриваемом примере LiMeFCl_2 или LiMeF_2Cl) [8–17].

Впервые в работе [18] для бинарной хлоридной смеси $\text{LiCl}-\text{MnCl}_2$ сообщалось о существовании соединения Li_2MnCl_4 шпинельного типа. Недавно мы подтвердили его присутствие на диаграмме плавкости с $T_m = 855 \text{ K}$ [19].

В качестве объекта данного исследования была выбрана солевая смесь $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$, которая является одной из пограничных бинарных систем во взаимной смеси $\text{LiF}-\text{MnCl}_2-\text{LiCl}-\text{MnF}_2$.

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в системе $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$, включающее анализ возможности протекания в ней обменных реакций и построение диаграммы плавкости.

ЭКСПЕРИМЕНТ

1. Метод синхронного термического анализа

Фазовые равновесия в солевых системах в последние годы успешно исследуются методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [20]. В данной работе исследования проводили методом синхронного термического анализа (СТА) с использованием термоанализатора STA 449C *Jupiter* фирмы NETZSCH (Германия). Этот комплекс позволяет одновременно выполнять исследования одного и того же образца методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). Измерения выполняли в режиме нагрева со скоростью 5 К/мин в атмосфере высокочистого аргона (99.998%). Контейнерами служили тиглы из сплава Pt–Rh с пробитыми крышками. Однако эта методика имеет некоторые недостатки. Исследуемые соли, обладая высокой агрессивностью, после плавления начинают “выползать” по стенкам тигля. Кроме того, высокая летучесть компонентов смесей при высоких температурах приводит к неконтролируемому изменению состава. Это затрудняет интерпретацию полученных результатов. Поэтому данным методом удалось исследовать только некоторые композиции. В связи с этим было принято решение разработать и сконструировать прибор дифференциального термического анализа (ДТА), в котором в качестве контейнеров используются герметичные ампулы из нержавеющей стали марки 12X18H10T.

2. Метод дифференциального термического анализа

Методика измерения кривой охлаждения была реализована следующим образом. Схема установки приведена на рис. 1. Ампулы из нержавеющей стали, содержащие исследуемую солевую смесь и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве эталона, помещали в специальные гнезда в металлическом блоке, находящемся в кварцевой пробирке. На блок опускали теплоизолирующую заглушку и закрывали резиновой пробкой. После чего откачивали газовую атмосферу пробирки, нагревая ее до 473 К и выдерживая при этой температуре в течение 30 минут, для термической десорбции следов влаги. После этого пробирку заполняли аргоном высокой чистоты и нагревали выше температуры плавления самого тугоплавкого компонента (до 1273 К). Выдержав 10 минут, отключали нагрев печи и фиксировали изменение во времени температуры металлического блока, а также разницы температур между эталонной и исследуемой ампулами. Измерения проводили с шагом в 10 градусов от 1273 до 573 К с помощью хромель-алюмелевых термопар, откалиброванных по образцовой платино-платинородиевой термопаре.

3. Метод рентгенофазового анализа

Фазовый состав солевых смесей определяли на сертифицированном оборудовании ЦКП ИВТЭ УрО РАН с помощью автоматического рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Япония).

4. Метод термодинамического анализа

Термодинамические расчеты реакции обмена $2\text{LiF} + \text{MnCl}_2 = 2\text{LiCl} + \text{MnF}_2$ проводили с помощью программного пакета HSC Chemistry 7.11 с встроенными базами данных термодинамических характеристик индивидуальных веществ.

5. Подготовка солей

Фторид лития квалификации “х. ч.” сушили под разряжением при температуре 473 К до установления постоянного давления. Затем соль подвергали трехкратной

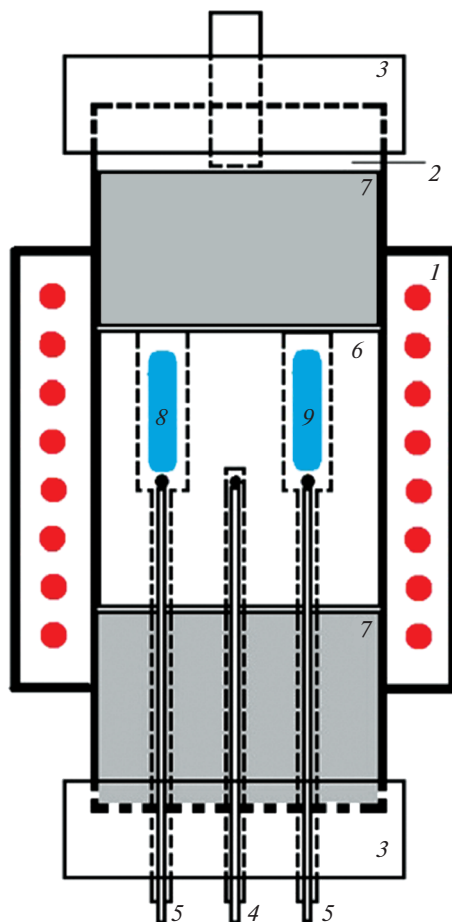


Рис. 1. Схема установки для ДТА: 1 – печь; 2 – кварцевая пробирка; 3 – резиновые пробки; 4 – хромель-алюмелевая термопара для измерения температуры в ячейке; 5 – хромель-алюмелевые термопары для измерения дифференциального сигнала тепловых эффектов; 6 – металлический блок; 7 – термоизолирующие блоки; 8 – ампула с исследуемой смесью; 9 – ампула с эталоном.

зонной перекристаллизации. Хлорид марганца получали, обезвоживая кристаллогидрат $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х. ч.” парами четыреххлористого углерода. Подробная методика осушки описана в работе [19]. Безводные соли хранили в боксе в атмосфере сухого азота. Температуры плавления индивидуальных безводных LiF (1122.0 K) и MnCl_2 (928.1 K), определенные методом ДСК, хорошо согласуются со справочными данными [21].

6. Приготовление солевых смесей

Солевые смеси: 0.875LiF–0.125MnCl₂, 0.750LiF–0.250MnCl₂, 0.625LiF–0.375MnCl₂, 0.500LiF–0.500MnCl₂, 0.375LiF–0.625MnCl₂, 0.125LiF–0.875MnCl₂ (для ДТА), 0.875LiF–0.125MnCl₂, 0.440LiF–0.560MnCl₂, 0.200LiF–0.800MnCl₂ (для ДСК) готовили по точным навескам. Все операции проводили в боксе.



Рис. 2. Изготовление ампул из нержавеющей стали: 1 – составные части; 2 – ампула и переходник; 3 – ампула с приваренным переходником.

7. Изготовление ампул из нержавеющей стали

Составные части ампул изготавливали из трубок из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т подходящего диаметра и толщины (рис. 2). Ампулы и переходники сваривали для дальнейшей герметизации под вакуумом. Готовые ампулы с переходниками промывали раствором соляной кислоты, затем дистиллированной водой, тщательно сушили под разряжением при 473 К и заполняли инертным газом. Затем помещали в бокс в атмосферу сухого азота и заполняли приготовленными по точным навескам солевыми смесями. В эталонную ампулу помещали порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Масса навески исследуемых солевых смесей и эталона была равна 1 г. На переходник надевали резиновый шланг и пережимали его зажимом. Загруженные ампулы переносили из бокса к месту заваривания, подключали к вакуумному насосу и откачивали газ до значения $2 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., в течение 30 мин. Прокаливали на бензиновой горелке переходник до красного каления (для придания мягкости металлу) и саму пробирку до температуры 393–403 К (для удаления следов влаги). Повторно откачивали газ до прежнего значения давления, обжимали и заваривали тонкостенную трубку переходника, лишнюю часть обрезали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты термодинамических расчетов реакции обмена $2\text{LiF} + \text{MnCl}_2 = 2\text{LiCl} + \text{MnF}_2$. Проанализировав температурную зависимость константы равновесия реакции, мы сделали вывод, что равновесие смещено в сторону исходных веществ даже при самой высокой температуре.

После проведения ДТА все ампулы были вскрыты, застывшие плавы исследованных смесей были подвергнуты рентгенофазовому анализу. На рис. 3 представлена рентгенограмма смеси $0.750\text{LiF}-0.250\text{MnCl}_2$ в качестве примера. Результаты РФА показали, что все плавы содержат два вещества: LiF и две формы (безводную и гидратированную) MnCl_2 . Обнаружение кристаллогидрата дихлорида марганца объясняется высокой гигроскопичностью соли и проведением РФА на воздухе.

Анализ кривых ДСК и ДТА показал наличие двух термических эффектов, соответствующих точкам солидуса и ликвидуса на фазовой диаграмме системы $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$.

Таблица 1. Результаты термодинамических расчетов

$$2\text{LiF} + \text{MnCl}_2 = 2\text{LiCl} + \text{MnF}_2$$

T, K	$\Delta H, \text{кДж}$	$\Delta S, \text{Дж/К}$	$\Delta G, \text{кДж}$	K	$\lg K$
673	45.014	24.419	28.580	$6.048 \cdot 10^{-3}$	-2.218
773	45.440	25.009	26.109	$1.720 \cdot 10^{-2}$	-1.764
873	45.938	25.613	23.578	$3.883 \cdot 10^{-2}$	-1.411
973	48.478	30.322	18.975	$9.578 \cdot 10^{-2}$	-1.019
1073	52.405	34.102	15.814	$1.699 \cdot 10^{-3}$	-0.770
1173	-2.424	-14.789	14.923	$2.165 \cdot 10^{-3}$	-0.665
1273	27.667	10.862	13.840	$2.704 \cdot 10^{-3}$	-0.568

На рис. 4 показано хорошее соответствие между кривыми ДСК и ДТА для смеси $0.125\text{LiF}-0.875\text{MnCl}_2$.

В табл. 2 собраны экспериментальные результаты термического анализа смеси $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$ и индивидуальных солей LiF и MnCl_2 .

Проанализировав данные, приведенные в табл. 2, можно прийти к выводу, что фазовая диаграмма системы $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$ имеет вид простой двухкомпонентной системы с одной эвтектической точкой (рис. 5). При построении солидуса использовали линейную аппроксимацию, линии ликвидуса аппроксимировали полиномами третьей степени. Точку эвтектики определили, экстраполируя правую часть ликвидуса (с наи-

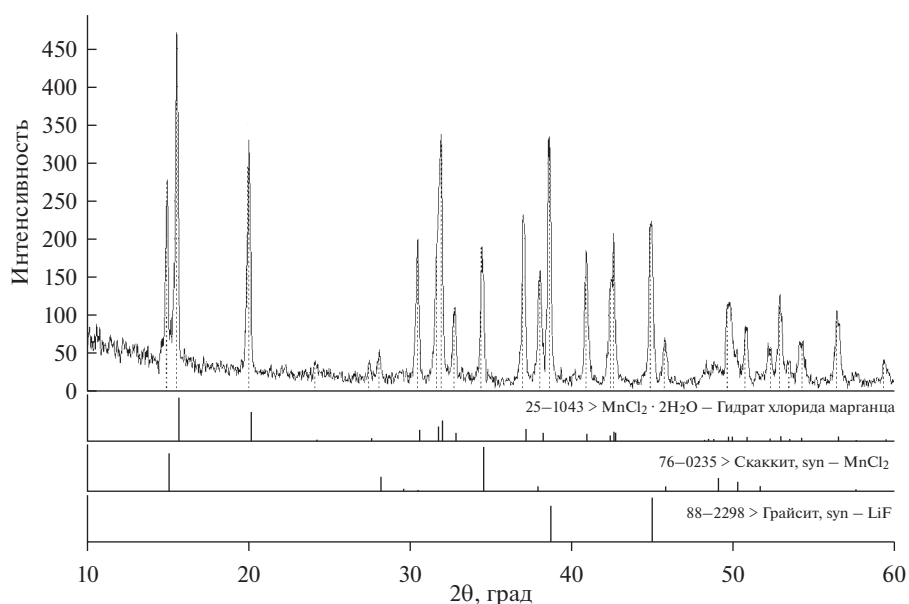


Рис. 3. Рентгенограмма смеси $0.750\text{LiF}-0.250\text{MnCl}_2$.

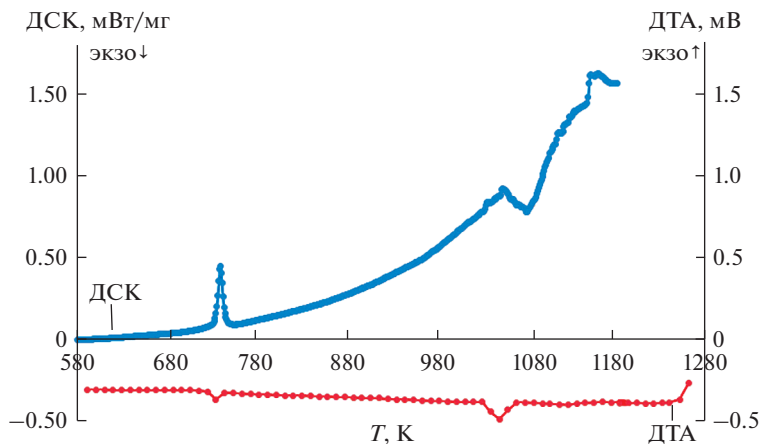


Рис. 4. Соответствие сигналов ДСК и ДТА для смеси $0.125\text{LiF}-0.875\text{MnCl}_2$.

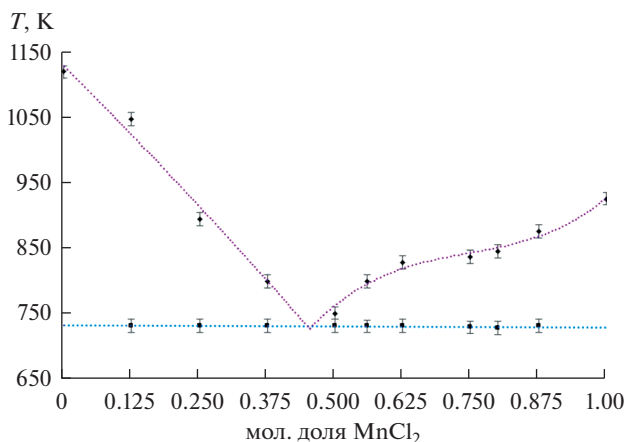


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$: ■ – температуры солидуса, ◆ – температуры ликвидуса.

большим количеством экспериментальных точек) до пересечения с линией солидуса. По нашим данным эвтектика близка к составу $0.547\text{LiF}-0.453\text{MnCl}_2$ и характеризуется температурой 734.2 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методами ДТА и ДСК были исследованы фазовые равновесия жидкость-твердое во взаимной солевой системе $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$. Были исследованы 9 составов при нагреве и последующем охлаждении расплавленных смесей. Результаты РФА застывших плавов подтвердили наличие в них только двух исходных веществ (фторида лития и хлорида марганца), что хорошо согласуется с результатами термодинамического анализа реакции обмена $2\text{LiF} + \text{MnCl}_2 = 2\text{LiCl} + \text{MnF}_2$.

Таблица 2. Результаты термического анализа смеси LiF–MnCl₂

Состав солевой смеси, мол. %		T солидуса, К	T ликвидуса, К	Метод измерения
LiF	MnCl ₂			
1	0	1122.0		ДСК
0.875	0.125	734.2	1050.2	ДТА
0.875	0.125	734.3	1053.5	ДСК
0.750	0.250	734.2	897.2	ДТА
0.625	0.375	734.2	801.2	ДТА
0.500	0.500	734.2	753.2	ДТА
0.440	0.560	733.0	801.8	ДСК
0.375	0.625	734.2	830.2	ДТА
0.250	0.750	731.2	839.2	ДТА
0.200	0.800	730.8	848.2	ДСК
0.125	0.875	734.2	878.2	ДТА
0	1	928.1		ДСК

Фазовая диаграмма системы LiF–MnCl₂ имеет вид простой двухкомпонентной системы с одной эвтектической точкой.

Эвтектика близка к составу 0.547LiF–0.453MnCl₂ и характеризуется температурой 734.2 К.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00606А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Посьпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник в 2 ч. М.: “Металлургия”. 1977.
2. Bale C.W. FactSage. Thermochemical Software and Databases. 2010–2016. <http://www.factsage.com>.
3. Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. 17. № 2. P. 44–205.
4. Rattanaphan S., Kanlahasuth Ph. Enhanced electrical conductivity by modifying LiCl–KCl mole fraction at high temperature // IJASEAT. 2016. 4. № 2. P. 201–206.
5. Lantelme F., Groult H. Molten salts chemistry from lab to applications. Elsevier. San Diego. 2013.
6. Василькова И.В., Ефимов А.И., Питиримов Б.З. Комплексообразование в системах MeCl–CrCl₃ (Me – щелочной металл) // ЖНХ. 1964. 9. № 4. С. 900–904.
7. Бергман А.Г., Бухалова Г.А. Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексообразованием // Изв. сектора физ.-хим. анализа. 1952. 21. С. 228–249.
8. Банашек Е.И., Бергман А.Г. Тройная адигональная взаимная система из фторидов и хлоридов натрия и бария. // Докл. Академии Наук СССР. 1947. 56. № 5. С. 485–486.
9. Бергман А.Г., Домбровская Н.С. Об обменном разложении в отсутствие растворителя // Журн. Росс. физ.-хим. общества. 1929. 61. С. 1451–1478.
10. Гаркушин И.К. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Екатеринбург: УрО РАН. 2006.
11. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Metallurgia. 1975.
12. Беляев И.Н., Ревина О.Я. Система MeF–MnF₂ (Me–Li, Na, K, Rb, Cs) // Журн. неорганической химии. 1966. 11. № 6. С. 1446–1450.
13. de Kozak M.A. Systems of CrF₃–MF (M = Li, Na and K) // C. R. Acad. Sc. Paris. Serie C. 1969. 268. P. 416–418.
14. Dessureault Y., Pelton A. D. Contribution to the quasichemical model of reciprocal molten salt solutions // J. Chim. Phys. 1991. 88. P. 1811–1830.

15. Pelton A.D., Sharma R.A. Thermodynamic evaluation of phase equilibria in MCl_3 – MF_3 – $MgCl_2$ – MgF_2 systems where $M = La, Nd, Ce$ // *Calphad*. 1996. **20**. № 2. P. 231–246.
16. Chartrand P., Pelton A.D. Thermodynamic Evaluation and Optimization of the $LiCl$ – $NaCl$ – KCl – $RbCl$ – $CsCl$ – $MgCl_2$ – $CaCl_2$ – $SrCl_2$ system using the modified quasichemical model // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2000. **39**. № 4. P. 405–420.
17. Kang Y.B., Pelton A.D. The shape of liquid miscibility gaps and short-range-order // *J. Chem. Thermodynamics*. 2013. **60**. P. 19–24.
18. Sandonnini C., Scarpa G. Binary systems of $MnCl_2$ with alkali chlorides // *Atti della Reale Accad. dei Lincei*. 1913. ser. 5. **22**. № II. P. 163–168.
19. Корзун И.В., Докутович В.Н., Степанова Е.В., Ткачев Н.К. Фазовая диаграмма бинарной системы $LiCl$ – $MnCl_2$ // *Расплавы*. 2018. № 6. С. 642–651.
20. Rycerz L. Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis of differential scanning calorimetry measurements // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. **113**. P. 231–238.
21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронный справочник в 6-ти томах. М.: Наука. 1978–2004.
<http://twf.mpei.ac.ru/TTHB/2/OIVT/IVTANThermo/Rus/index.htm>

AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE LiF – $MnCl_2$ PHASE DIAGRAM

V. N. Dokutovich¹, I. V. Korzun¹, N. K. Tkachev¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

Salt mixtures are widely used in various fields of science and technology. To develop new ionic media and to find optimal compositions for practical use, it is necessary to study their phase diagrams. Currently, there is a number of significant gaps in understanding and description of the fusion diagrams of reciprocal salt mixtures. The LiF – $MnCl_2$ salt mixture, which is one of the boundary binary systems in the $Li, Mn \parallel F, Cl$ reciprocal mixture, was chosen as the object of this study. The purpose of our study is to determine the solid-liquid phase equilibria in the LiF – $MnCl_2$ system by the DTA and DSC methods, including the analysis of exchange reaction and the presentation of the fusibility diagram. For differential thermal analysis (DTA), we had to construct a thermal analyzer, in which hermetic ampoules made of stainless steel are used as containers. The XRD analysis of the solidified melts confirmed the presence of only two starting materials (lithium fluoride and manganese chloride), which is in good agreement with the results of the thermodynamic analysis of the $2LiF + MnCl_2 = 2LiCl + MnF_2$ exchange reaction, which is shifted strongly to the left. The phase diagram of the LiF – $MnCl_2$ system has the form of a simple binary system with eutectic point. The composition of the eutectic mixture is $0.547LiF$ – $0.453MnCl_2$ and its melting point is equal to 734.2 K.

Keywords: phase diagram, reciprocal mixtures, DSC, DTA, lithium fluoride, manganese dichloride

REFERENCES

1. Posypayko V.I., Alekseyeva Ye.A. Diagrammy plavkosti solevykh sistem [Charts of fusibility of salt systems. Handbook in 2 parts]. М.: “Metallurgiya”. 1977. [In Russian].
2. Bale C.W. FactSage. Thermochemical Software and Databases. 2010–2016. <http://www.factsage.com>.
3. Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. **17**. № 2. P. 44–205.
4. Rattanaphan S., Kanlahasuth Ph. Enhanced electrical conductivity by modifying $LiCl$ – KCl mole fraction at high temperature // *IJASEAT*. 2016. **4**. № 2. P. 201–206.
5. Lantelme F., Groult H. Molten salts chemistry from lab to applications. Elsevier. San Diego. 2013.
6. Vasil'kova I.V., Yefimov A.I., Pitirimov B.Z. Kompleksoobrazovaniye v sistemakh $MeCl$ – $CrCl_3$ (Me – shchelochnoy metall) [Complexation in $MeCl$ – $CrCl_3$ systems (Me is an alkali metal)] // *ZHKNK*. 1964. **9**. № 4. P. 900–904. [In Russian].
7. Bergman A.G., Bukhalova G.A. Termodinamicheskie vzaimootnosheniya v trojnykh vzaimnykh sistemakh s kompleksoobrazovaniem [Thermodynamic interactions in ternary systems with complex formation] // *Izvestiya Sectora Phys.-Khim. analiza*. 1952. **21**. P. 228–249. [In Russian].

8. Banashek Ye. I., Bergman A.G. Trojnaya adiagonal'naya vzaimnaya sistema iz fluoridov i hloridov natriya i bariya [Triple adiagonal reciprocal system of fluorides and chlorides of sodium and barium] // Dokl. Akademii Nauk SSSR. 1947. **56**. № 5. P. 485–486. [In Russian].
9. Bergman A.G., Dombrovskaya N.S. Ob obmenom razlozhenii v otsutstvii rastvoritelya [About exchange decomposition in the absence of solvent] // Zhurn. Ross. fiz.-khim. Obshchestva. 1929. **61**. P. 1451–1478. [In Russian].
10. Garkushin I.K. Analiz, prognozirovaniye i eksperimental'noye issledovaniye ryadov sistem iz galogenidov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh elementov [Analysis, prognosis and experimental study of a number of systems of halide and halide-earth elements] // UB RAS: Yekaterinburg. 2006. [In Russian].
11. Prognoz dvoynykh diagramm sostoyaniya [Prognosis of binary phase diagrams] // Metallurgiya: Moscow. 1975. [In Russian].
12. Belyaev I.N., Revina O.Ya. Sistema $\text{MeF}-\text{MnF}_2$ (Me – Li, Na, K, Rb, Cs) [Systems of $\text{MeF}-\text{MnF}_2$ (Me = Li, Na, K, Rb, Cs)] // Zhurnal neorganicheskoy khimii. 1966. **11**. № 6. P. 1446–1450. [In Russian].
13. de Kozak M.A. Systems of CrF_3-MF (M = Li, Na and K) // C. R. Acad. Sc. Paris. Serie C. 1969. **268**. P. 416–418.
14. Dessureault Y., Pelton A.D. Contribution to the quasicheical model of reciprocal molten salt solutions // J. Chim. Phys. 1991. **88**. P. 1811–1830.
15. Pelton A.D., Sharma R.A. Thermodynamic evaluation of phase equilibria in $\text{MCl}_3-\text{MF}_3-\text{MgCl}_2-\text{MgF}_2$ systems where M = La, Nd, Ce // Calphad. 1996. **20**. № 2. P. 231–246.
16. Chartrand P., Pelton A.D. Thermodynamic Evaluation and Optimization of the $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{RbCl}-\text{CsCl}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2-\text{SrCl}_2$ system using the modified quasicheical model // Canadian Metallurgical Quarterly. 2000. **39**. № 4. P. 405–420.
17. Kang Y.B., Pelton A.D. The shape of liquid miscibility gaps and short-range-order // J. Chem. Thermodynamics. 2013. **60**. P. 19–24.
18. Sandonnini C., Scarpa G. Binary systems of MnCl_2 with alkali chlorides // Atti della Reale Accad. dei Lincei. 1913. ser. 5. **22**. № II. P. 163–168.
19. Korzun I.V., Dokutovich V.N., Stepanova E.V., Tkachev N. K. Fazovaya diagramma binarnoy sistemy $\text{LiCl}-\text{MnCl}_2$ [Phase diagram of the $\text{LiCl}-\text{MnCl}_2$ binary system] // Rasplavy. 2018. № 6. C. 642–651. [In Russian].
20. Rycerz L. Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis of differential scanning calorimetry measurements // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. **113**. P. 231–238.
21. Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv [Thermodynamic properties of individual substances] Electronic directory in 6 vol. M.: Nauka. 1978–2004. [In Russian].
<http://twf.mpei.ac.ru/TTHB/2/OIVT/IVTANThermo/Rus/index.htm>.