

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.123.6 + 549.76

**АНАЛИЗ ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{Hal}^-$, SO_4^{2-}
($\text{Hal}^- - \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^-) И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{I}^-$, SO_4^{2-}**

© 2022 г. М. А. Сухаренко^{a,*}, И. К. Гаркушин^a, К. И. Керимова^a^aСамарский государственный технический университет, 443100 Самара, Россия*e-mail: sukhareno_maria@mail.ru

Поступила в редакцию 17.08.2021 г.

После доработки 25.09.2021 г.

Принята к публикации 25.09.2021 г.

Проанализирован ряд трехкомпонентных взаимных систем Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{I}^-$, SO_4^{2-} , осуществлен прогноз топологии ликвидуса для неисследованных систем данного ряда. Проведено разбиение на симплексы конверсионным методом, описано химическое взаимодействие и построено древо фаз трехкомпонентной взаимной системы Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{I}^-$, SO_4^{2-} . Экспериментальное исследование системы проведено методом дифференциального термического анализа. Выявлены температуры плавления и составы точек невариантных равновесий в стабильных элементах системы.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые диаграммы, сульфат бария, эвтектика

DOI: 10.31857/S004445372202025X

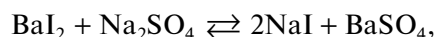
Физико-химический анализ многокомпонентных солевых систем различной мерности является актуальной задачей современного материаловедения, поскольку разработка новых составов и изучение их свойств невозможны без детального исследования фазовых диаграмм [1–11]. Фазовые равновесия в системах, содержащих сульфаты и галогениды щелочных металлов и, в частности, бария, остаются недостаточно хорошо изученными [12, 13]. В качестве объекта исследования в настоящей работе выбран ряд трехкомпонентных взаимных систем Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{Hal}^-$, SO_4^{2-} ($\text{Hal}^- - \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^-)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На рис. 1 представлен ряд трехкомпонентных взаимных систем Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{Hal}^-$, SO_4^{2-} ($\text{Hal}^- - \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^-). Две системы данного ряда – Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} [11] и Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{Br}^-$, SO_4^{2-} являются исследованными [14]. На рис. 1 прогнозируемые линии моновариантных равновесий нанесены пунктиром. Система Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{F}^-$, SO_4^{2-} имеет слишком высокую температуру ликвидуса. Поэтому, в качестве объекта для дальнейшего теоретического и экспериментального исследования,

выбираем неизученную трехкомпонентную систему Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{I}^-$, SO_4^{2-} .

Разбиения на симплексы трехкомпонентной взаимной системы Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{I}^-$, SO_4^{2-} проведем конверсионным методом [15]. В трехкомпонентной взаимной системе в точке полной конверсии К протекает реакция обмена:



$$\Delta_r H_{298}^\circ = -42.32 \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -46.56 \text{ кДж/моль}.$$

Из термодинамических характеристик видно, равновесие смещено в сторону пары солей $\text{NaI}-\text{BaSO}_4$. Таким образом, древо фаз трехкомпонентной взаимной системы состоит из двух стабильных треугольников: $\text{NaI}-\text{BaI}_2-\text{BaSO}_4$ и $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{BaSO}_4$, соединенных стабильной секущей $\text{NaI}-\text{BaSO}_4$.

На основании полученного древа фаз стало возможно осуществить прогнозирование числа и состава кристаллизующихся фаз в каждом симплексе системы. В стабильном треугольнике $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{BaSO}_4$ будут кристаллизоваться три твердые фазы: NaI , BaSO_4 , граничный твердый раствор (ОТР) на основе сульфата натрия (фаза

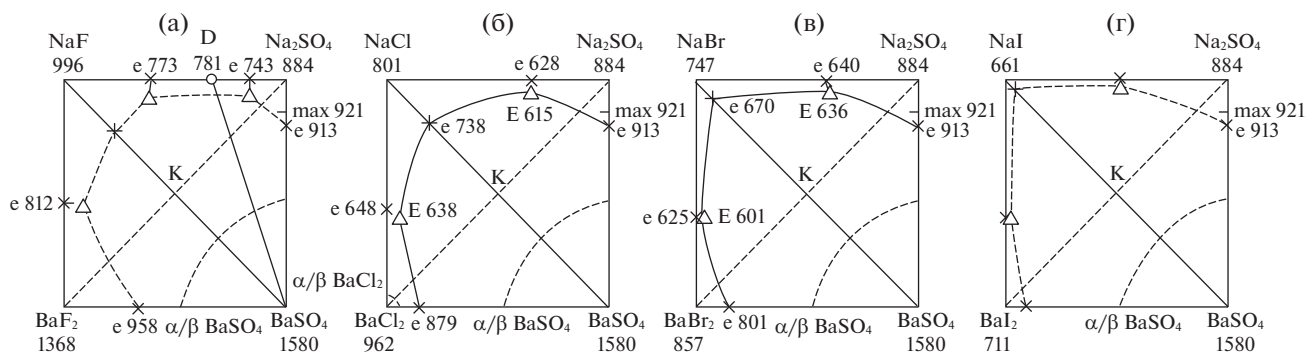


Рис. 1. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{Hal}^-$, SO_4^{2-} ($\text{Hal}^- = \text{F}^-$ (а), Cl^- (б), Br^- (в), I^- (г)).

γ); в стабильном треугольнике $\text{NaI}-\text{BaI}_2-\text{BaSO}_4$ также кристаллизуются три фазы: NaI , BaI_2 , BaSO_4 .

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта экспериментального исследования в настоящей работе выбрана трехкомпонентная взаимная система Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{I}^-$, SO_4^{2-} . Она включает в свой состав четыре индивидуальных вещества, термические и термодинамические свойства которых приведены в табл. 1 [16, 17].

Элементами ограничения трехкомпонентной взаимной системы Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{I}^-$, SO_4^{2-} являются четыре двухкомпонентные системы: две системы с общим катионом – $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{BaI}_2-\text{BaSO}_4$ и две системы с общим анионом $\text{NaI}-\text{BaI}_2$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{BaSO}_4$. Из них исследованными являются только две двухкомпонентные системы – $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{BaSO}_4$ и $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{SO}_4$. Система $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{BaSO}_4$ эвтектического типа, температура эвтектики 913°C , состав 80 мол. % Na_2SO_4 + 20 мол. % BaSO_4 ; со стороны сульфата натрия образуется ограниченный твердый раствор (ОТР) на основе α - Na_2SO_4 с максимумом температуры кристаллизации при 917°C и 83 мол. % Na_2SO_4 . Твердые фазы в эвтектике – α - BaSO_4 и γ (ОТР α - Na_2SO_4) [18]. Система $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ – эвтектического типа с координатами: 598°C и 82.7 мол. % Na_2SO_4 + 17.3 мол. % NaI , которые приведены в работе [19] по данным [20].

Экспериментальные исследования фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{I}^-$, SO_4^{2-} и элементах ее ограничения проводили с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) с использованием установки, включающей печь нагрева шахтного типа, комбинированную платина-платинородиевую термопару ПП-1 и аналоговый цифровой преобразователь [21]. Для регистрации выходных данных использовали IBM совместимая ПЭВМ с программным обеспечением DSK Tool 2.0.

Термоаналитические исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях (изделие № 108-3 по ГОСТ 13498-68). Холодные спай термопар термостатировали при 0°C в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15 К/мин. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный оксид алюминия марки “ч.д.а.”. Точность измерения температур составляла $\pm 2.5^\circ\text{C}$; точность взвешивания составов на аналитических весах VIBRANT ± 0.0001 г. Масса исходных смесей составляла 0.3 г. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалентов, температуры – в градусах Цельсия.

В работе использовались реактивы следующих марок: NaI “ч.д.а.” (ГОСТ 8422-76, содержание основного вещества 99.5%), BaI_2 “х.ч.” (ТУ 6-09-1481-85, содержание основного вещества 99.9%), Na_2SO_4 “ч.д.а.” (ТУ 6-09-04-80-82 содержание ос-

Таблица 1. Термические и термодинамические свойства индивидуальных веществ

Вещество	M (г/моль)	$T_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$	Полиморфный переход, $^\circ\text{C}$	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	Литература
NaI	149.890	661		288.06	284.84	[13]
Na_2SO_4	142.042	884	714	1389.50	1271.73	[13]
BaI_2	139.136	711		604.15	600.18	[14]
BaSO_4	233.430	1580	1150	1459.85	1348.78	[14]

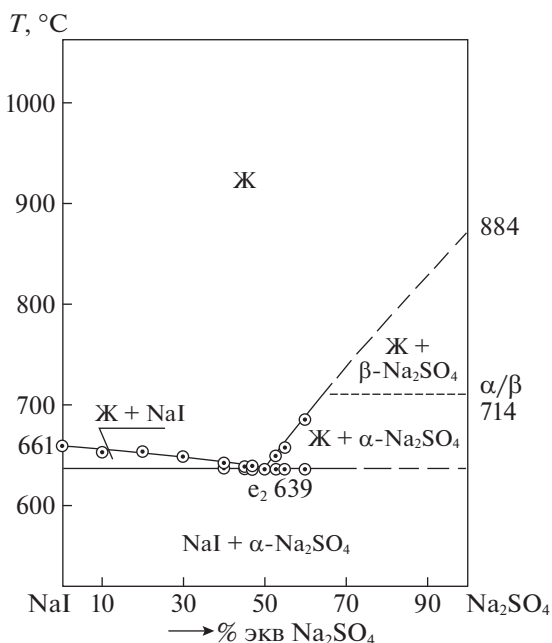
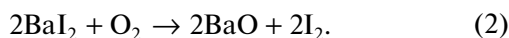


Рис. 2. Фрагмент T - x -диаграммы системы $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{SO}_4$.

новного вещества 99.5 мас. %), BaSO_4 “ч.д.а.” (ГОСТ 4463-76 содержания основного вещества 99.5%). Температуры плавления исходных солей, определенные методом ДТА (при точности измерения $\pm 2.5^\circ\text{C}$) равны: $\text{NaI} - 661^\circ\text{C}$, $\text{BaI}_2 - 740^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 884^\circ\text{C}$, влияние имеющихся примесей на температуры плавления исходных солей незначительны. Поэтому принимаем данные литературы [16, 17] для всех четырех индивидуальных веществ. Исходные реактивы были предварительно высушены, и после охлаждения в сухом боксе, помещены в бюксы. Бюксы хранились в эксикаторах с осушителем – силикагелем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования в трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{I}^-$, SO_4^{2-} и элементах ее ограничения осложнены тем, что расплав йодида бария в условиях эксперимента получить невозможно, поскольку на воздухе при нагревании выше 170°C он разлагается по реакции:



Для уточнения координат двойной эвтектики в работе экспериментально исследована двухкомпонентная система – $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ (рис. 2) методом ДТА. Выявили температуру плавления двойного эвтектического сплава e_2 639°C и его состав – 50 экв. % NaI + 50 экв. % Na_2SO_4 . Термоаналитическая кривая эвтектического состава приведена на рис. 3.

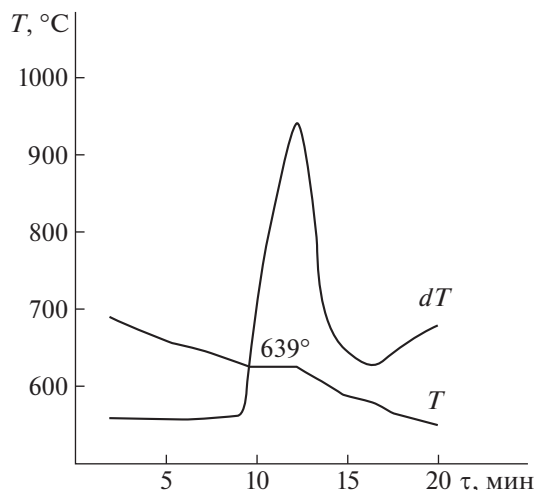


Рис. 3. Термоаналитическая кривая эвтектического сплава e_2 .

Экспериментально исследована квазибинарная система $\text{NaI}-\text{BaSO}_4$ (рис. 4). Выявлены характеристики эвтектического сплава e_3 – температура плавления 652°C , состав 5% экв. BaSO_4 и 95% экв. NaI . Термоаналитическая кривая данного состава показана на рис. 5.

Проекция фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{I}^-$, SO_4^{2-} на квадрат составов приведена на рис. 6. Для экспериментального изучения стабильного треуголь-

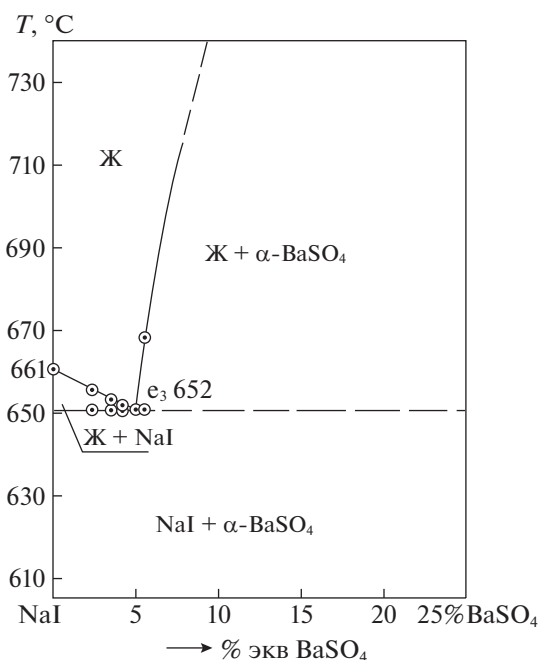


Рис. 4. Фрагмент T - x -диаграммы квазидвойной системы $\text{NaI}-\text{BaSO}_4$.

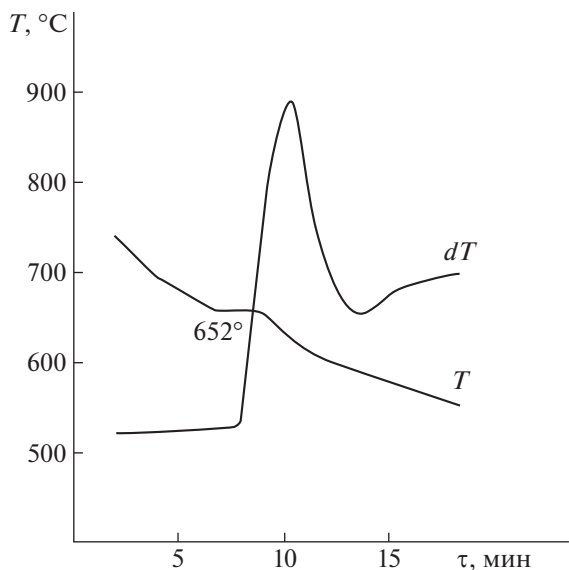


Рис. 5. Термоаналитическая кривая эвтектического сплава e_3 .

ника $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{BaSO}_4$ в поле кристаллизации сульфата бария был выбран политермический разрез e_5A (e_5 [95%NaI + 5%BaSO₄], A [45%NaI + 5%BaSO₄ + 50% Ba₂SO₄]). T - x -диаграмма разреза приведена на рис. 7. Определена температура плавления тройного эвтектического сплава E_1 625°C и соотношение компонентов NaI и Na₂SO₄. Исследованием политермического разреза $\text{BaSO}_4 \rightarrow \bar{E}_1 \rightarrow E_1$ выявлен состав тройной эвтектики: 50% экв. NaI + 47% экв. Na₂SO₄ + 3% экв. BaSO₄. Термоаналитическая кривая тройного эвтектического сплава приведена на рис. 8.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ряду трехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{Hal}^-, \text{SO}_4^{2-}$ (Hal – F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) (рис. 1): у двух изученных систем данного ряда – $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}$ – схожее строение. Стабильная диагональ разбивает квадрат составов на два стабильных треугольника, в каждом из которых образуется тройная эвтектика. Первая система ряда $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{F}^-, \text{SO}_4^{2-}$ не изучена, но, очевидно, отличается по своему строению. На двойной стороне квадрата составов $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ имеется соединение конгруэнтного плавления Na_3FSO_4 , стабильная секущая $\text{BaSO}_4-\text{Na}_3\text{FSO}_4$ участвует в разбиении системы на симплексы. Древо фаз системы состоит из трех стабильных треугольников $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{BaSO}_4$, $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{FSO}_4-\text{BaSO}_4$ и $\text{Na}_3\text{FSO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{BaSO}_4$, разделенных стабильными секущими $\text{NaF}-\text{BaSO}_4$ и

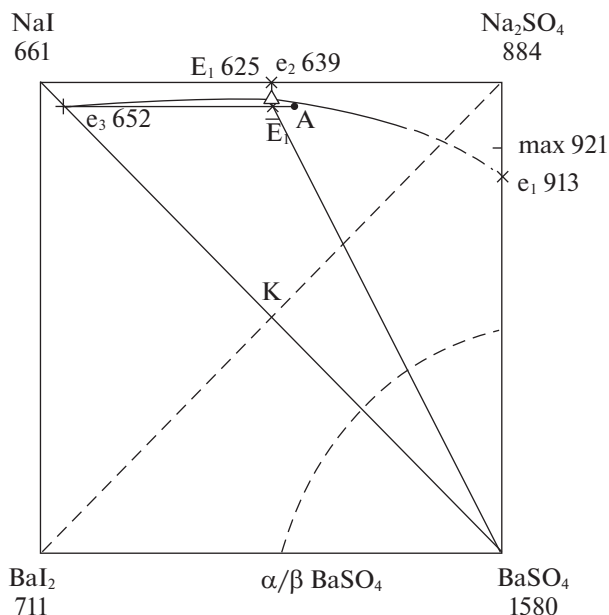


Рис. 6. Проекция фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$ на квадрат составов.

$\text{BaSO}_4-\text{Na}_3\text{FSO}_4$. В каждом стабильном треугольнике прогнозируется образование тройной эвтектики. Изученная трехкомпонентная взаимная си-

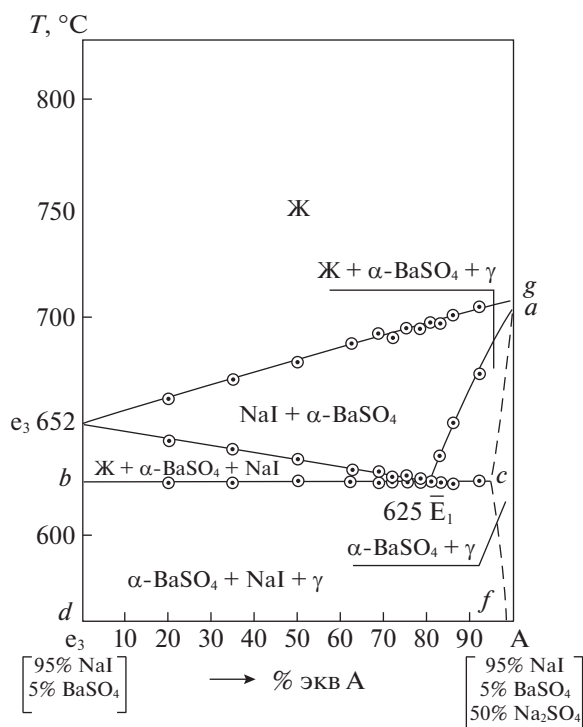


Рис. 7. T - x -диаграмма разреза e_5A .

стема $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$ имеет топологию ликвидуса, сходную с системами $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}$. Стабильная диагональ – квазибинарная система $\text{NaI}-\text{BaSO}_4$ – разбивает квадрат составов на два стабильных треугольника $\text{NaI}-\text{BaI}_2-\text{BaSO}_4$ и $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{BaSO}_4$, в каждом из которых образуются тройные эвтектики. Разбиение на симплексы, проведенное термодинамическим методом, также показывает, что стабильными продуктами реакции обмена, протекающей в тройной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$, будут соли NaI и BaSO_4 .

С целью подтверждения древа фаз методом ДТА была изучена квазибинарная система $\text{NaI}-\text{BaSO}_4$, установлено, что система является эвтектической. Следовательно, она является стабильной диагональю трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$ и разбиение выполнено верно. Ликвидус квазидвойной системы $\text{NaI}-\text{BaSO}_4$ представлен двумя ветвями кристаллизации – йодида натрия и сульфата бария (α - и β -фазы). Ветви первичной кристаллизации и эвтектической прямой сходятся в двойной эвтектике e_5 , для которой существует фазовое равновесие: $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI} + \alpha\text{-BaSO}_4$.

Рассмотрим T - x -диаграмму политермического разреза e_5A , приведенную на рис. 7. Ликвидус системы представлен на разрезе плавной кривой, которая отвечает кристаллизации из расплава сульфата бария. Линия вторичной кристаллизации представлена двумя ветвями. Ветвь $e_5\bar{E}_1$ соответствует совместной кристаллизации сульфата бария и йодида натрия. Ветвь $A\bar{E}_1$ соответствует совместной кристаллизации сульфата бария и ОТР на основе сульфата натрия. Ветви вторичной кристаллизации сходятся в точке \bar{E}_1 (направление на эвтектику). Линия третичной кристаллизации представлена в виде эвтектической прямой. Эвтектическому составу соответствует фазовое равновесие: $\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-BaSO}_4 + \text{NaI} + \alpha$.

Экспериментальное исследование стабильного треугольника $\text{NaI}-\text{BaI}_2-\text{BaSO}_4$ не проводилось, поскольку йодид бария разлагается при нагревании.

Ликвидус трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$ представлен четырьмя полями кристаллизации – йодида натрия, йодида бария, сульфата бария и ОТР на основе сульфата натрия. Наибольшее поле кристаллизации принадлежит сульфату бария – наиболее тугоплавкому компоненту. Фазовые равновесия для всех элементов диаграммы приведены в табл. 2.

Таким образом, проанализирован ряд трехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{Hal}^-,$

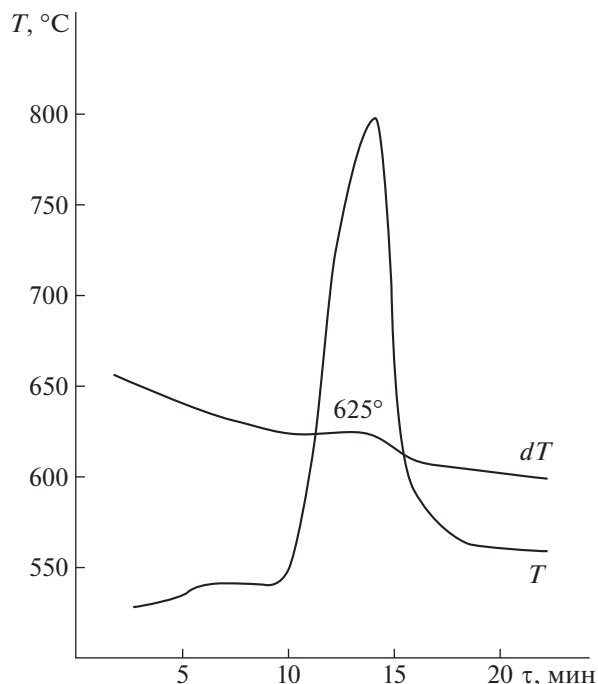


Рис. 8. Термоаналитическая кривая эвтектического сплава E_1 .

SO_4^{2-} ($\text{Hal} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). Для неизученных тройных взаимных систем приведен прогноз топологии ликвидуса. Проведено разбиение на симплексы трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$ термодинамическим методом. Построено древо фаз системы, которое имеет линейное строение и состоит из двух стабильных треугольников $\text{NaI}-\text{BaI}_2-\text{BaSO}_4$ и $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{BaSO}_4$, разделенных квазибинарной секущей $\text{NaBr}-\text{BaSO}_4$. Методом ДТА проведено

Таблица 2. Фазовые равновесия в стабильном треугольнике $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{BaSO}_4$ трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$

Элементы диаграммы	Фазовое равновесие
Поля	
$\text{NaI}e_3E_1e_2$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4e_1E_1e_2$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \gamma$
$\text{BaSO}_4e_1E_1e_3$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-BaSO}_4$
Линии	
e_1E_1	$\text{Ж} \rightleftharpoons \gamma + \alpha\text{-BaSO}_4$
e_2E_1	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI} + \gamma$
e_3E_1	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI} + \alpha\text{-BaSO}_4$
Точки	
E_1	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI} + \gamma + \alpha\text{-BaSO}_4$

экспериментальное исследование квазидвойной системы $\text{NaBr}-\text{BaSO}_4$. Выявлены координаты эвтектического сплава e_5 : температура плавления 652°C , состав 5% экв. BaSO_4 + 95% экв. NaI . Методом ДТА исследован стабильный треугольник $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{BaSO}_4$ трехкомпонентной взаимной системы Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{I}^-$, SO_4^{2-} . Выявлены координаты тройного эвтектического сплава: E_1 – 625°C ; состав: 50% экв. NaI + 47% экв. Na_2SO_4 + 3% экв. BaSO_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сунцов Ю.К., Харченко Г.Ю., Алферова С.И. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 471. <https://doi.org/10.1134/S0036024419030208>
2. Белова Е.В., Финкельштейн Д.И., Максимов А.И. и др. // Там же. 2019. Т. 93. № 11. С. 1638. <https://doi.org/10.1134/S0036024419110050>
3. Кескинов В.А., Семенов К.Н., Гольцов Т.С. и др. // Там же. 2019. Т. 93. № 12. С. 1907. <https://doi.org/10.1134/S0036024419120124>
4. Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В. // Там же. 2019. Т. 93. № 11. С. 1652. <https://doi.org/10.1134/S0036024419110153>
5. Саутина Н.В., Галяметдинов Ю.Г. // Там же. 2019. Т. 93. № 5. С. 694. <https://doi.org/10.1134/S003602441905025X>
6. Шамитов А.А., Гаркушин И.К., Колядо А.В. // Там же. 2020. Т. 94. № 3. С. 431. <https://doi.org/10.1134/S0036024420030267>
7. Елохов А.М., Лукманова Л.М., Кудряшова О.С. // Там же. 2019. Т. 93. № 3. С. 358. <https://doi.org/10.1134/S0036024419030051>
8. Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А., Кочкаров З.Ж. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 903. <https://doi.org/10.1134/S0036023618070094>
9. Каблов Е.Н., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. и др. // Там же. 2020. Т. 65. № 6. С. 846. <https://doi.org/10.1134/S0036023620060078>
10. Губанова Т.В., Афанасьева А.Д., Бузгон Е.А. и др. // Там же. 2018. Т. 63. № 2. С. 257. <https://doi.org/10.1134/S0036023618020067>
11. Гаркушин И.К., Рагрина М.С., Сухаренко М.А. // Там же. 2018. Т. 63. № 1. С. 94. <https://doi.org/10.1134/S0036023618010084>
12. Сырова В.И., Гаркушин И.К., Фролов Е.И. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 850. <https://doi.org/10.1134/S0036024420060278>
13. Кириленко И.А., Демина Л.И. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1349. <https://doi.org/10.1134/S0036023618100108>
14. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещитина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 2. М.-Л.: АН СССР, 1961. 585 с.
15. Бергман А.Г., Бухалова Г.А. // Изв. Сектора физ.-хим. анализа. 1952. Т. 21. С. 228.
16. Термические константы веществ. Вып. X, ч. 1. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. В.П. Глушко. М., 1981. 297 с.
17. Термические константы веществ. Вып. IX. Таблицы принятых значений: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. / Под ред. В.П. Глушко. М., 1979. 574 с.
18. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой М.: Металлургия, 1977. 416 с.
19. Сырова В.И. Фазовые равновесия в системах из галогенидов, карбонатов и сульфатов некоторых s1-элементов. Дис...канд. хим. наук. Самара: СамГТУ, 2019. 134с.
20. Нянкoвская Р.Н. // Журн. неорган. химии. 1956. Т. 1. Вып. 4. С. 783.
21. Мощенский Ю.В. // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.