ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

Н. В. Хахлова

На правах рукописи

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕКУЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДИАГРАММ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель профессор, доктор химических наук
Н. С. Домбровская

Москва 1961

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

Н. В. Хахлова

На правах рукописи

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕКУЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДИАГРАММ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель — профессор, доктор химических наук
Н. С. Домбровская

Москва 1961

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии Наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва» за 10 дней.

Защита предполагается во II. полугодие сентября

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата . . 15. июня 1961 г.

Ученый секретарь ИОНХ

канд. хим. наук М. А. ГЛУШКОВА

Многие природные равновесия, а также промышленные химико-технологические процессы представляют собой реакции, происходящие в многокомпонентных системах. Многокомпонентными являются современные промышленные сплавы и стали, в которых число компонентов достигает 10—16, а также флюсы, стекла, солевые ванны, шлаки, природные солевые отложения, минералы и т. д.

Полное изучение этих сложных объектов сопряжено со значительными трудностями. Сингулярные звезды, введенные в науку академиком Н. С. Курнаковым, представляют собой геометрическое отображение химического взаимодействия между компонентами системы и позволяют оценивать тип и характер изучаемых химических реакций.

Метод Н. С. Курнакова получил дальнейшее развитие при исследовании многокомпонентных систем и позволил обосновать сингулярные звезды для пятерных, шестерных и семерных систем.

В данной работе был применен метод сингулярных звезд при разработке составов солевых ванн для термической и химико-термической обработки металлов.

Исследование выполнено в химической лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского и конструкторского института химического машиностроения (Ниихиммаш) в 1956—60 гг. Работа была проведена по заданию одного из отделов института с целью выбора солевой ванны-теплоносителя для агрегата горячего цинкования. Ванна должна быть устойчива в температурном интервале 400—600°.

Диссертация состоит из пяти частей: предисловия, введения, экспериментальной части, заключения и выводов.

Во введении рассмотрены:

раздел 1 (литературный обзор)—методы изображения многокомпонентных систем, методы разбиения, тройные взаимные системы и направление реакций обмена, четверные, пятерные и семерная взаимные системы;

раздел 2 посвящен вопросу о солевых ваннах.

В экспериментальной части работы приведены результаты исследования тройной системы Na_2SO_4—K_2SO_4—$ZnSO_4$; четверной взаимной системы Na,K,Ba||Cl,SO_4; пятерной взаимной системы Li, Na; Rb||Cl, NO_3, SO_4.

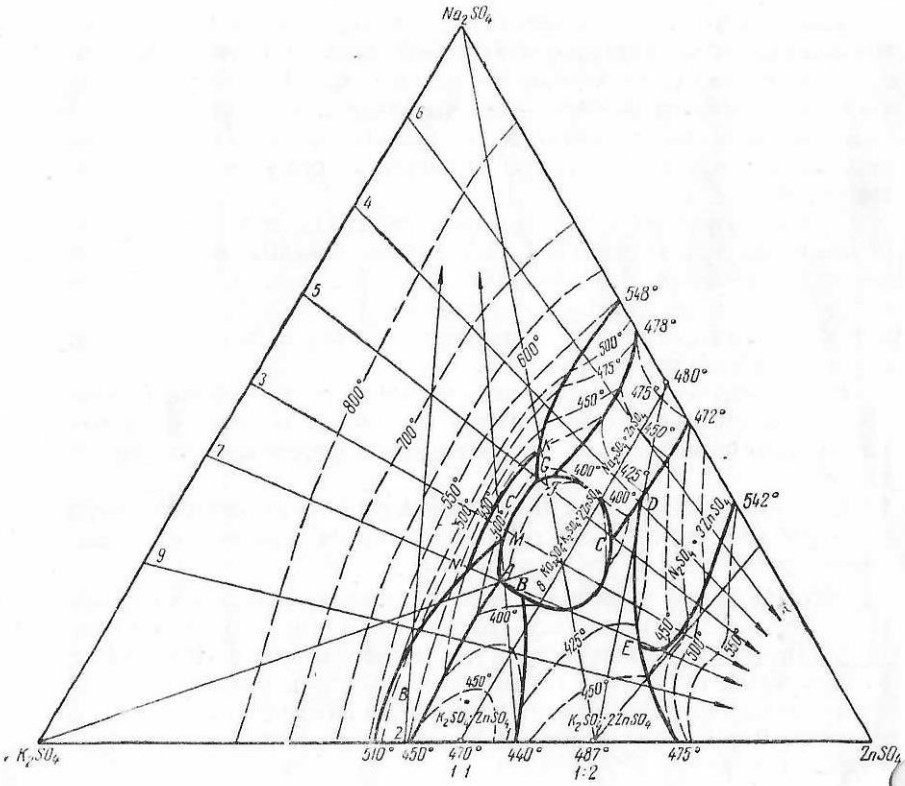

Рис. 1. Тройная система Na_2SO_4—K_2SO_4—$ZnSO_4$.

При экспериментальном исследовании этих систем рассмотрены секущие элементы и стабильные ячейки по мере увеличения числа компонентов в системах.

В работе помещены 31 таблица и 68 рисунков, из них 27 таблиц и 58 рисунков относятся к экспериментальной части. Литературный указатель содержит 104 работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве методов исследования были применены: визуально-политермический метод, термография, рентгеноструктурный, кристаллооптический анализ и метод микроструктуры.

Тройная система Na_2SO_4—K_2SO_4—$ZnSO_4$

Исследование системы было предпринято с целью определения эвтектик, пригодных для использования в качестве ванны-теплоносителя в агрегате горячего цинкования.

В результате исследования тройной системы Na_2SO_4—K_2SO_4—$ZnSO_4$ установлено (рис.1), что поверхность ликвидуса ее состоит из 10 полей:

1) твердых растворов сульфатов натрия и калия; 2) твердых растворов $ZnSO_4$ на основе β-Na_2SO_4; 3) соединения $Na_2SO_4 \cdot ZnSO_4$; 4) соединения $Na_2SO_4 \cdot 3ZnSO_4$; 5) $ZnSO_4$; 6) соединения $K_2SO_4 \cdot 2ZnSO_4$; 7) соединения $K_2SO_4 \cdot ZnSO_4$; 8) фазы B; 9) фазы C; 10) тройного соединения $Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2ZnSO_4$.

При триангуляции по Н. С. Курнакову треугольник состава тройной системы Na_2SO_4—K_2SO_4—$ZnSO_4$ разделяется секущими линиями на вторичные треугольники. Проведенная триангуляция указывает на существование 7 фазовых треугольников. В системе имеется 10 тройных точек, из которых 4 являются эвтектическими, а 6 — переходными. Эвтектическая точка с минимальной температурой плавления (384°) и была предложена в качестве солевой ванны-теплоносителя агрегата горячего цинкования. Смесь эта имеет следующий состав:

$ZnSO_4$=40,7 мол.%	$ZnSO_4$=41,2 вес.%
K_2SO_4=30,2 »	K_2SO_4=33,0 »
Na_2SO_4=29,1 »	Na_2SO_4=25,8 »

В заключение описания тройной системы Na_2SO_4—K_2SO_4—$ZnSO_4$ необходимо отметить наличие в ней тройного соединения $Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2ZnSO_4$. Поле этого соединения имеет максимум при 420°C.

Были определены показатели преломления этого соединения, которые оказались отличными от показателей преломления компонентов. Рентгенографически также подтверждено существование нового химического соединения.

Коррозионные исследования ряда сталей в сульфатных расплавах, проведенные в Ниихиммаше, показали, что скорость коррозии в них ниже, чем скорость коррозии в хлористых ваннах.

В тройной системе Na_2SO_4—K_2SO_4—$ZnSO_4$ в полюсе тройного соединения расположен центр плоской сингулярной звезды с линейными секущими.

Четверная взаимная система Na,K,Ba||Cl,SO_4

При изучении четверной взаимной системы Na,K,Ba||Cl,SO_4 исследована тройная система Na_2SO_4—K_2SO_4—$BaSO_4$, представляющая собой нижнее основание призмы; стабильное сечение Na_2Cl_2 — K_2Cl_2 — $BaSO_4$; неравновесный треугольник Na_2SO_4—K_2SO_4—$BaCl_2$ и «книжное» сечение (70% Na_2Cl_2+ +30% K_2Cl_2)+(70% Na_2SO_4+30% K_2SO_4)—$BaCl_2$—$BaSO_4$.

Тройная система Na_2SO_4—K_2SO_4—$BaSO_4$. Поверхность ликвидуса системы Na_2SO_4—K_2SO_4—$BaSO_4$ состоит из трех полей: твердых растворов сульфатов натрия и калия, фазы Y и $BaSO_4$. В этой системе сплав с минимальной температурой (830°) расположен не внутри треугольника, а на его стороне Na_2SO_4—K_2SO_4. Этот случай имеет место потому, что в системе образуются ограниченные твердые растворы в двух двойных системах, и, кроме того, температура плавления $BaSO_4$ значительно выше температуры плавления двух других компонентов. Весьма интересно, что в поле твердых растворов сульфатов имеется линия максимумов.

Стабильный треугольник Na_2Cl_2—K_2Cl_2—$BaSO_4$. Поверхность ликвидуса стабильного треугольника Na_2Cl_2—K_2Cl_2— —$BaSO_4$ состоит из двух полей: непрерывных твердых растворов хлоридов натрия и калия и поля кристаллизации $BaSO_4$. Линия совместной кристаллизации непрерывных твердых растворов и сульфата бария проходит через минимум при 625°С, который отвечает составу: 8,6% $BaSO_4$; 45,7% Na_2Cl_2 и 45,7% K_2Cl_2. Твердые растворы хлоридов натрия и калия распадаются на ограниченные твердые растворы при охлаждении сплавов ниже 500°С.

Неравновесный треугольник Na_2SO_4—K_2SO_4—$BaCl_2$. Проекция поверхности ликвидуса неравновесного треугольника Na_2SO_4—K_2SO_4—$BaCl_2$ состоит из трех полей: непрерывных твердых растворов сульфатов натрия и калия, $BaSO_4$ и $BaCl_2$. Следует отметить, что поле продукта обмена $BaSO_4$ занимает около 75% площади треугольника. Минимальная точка в сечении Na_2SO_4—K_2SO_4—$BaCl_2$ имеет состав: 63,5% Na_2SO_4; 27,5% K_2SO_4; 9,0% $BaCl_2$ и температуру 744°. В сечении отсутствуют тройные точки. Реакции обмена, происходящие в четверной взаимной системе из шести солей Na, K, Ba||Cl, SO_4, могут быть описаны уравнениями:

$$Na_2SO_4+BaCl_2 \rightleftarrows Na_2Cl_2+BaSO_4$$

$$K_2SO_4+BaCl_2 \rightleftarrows K_2Cl_2+BaSO_4$$

В левую часть уравнений входят соли, расположенные в вершинах неравновесного треугольника, а в правую—продукты реакций — компоненты стабильного. Стабильный и неравновесный треугольники пересекаются по «конверсионной» прямой, расположенной в поле $BaSO_4$.

«Книжное» сечение (70% Na_2Cl_2+30% K_2Cl_2)—(70% Na_2SO_4+30% K_2SO_4)—$BaSO_4$—$BaCl_2$. Рассматриваемое «книжное» сечение (прямоугольник) проходит внутри призмы, причем одна сторона его является ребром призмы $BaCl_2$—$BaSO_4$, а противоположная проходит через тройную взаимную систему Na, K||Cl, SO_4 и соединяет точки, отвечающие сплавам: 70% Na_2Cl_2+30% K_2Cl_2 и 70% Na_2SO_4+30% K_2SO_4.

Поверхность ликвидуса сечения состоит из шести полей: $BaSO_4$; $BaCl_2$; непрерывных твердых растворов хлоридов натрия и калия; фазы *I* *; непрерывных твердых растворов сульфатов натрия и калия и фазы Y. Поле $BaSO_4$ занимает 89% площади квадрата. Поле фазы *I* расположено узкой полосой вдоль стороны сечения (70% Na_2Cl_2+30% K_2Cl_2)—(70% Na_2SO_4+30% K_2SO_4), выступая в глубь квадрата в верхней своей части лишь на 2%, а в нижней — на 7%.

Призма Na, K, Ba||Cl, SO_4. На основании выполненных внутренних сечений через призму выявлено 9 объемов кристаллизации (рис. 2). Области призмы, прилегающие к верхнему ее основанию (тройной системе Na,K,Ba||Cl) изображены пунк-

---

* Фаза *I* найдена Е. К. Акоповым и А. Г. Бергманом в тройной взаимной системе Na, K|| Cl, SO_4.

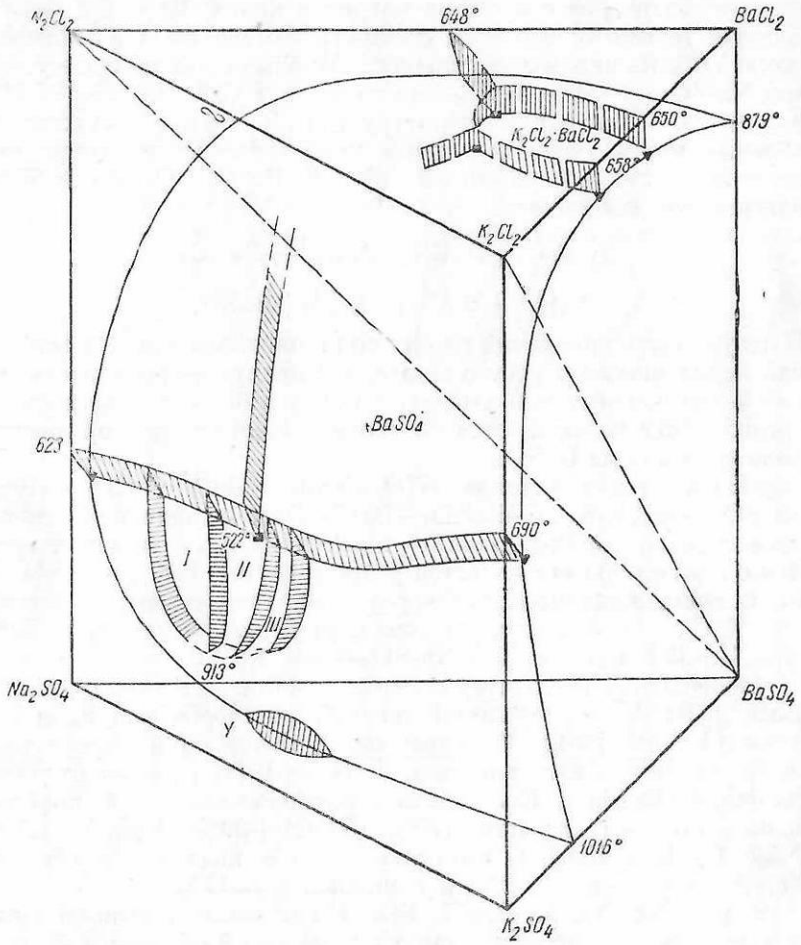

Рис. 2. Объмы кристализации четверной взаимной системы Na, K, Ba ‖ Cl, SO_4.

тиром, так как их исследование не было запланировано ввиду того, что хлоридные ванны из-за своей коррозионной активности менее эффективны, чем хлорид-сульфатные и сульфатные.

Наибольший объем кристаллизации обнаружен для фазы $BaSO_4$; вторым по величине является объем кристаллизации непрерывных твердых растворов хлоридов, прилегающий к ребру Na_2Cl_2—K_2Cl_2. Кристаллизации непрерывных твердых растворов сульфатов натрия и калия отвечает третий объем, который по ребрам основания призмы распространяется от стороны Na_2SO_4—K_2SO_4 на 20—30% в глубь призмы, в средней части — на 10%, а около границы с полем непрерывных твердых растворов хлоридов натрия и калия—лишь на 3—5%. В объеме непрерывных твердых растворов сульфатов натрия и калия наблюдается появление трех дополнительных объемов, отвечающих твердым фазам *I*, *II* и *III*, найденных Е. К. Акоповым и А. Г. Бергманом в тройной взаимной системе Na, K||Cl, SO_4. К верхнему основанию призмы прилегают объемы кристаллизации $BaCl_2$ и двойного соединения $K_2Cl_2 \cdot BaCl_2$. Наконец, фаза Y занимает очень небольшой объем между объемами $BaSO_4$ и твердых растворов сульфатов натрия и калия, вдаваясь в глубь призмы лишь на 5%.

В каждой стабильной ячейке сингулярной звезды должна быть своя эвтектическая точка. Для определения температур плавления эвтектик записаны термограммы ряда сплавов на регистрирующем пирометре Н. С. Курнакова.

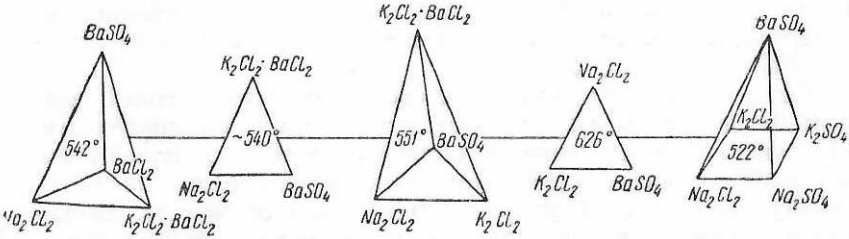

Рис. 3. Схема сингулярной звезды четверной взаимной системы Na, K, Ba || Cl, SO_4.

Схема сингулярной (равновесной) звезды, т. е. секущие элементы и стабильные ячейки, приведена на рис. 3. Как видно, самая низкотемпературная область в четверной взаимной си-

стеме Na, K, Ba||Cl, SO_4 расположена в пирамиде Na_2Cl_2—K_2Cl_2—Na_2SO_4—K_2SO_4—$BaSO_4$. Эвтектическая смесь этой системы может быть использована в качестве нейтральной ванны в процессе сульфидирования. Эта ванна содержит несколько меньше хлоридов, чем применяемая до сих пор ванна состава: 45% KCl и 55% Na_2SO_4, и вызывает меньшее разъедание поверхности.

Метод предварительного выявления сингулярных звезд многокомпонентных систем, соединенный с термографией, позволяет без полного исследования диаграммы состава системы быстро определить, можно ли использовать ту или иную часть системы в качестве солевой ванны с определенным рабочим интервалом температур и позволяет правильно выбрать для детального исследования диаграммы соответствующую стабильную ячейку.

Пятерная взаимная система Li, Na, Rb||Cl, NO_3, SO_4

На примере изучения четверной взаимной системы из шести солей Na, K, Ba||Cl, SO_4 было показано, что исследование многокомпонентных систем значительно облегчается предварительным выявлением сингулярной и неравновесной звезд системы. Метод сингулярных звезд, развитый в трудах Н. С. Курнакова, В. П. Радищева, А. Г. Бергмана и др., открывает широкие возможности исследования взаимных систем, в которых число компонентов выше четырех. Так, этот метод был применен Н. С. Домбровской с сотрудниками при исследовании как пятерных взаимных систем из девяти солей, так и более сложных систем.

Одна из пятерных взаимных систем из девяти солей изучена диссертантом. Выбор солей этой системы обусловлен тем, что данная система является частной системой, входящей в более сложные шести- и семикомпонентные взаимные системы. Экспериментальное изучение систем такой сложности проводится впервые и представляет большой теоретический интерес. Избранные соли оказались подходящими, ввиду невысоких температур плавления и сравнительной термической стойкости, что облегчало проведение эксперимента.

Как известно, диаграммой состава пятерной взаимной системы из девяти солей может служить четырехмерный девятивершинный политоп, вершины которого изображают чистые соли, 18 ребер представляют двойные системы, 6 треугольни-

ков— тройные системы, 9 квадратных граней — тройные взаимные системы, 6 призм — четверные взаимные системы из 6 солей.

Как видно уже из этого перечня, полное исследование такой системы может оказаться под силу лишь коллективу исследователей. Однако, поскольку в природе и промышленности мы часто имеем дело именно с такими системами, интересно иметь хотя бы общее представление о процессах, происходящих в сложных взаимных системах.

Работы по геометрическому разбиению пятерных взаимных систем были опубликованы в 30-х годах В. П. Радищевым. Однако способы, предложенные Радищевым, достаточно трудо-

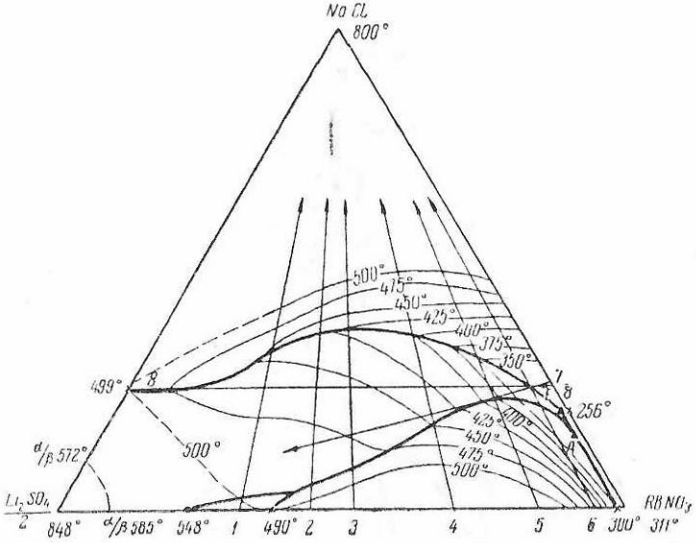

Рис. 4. Поверхность ликвидуса «базисного» треугольника $\frac{Li_2SO_4}{2} - NaCl - RbNO_3$.

емки. В результате работ, проведенных по многокомпонентным системам в Ниихиммаше, Н. С. Домбровской и Е. А. Алексеевой был предложен метод нахождения секущих элементов и

стабильных ячеек по таблицам индексов вершин. Индекс вершины определяется числом стабильных диагоналей, опирающихся на данную вершину.

Пользуясь геометрическими методами и таблицами индексов, выявлены сингулярная и неравновесные звезды пятерной взаимной системы из 9 солей Li, Na, Rb||Cl, NO_3, SO_4. Экспериментально исследованы «базисные» треугольники обоих звезд и выведены реакции обмена, происходящие в системе.

При изучении поверхности ликвидуса «базисного» треугольника равновесной звезды (рис. 4) установлено, что в эвтектической точке треугольника кристаллизуются исходные компоненты системы, но в треугольнике имеется также значительное поле (~ 17% площади треугольника) продукта обмена $Li_2SO_4 \cdot Rb_2SO_4$.

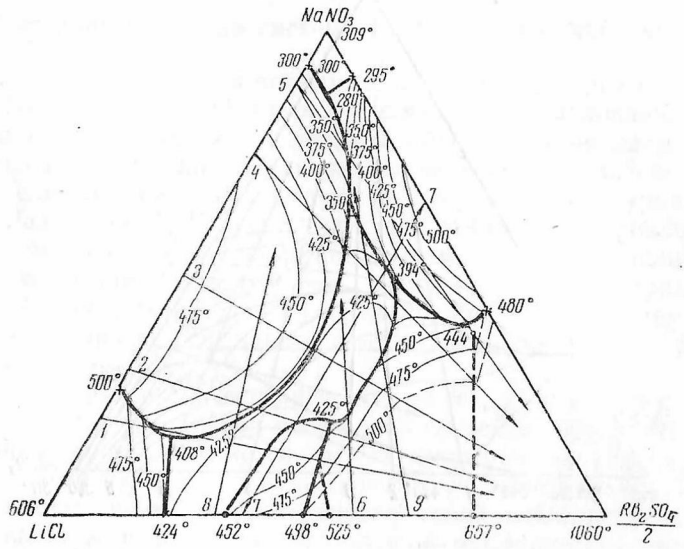

Рис. 5. Поверхность ликвидуса неравновесного треугольника

$$LiCl - NaNO_3 - \frac{Rb_2SO_4}{2}.$$

Поверхность ликвидуса неравновесного треугольника пятерной взаимной системы Li, Na, Rb||Cl, NO_3, SO_4 (рис. 5) состоит в исследованной области из семи полей: LiCl, NaCl,

$NaNO_3$, Na_2SO_4, Li_2SO_4, $RbCl \cdot 2Li_2SO_4$ и Rb_2SO_4. Возможно наличие добавочных полей кристаллизации RbCl и $Li_2SO_4 \cdot Rb_2SO_4$ в части диаграммы, прилегающей к «рубидиевому» углу, но экспериментальное исследование в этой части диаграммы невозможно, ввиду разложения нитратов.

Выполненные исследования позволяют отнести взаимную систему из девяти солей к классу необратимо-взаимных систем с некоторой степенью обратимости. Для взаимно-обратных типов «А» $\rightleftarrows$ «В» В. П. Радищевым было показано, что стабиль-

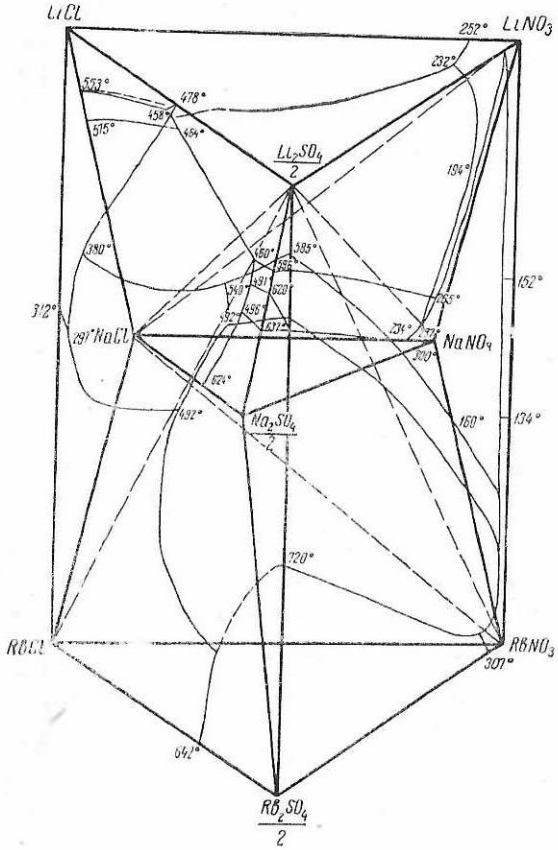

Рис. 6. Проекция диаграммы состава системы Li, Na, Rb ‖ Cl, NO_3,SO_4.

ный и неравновесный треугольники лежат в разных гиперплоскостях и пересекаются в одной точке. Для доказательства идентичности центральных точек нами записаны термограммы и исследована микроструктура сплавов, соответствующих точкам пересечения. Сплавы приготовлены как из солей стабильного, так и неравновесного треугольников. В обоих случаях термограммы и микроструктуры идентичны.

На основании имеющихся литературных данных и наших исследований сделана попытка построить проекцию диаграммы состава системы Li, Na, Rb||Cl, NO_3, SO_4 и проследить изменение некоторых объемов внутри системы (рис. 6).

Из рассмотрения проекции видно, что соединение $Li_2SO_4 \cdot Rb_2SO_4$ занимает, вероятно, большой объем внутри политопа. Поэтому его следовало бы учесть при триангуляции, однако теория разбиения таких систем еще не разработана; это вопросы будущих исследований, мы же ограничились разбиением политопа без учета соединений.

Выводы

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. На примере экспериментально изученного ряда систем рассмотрены секущие элементы и сингулярные звезды в тройной, четверной и пятерной взаимных системах.

2. Исследована тройная система Na_2SO_4—K_2SO_4—$ZnSO_4$ с применением комплекса методов исследования: визуально-политермического, термографического, рентгенографического, микроструктуры и определения показателей преломления. Установлено, что поверхность ликвидуса системы состоит из 10 полей кристаллизации, в системе имеется 6 переходных и 4 эвтектические точки. Установлено тройное соединение в соотношении компонентов 1 : 1 : 2, т. е. $Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2ZnSO_4$.

3. В тройной системе Na_2SO_4—K_2SO_4—$ZnSO_4$ имеется 7 секущих линий и плоская сингулярная звезда с центром в полюсе тройного соединения.

4. Эвтектическая смесь состава (в мол. %) 40,7% $ZnSO_4$; 30,2% K_2SO_4 и 29,1% Na_2SO_4 предложена в качестве сульфатной ванны-теплоносителя * с низкой коррозионной активностью

* На состав ванны получено авторское свидетельство № 109079 от 17 октября 1957 года.

для агрегата горячего цинкования, конструкция которого разработана во Всесоюзном научно-исследовательском и конструкторском институте химического машиностроения.

5. При изучении четверной взаимной системы Na, K, Ba||Cl, SO_4 экспериментально исследованы: тройная система Na, K, Ba||SO_4, стабильный треугольник Na_2Cl_2—K_2Cl_2—$BaSO_4$, неравновесный треугольник Na_2SO_4—K_2SO_4—$BaCl_2$ и «книжное» сечение (70% Na_2Cl_2+30% K_2Cl_2)—(70% Na_2SO_4+30% K_2SO_4)—$BaCl_2$—$BaSO_4$. Установлена пространственная сингулярная звезда, состоящая из двух секущих треугольников, двух тетраэдров и одной пирамиды.

6. В результате исследования четверной взаимной системы из 6 солей Na, K, Ba||Cl, SO_4 установлено девять объемов кристаллизации, наибольшим из которых является объем кристаллизации $BaSO_4$. Система отнесена к классу необратимо-взаимных систем.

7. В результате проведенного разбиения диаграммы состава системы Na, K, Ba||Cl, SO_4 выведены реакции обмена, происходящие в системе.

На основании проведенного разбиения и термографического исследования некоторых сплавов, составы которых расположены на секущих элементах и в стабильных ячейках сингулярной звезды системы Na, K, Ba||Cl, SO_4, показана возможность предварительного определения пригодности той или иной части системы для использования в качестве солевых ванн с определенным интервалом температур.

8. Определена сингулярная и неравновесная звезды пятерной взаимной системы из 9 солей Li, Na, Rb||Cl, NO_3, SO_4; установлено, что данная система принадлежит к взаимно-обратному типу «A» $\rightleftarrows$ «B», причем сингулярное разбиение соответствует типу «A», а неравновесное — типу «B».

9. Экспериментально исследована поверхность ликвидуса «базисного» треугольника $\frac{Li_2SO_4}{2}$—NaCl—$RbNO_3$ сингулярной (равновесной) звезды пятерной взаимной системы из 9 солей Li, Na, Rb||Cl, NO_3, SO_4, что позволило отнести рассматриваемую систему к классу необратимо-взаимных систем с некоторой степенью обратимости.

10. Исследован неравновесный треугольник LiCl—$NaNO_3$—$\frac{Rb_2SO_4}{2}$, поверхность ликвидуса которого состоит из 7 по-

лей кристаллизации: $LiCl$, $NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4, Li_2SO_4, $RbCl \cdot 2Li_2SO_4$ и Rb_2SO_4. Кроме того, возможно наличие добавочных полей кристаллизации $RbCl$ и $Li_2SO_4 \cdot Rb_2SO_4$.

11. Показана идентичность сплавов, соответствующих центральным точкам «базисного» и неравновесного треугольников методами микроструктуры, термографии и кристалло-оптическим.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Н. В. Хахлова, Н. С. Домбровская. Плавкость в тройной системе из сульфатов натрия, калия и цинка. Журнал неорг. химии, АН СССР, 4, 4, 920 (1959).

2. Н. В. Хахлова, Н. С. Домбровская. Тройная система Na_2Cl_2—K_2Cl_2—$BaSO_4$. Журнал неогр. химии. АН СССР, 5, 4, 920 (1960).

3. Н. С. Домбровская, Е. А. Алексеева, Н. В. Хахлова, В. И. Посыпайко. Базисный тетраэдр $\frac{Li_2SO_4}{2}$—NaCl—$RbNO_3$—TlBr семерной взаимной системы Li, Na, Rb, Tl ‖ Br, Cl, NO_3, SO_4. «Доклады АН СССР», АН СССР, 130, 5, 1027 (1960).

4. Н. В. Хахлова, Н. С. Домбровская. Сингулярная звезда пятерной взаимной системы из девяти солей Li, Na, Rb ‖ Cl, NO_3, SO_4. Журнал неорг. химии, АН СССР, 5, 11, 2621 (1960).

5. Н. В. Хахлова, Н. С. Домбровская. Реакции обмена в пятерной взаимной системе Li, Na, Rb ‖ Cl, NO_3 SO_4. Журнал неорг. химии, АН СССР, 6, 4, 957 (1961).