

УДК 541.1-38-143:532.14

ПЛОТНОСТЬ И АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ СМЕСЕЙ LiF + KBr В ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ

© 2019 г. В. П. Степанов^{1, 2, *}¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия²Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: v.stepanov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 15.06.2018 г.

После доработки 06.12.2018 г.

Принята к публикации 25.12.2018 г.

Адиабатическая сжимаемость β расслаивающейся жидкой смеси LiF + KBr на линии насыщения экспериментально исследована в температурном интервале от точки плавления до критической температуры смешения с использованием значений скорости звука u , измеренной импульсным методом, и плотности ρ , которые определены методом гидростатического взвешивания, на основе соотношения $\beta = u^{-2}\rho^{-1}$. Показано, что коэффициенты температурных зависимостей сжимаемости и плотности верхней и нижней равновесных фаз имеют противоположные знаки из-за наложения теплого движения ионов и изменения состава фаз. Приведенные разности β^* и ρ^* величин для соприкасающихся фаз уменьшаются с уменьшением приведенной температуры T^* в соответствии с эмпирическими экспоненциальными уравнениями $\beta^* \approx T^{*1.017}$ и $\rho^* \approx T^{*0.494}$.

DOI: 10.1134/S0040364419030189

ВВЕДЕНИЕ

Перспективы использования ионных расплавов в качестве рабочих тел источников тока, ядерных реакторов, а также электролитов для получения чистых металлов, сплавов и химических соединений [1–3] требуют интенсифицировать работы по формированию базы надежных данных по теплофизическим свойствам данных расплавов. Они необходимы как для обеспечения оптимальных режимов работы высокотемпературных устройств, так и для развития теоретических представлений о строении жидкостей и природе фазовых переходов в них. Среди обширного семейства ионных систем не последнее место занимают расплавы галогенидов щелочных металлов. Уникальная комбинация их физико-химических свойств (высокие напряжение разложения, электропроводность, радиационная и термическая устойчивость, низкие упругость паров и вязкость) делает их незаменимыми при использовании в качестве основы электролитов большинства практически важных процессов. С теоретической точки зрения эти жидкости интересны тем, что при плавлении они нацело диссоциируют на ионы, между которыми действуют преимущественно кулоновские силы притяжения и отталкивания. Поэтому эти расплавы являются идеальным модельным объектом для исследования влияния размеров ионов на свойства систем [4–6].

Важным источником информации о проявлении характера межчастичного взаимодействия в

ионных системах в особенностях их свойств служат акустические исследования. Они дали возможность рассчитать сжимаемость, теплоемкость, внутреннее давление и ряд других свойств расплавленных галогенидов щелочных металлов [7, 8], которые стали основой для построения уравнения состояния ионных систем. Многочисленные исследования свойств гомогенных расплавов показали, что соотношение размеров ионов играет ключевую роль в их поведении. Оказалось, что отклонения смесей солей от идеального поведения тем больше, чем значительнее разность в размерах смешиваемых ионов [9–11]. Возможной причиной этого эффекта является изменение симметрии в расположении ионов в результате их экранирования с наибольшим ионным моментом ($z_i e / r_i$, где e – элементарный заряд, z_i – степень окисления, r_i – радиус иона) ионами противоположного заряда [12]. В рамках модели заряженных твердых сфер с учетом размеров ионов [13] показано, что такая экранирующая способность ионов с большим ионным моментом является основной причиной перехода однофазной системы в двухфазное состояние при температуре ниже критической точки смешивания.

Основной массив сведений о поведении систем в двухфазной области касается молекулярных и ионных жидкостей [14–17]. Последние представляют собой растворы низкоплавких солей с крупными органическими катионами и неорганическими анионами в среде со значительной ди-

электрической проницаемостью (в основном в воде, спиртах). Однозначная интерпретация результатов данных исследований осложняется особенностью свойств ионных жидкостей, таких как их наногетерогенность, высокая вязкость, наличие водородных связей, низкая степень ионной диссоциации. Это, возможно, стало причиной острой дискуссии вокруг одного из важнейших вопросов теории жидкофазных равновесий — типа критичности ионных систем [15, 16]. Тем не менее скрупулезные исследования кривых сосуществования фаз, рассеяния света, мутности и электропроводности для этих систем дали возможность установить особенности поведения ионных жидкостей в области сегрегации. Показано, что критическая температура раствора и площадь купола несмешиваемости возрастают при увеличении длины цепи спирта, тогда как с увеличением размера органического катиона они уменьшаются. Обнаружено также, что значение критической температуры полного смешивания зависит от диэлектрической проницаемости растворителя.

Теплофизические свойства ионных систем на линии насыщения исследованы очень плохо.

Известны результаты измерения скорости звука для систем, включающих фторид лития и хлориды, бромиды либо иодиды натрия, калия, рубидия или цезия [18], которые показали, что при постоянной температуре различия в свойствах фаз на линии насыщения возрастают по мере роста размеров щелочного катиона или галогенидного аниона. Влияние размерного фактора на свойства соприкасающихся равновесных фаз обнаружено также при исследовании взаимных систем, состоящих из галогенидов щелочных металлов и серебра [19, 20]. Установлено, что поведение двух этих семейств расплавов вблизи критической точки смешения оказалось различным из-за того, что химическая связь в галогенидах серебра занимает промежуточное положение между чисто ионными и полностью ковалентными соединениями [21, 22].

Целью данной статьи является анализ поведения адиабатической сжимаемости на линии насыщения взаимной системы LiF–KBr для установления применимости закона соответственных состояний в отношении расплавов с преимущественно кулоновским межчастичным взаимодействием и определением критических показателей в точке полного смешивания компонентов равновесных фаз. Также исследовано поведение плотности сосуществующих фаз, которая необходима для расчета сжимаемости.

Изучена смесь солей, состав которой в однофазной области выражается формулой 0.70 (мол. доля) LiF + 0.30KBr, что соответствует вершине купола несмешиваемости [23]. Показано [23], что

ниже критической температуры смешивания (1226 K) расплав распадается на две равновесные фазы, соотношение компонентов в которых меняется с понижением температуры и составляет на линии кристаллизации (1095 K) 0.22LiF + 0.78KBr и 0.94LiF + 0.06KBr для нижней и верхней фаз соответственно. В данной работе изучены фазы на линии насыщения в нескольких температурных разрезах между критической точкой и температурой кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Материалы. Исследованные соли подвергались очистке от продуктов, образующихся при их взаимодействии с кислородом и водой, и других примесей. На первой стадии фторид лития (чистота 99.8%) и бромид калия (чистота 99.8%) сушились в вакууме при комнатной температуре в течение 6 ч при 500 K и плавилась в атмосфере чистого аргона (99.99%). На второй стадии KBr подвергался очистке зонной плавкой [24] в токе чистого Ar. После очистки pH водного раствора KBr составил 6.3 для головной части слитка (что указывает на отсутствие в ней продуктов гидролиза соли) и 9.73 для задней части. Конечная часть слитка не использовалась в экспериментах. Измеренные точки плавления солей после очистки (1117.0 ± 0.5 K для LiF и 1008.0 ± 0.5 K для KBr) отражают высокую чистоту образцов и хорошо совпадают с эталонными данными [25]. Все манипуляции с солями проводились в сухом боксе в атмосфере Ar.

Процедура измерения. Одним из немногих способов определения коэффициентов адиабатической сжимаемости при высоких температурах является акустический метод. Важно отметить, что звуковая волна должна распространяться в адиабатическом режиме, когда скорость звука не зависит от частоты. Соблюдение этого условия оправдывает использование данных о скорости звука u и плотности ρ для вычисления коэффициентов адиабатической сжимаемости в соответствии с уравнением $\beta = u^{-2}\rho^{-1}$.

Для измерения плотности использовался метод Архимеда. В этом способе определяют разницу между массами металлического зонда в газовой атмосфере и в жидкой фазе. Отношение этой разности к объему зонда дает плотность жидкости при данной температуре. Измерения проведены с помощью экспериментальной установки, подробно описанной в [26]. В качестве зонда использован платиновый цилиндр диаметром около 0.6 и высотой 0.4 см, подвешенный на тонкой платиновой проволоке толщиной 0.01 см к коромыслу микровесов Sartorius. Объем цилиндра определялся путем измерения потери его массы при погружении в дистиллированную воду при 298 K, а затем в чистых расплавленных CsCl и NaCl

с известной плотностью [27]. Такая калибровка автоматически учитывает влияние температуры на размер зонда и стягивающей силы поверхностного натяжения. Платиновый тигель с исследуемым расплавом помещался в кварцевую пробирку, газовое пространство которой изолировано от внешней атмосферы с помощью пробки. Весы, помещенные в металлический бокс, жестко крепились к подвижной каретке катетометра, что позволяло с точностью 0.01 мм перемещать и фиксировать положение зонда в каждой равновесной фазе. Использование специального вертикального шлифа давало возможность перемещать весы без нарушения герметичности ячейки. Нижний спай платиновой термопары располагался в изучаемом расплаве и был защищен от него платиновым чехлом. Пробирка помещалась в нагревательную печь. Между пробиркой и нагревателем печи находился массивный стакан из нержавеющей стали для обеспечения равномерного распределения температуры. Ячейка вакуумировалась и заполнялась чистым аргоном. Печь разогревалась до температуры, близкой к температуре плавления системы, выдерживалась в течение 1 ч для установления равновесия. Рабочая температура в измерительной ячейке поддерживалась с точностью ± 0.5 К при помощи печи сопротивления, управляемой автоматически. Градиент температуры в рабочей зоне по высоте до 70 мм не превышал 1 К.

Каждый эксперимент при установившейся температуре включал в себя зондирование всей толщины расплавов при небольшом смещении зонда в фазах. В качестве примера, на рис. 1 показано, каким образом масса зонда изменяется с глубиной погружения электродов в исследуемый расплав при нескольких температурах. График показывает постоянство массы в каждой фазе на некотором расстоянии от поверхности их раздела, что свидетельствует об установлении термодинамического равновесия, а также ее неизменность по всей глубине в однофазной области. Температурная зависимость плотности анализировалась в режиме как повышения, так и понижения температуры. Независимо от температурного режима значения плотности при каждой температуре совпадали в пределах 0.1%. Неопределенность в определении плотности составила 0.002 кг м^{-3} .

Измерения скорости ультразвука в расплавах LiF + KBr были выполнены в [18] с помощью импульсного метода с использованием экспериментальной установки [8]. Он заключается в определении времени Δt прохождения звука через тестируемую среду между коаксиально расположенными сапфировыми волноводами при изменении расстояния между волноводами на фиксированное расстояние Δh . Расстояние Δh измерялось с использованием катетометра с погрешностью 0.01 мм, а время Δt определялось с точностью по меньшей

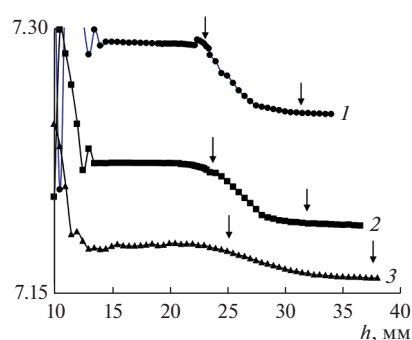


Рис. 1. Зависимость массы зонда от глубины погружения для системы LiF–KBr при $T = 1127$ К (1), 1175 (2), 1223 (3); кривые смещены друг относительно друга по оси ординат на 0.15 г; стрелки показывают начало и полное погружение зонда в нижнюю фазу.

мере 10^{-8} с. Скорость звука рассчитывалась по уравнению $u = \Delta h / \Delta t$. Частота звуковых волн, которая использовалась для измерений, составляла 5 МГц. В экспериментах [8] показано, что скорость звука в расплавленных солях не зависит от частоты в диапазоне от 1 до 35 МГц. Погрешность измерения u складывается из погрешностей измерения длины пути звука в расплаве (0.1–0.05%), времени его прохождения (0.06–0.17%) и определения температуры (0.04–0.06%). В целом относительная погрешность измерения скорости звука не превышает $\pm 0.3\%$.

Общая погрешность определения адиабатической сжимаемости суммируется из погрешности измерений скорости звука и определения плотности и составляет $\pm 0.5 \text{ ТПа}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первичные данные о скорости звука [18] и плотности для насыщенных сосуществующих фаз системы LiF + KBr при разных температурах приведены в таблице наряду с расчетными значениями адиабатической сжимаемости. Экспериментально установлено, что плотность однофазных расплавов галогенидов щелочных металлов, а также их смесей линейно уменьшается по мере роста температуры [25, 27]. Связано это с увеличением амплитуды колебаний ионов и дефектности структуры жидкости. Данные таблицы показывают, что температурные зависимости плотности равновесных фаз системы LiF–KBr отклоняются от линейного закона и имеют противоположные знаки. Для понимания этого экспериментального факта необходимо принять во внимание, что изменение температуры расплавов в двухфазной области влияет как на интенсивность теплового движения ионов, так и на состав сосуществующих фаз [23]. Эти факторы могут влиять на свойства фаз по-разному. Так, плотность нижней фа-

Значения ρ , u и β на линии насыщения для расплавленной смеси 0.7LiF + 0.3KBr при 98.2 кПа

| T , К | Верхняя фаза | | | Нижняя фаза | | |
|---------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| | ρ_1 , кг м ⁻³ | u_1 , м с ⁻¹ [14] | β_1 , ТПа ⁻¹ | ρ_2 , кг м ⁻³ | u_2 , м с ⁻¹ [14] | β_2 , ТПа ⁻¹ |
| 1101 | 1806 | 2172 | 117.4 | 1920 | 1220 | 349.9 |
| 1127 | 1809 | 2100 | 125.3 | 1914 | 1222 | 349.9 |
| 1144 | 1810 | 2047 | 131.9 | 1912 | 1238 | 341.2 |
| 1161 | 1812 | 1960 | 141.9 | 1909 | 1261 | 329.4 |
| 1175 | 1813 | 1860 | 159.4 | 1903 | 1292 | 314.8 |
| 1191 | 1816 | 1740 | 181.9 | 1894 | 1322 | 302.1 |
| 1210 | 1823 | 1580 | 219.7 | 1881 | 1365 | 286.6 |
| 1223 | 1827 | 1496 | 244.6 | 1875 | 1384 | 278.4 |
| 1230 | 1832 | 1460 | 256.1 | 1870 | 1395 | 274.8 |
| 1235 | 1836 | 1445 | 262.8 | 1866 | 1399 | 273.4 |
| 1239 | 1844 | 1425 | 267.1 | 1864 | 1400 | 272.5 |
| 1241 | 1848 | 1421 | 268.4 | 1863 | 1406 | 271.6 |
| 1243 | 1850 | 1410 | 271.9 | 1850 | 1410 | 271.9 |

Примечание. Неопределенность в измерении скорости звука составляет 2 м с⁻¹, плотности – 0.002 кг м⁻³, сжимаемости – 0.5 ТПа⁻¹, давления – 0.5 кПа и температуры – 0.5 К.

зы исследуемой системы уменьшается с ростом температуры, что связано в первую очередь с увеличением интенсивности тепловых движений частиц. При этом увеличивается концентрация галогенида лития в фазе, обогащенной KBr, что также способствует уменьшению плотности. Поэтому температурная зависимость плотности нижней фазы существенно больше, чем температурная зависимость для плотности однофазного расплава. С увеличением температуры плотность легкой фазы возрастает. Этот температурный наклон плотности для расплавов, обогащенных LiF, также является результатом взаимодействия двух процессов: ослабления химической связи катион–анион с повышением температуры приводит к уменьшению плотности, в то время как увеличение концентрации тяжелого галогенида в верхней фазе вызывает увеличение плотности. Как видно, концентрация является преобладающим фактором, определяющим температурную зависимость плотности легкой фазы. Суперпозиция температурного и концентрационного факторов аналогичным образом объясняет и поведение адиабатической сжимаемости на линии насыщения. Сжимаемость фазы, обогащенной LiF, увеличивается с ростом температуры как за счет увеличения “свободного” объема расплава, так и в связи с увеличением в ней содержания KBr, сжимаемость которого существенно больше сжимаемости LiF. Противоположным образом влияют эти факторы на сжимаемость фазы, обогащенной KBr, что проявляется в меньшей интенсивности изменения сжимаемости нижней фазы по срав-

нению с верхней фазой на одинаковом температурном интервале.

С ростом температуры плотности и сжимаемости фаз на линии насыщения сближаются, как это видно из графиков рис. 2а и 2б, на которых разности плотностей $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$ и сжимаемостей $\Delta\beta = \beta_2 - \beta_1$ равновесных фаз представлены в зависимости от температуры. Свойства фаз становятся неразличимыми при температуре 1243 К, соответствующей верхней критической точке смешивания T_k , выше которой система превращается в однофазную. Это значение хорошо совпадает с величиной, ранее найденной по независимым измерениям скорости звука [18], но оказалось на 17 К больше полученной в [23] в результате визуальных наблюдений за помутнением расплава в

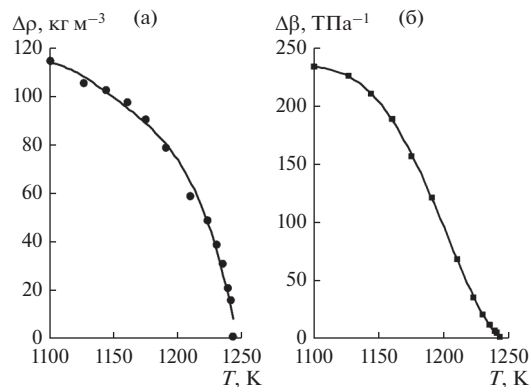


Рис. 2. Температурная зависимость $\Delta\rho$ (а) и $\Delta\beta$ (б) равновесных фаз смеси 0.7LiF + 0.3KBr.

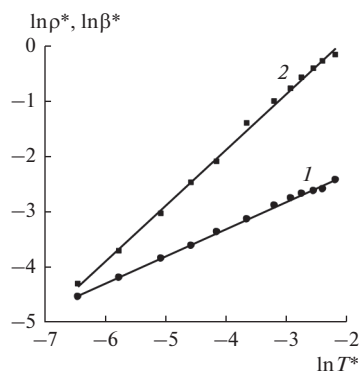


Рис. 3. Зависимость приведенных величин ρ^* (1) и β^* (2) от T^* для системы LiF–KBr.

точке фазового перехода. Критические значения ρ_k и β_k для вершины купола несмешиваемости составляют 1850 кг м^{-3} и 271.9 ТПа^{-1} соответственно.

Знания критических параметров дают возможность установить тип критичности ионной системы, который до сих пор остается дискуссионным [15–17]. На основании полученных данных в работе сделана попытка оценить поведение расплава LiF + KBr при приближении к температуре полного смешивания. На рис. 3 в логарифмических координатах изображены зависимости параметров $\rho^* = (\rho_2 - \rho_1)/\rho_k$ и $\beta^* = (\beta_2 - \beta_1)/\beta_k$ от приведенной температуры $T^* = (T_k - T)/T_k$. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямых линиях $y = 1.017x + 2.1655$ ($R^2 = 0.9978$) и $y = 0.4937x - 1.3591$ ($R^2 = 0.9985$). Критические экспоненты оказались равными 0.494 и 1.017 для плотности и сжимаемости соответственно, что согласуется с характерными величинами для классического поведения жидкостей в окрестностях критической точки [15, 28]. Эти величины существенно отличаются от изинговых показателей (0.325 и 1.239), полученных, в основном, при изучении растворов органических солей в молекулярных растворителях с большой диэлектрической постоянной [16, 17]. Возможной причиной подобных расхождений является различие в характере межчастичного взаимодействия в этих системах. В расплавах LiF + KBr действуют преимущественно кулоновские силы, тогда как в низкотемпературных ионных жидкостях существенную роль играют короткодействующие силы [16].

Критическая экспонента для плотности расплава LiF + KBr оказалась на 4% выше величины, найденной для расслаивающейся смеси AgI + NaCl [26]. Это может быть связано с наличием ковалентной составляющей в энергии связи $\text{Ag}^+ - \text{I}^-$ [21, 22]. Однако для более определенных выводов необходимо расширить круг систем с подобными особенностями межионных взаимодействий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально найдены значения плотности и сжимаемости на линии насыщения двухфазного расплава LiF + KBr. Определены критическая температура фазового перехода жидкость–жидкость (1243 К), критическая сжимаемость (271.9 ТПа^{-1}), критическая плотность (1850 кг м^{-3}). Установлен классический характер поведения изученной системы при приближении к критической температуре полного смешивания компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molten Salts Chemistry. From Lab to Applications / Eds. Lantelme F., Groult H. Amsterdam: Elsevier, 2013. 354 p.
2. Cairns E.I., Stenzenberg R.K. High-Temperature Batteries // Progr. High-Temperature Physics & Chemistry. Chem. Eng. Div. Argonne Nat. Lab. Oxford, 1973. V. 5. P. 63.
3. Игнатьев В.В., Фейнберг О.С., Загнитко А.В., Мерзляков А.В., Суренков А.И., Панов А.В., Субботин В.Г., Афоничкин В.К., Хохлов В.А., Кормилицын М.В. Жидкосольевые реакторы: новые возможности, проблемы и решения // Атомная энергия. 2012. Т. 112. № 3. С. 135.
4. Wilson M., Madden P.A. Polarization Effects in Ionic Systems from First Principles // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 2687.
5. Ткачев Н.К. К уравнению состояния расплавленных галогенидов щелочных металлов // ТВТ. 1998. Т. 36. № 4. С. 583.
6. Ткачев Н.К., Пешкина К.Г. Особенности димеризационного равновесия в твердосферных жидкостях // ТВТ. 2016. Т. 54. № 2. С. 317.
7. Bockris J.O'M., Richards N.E. The Compressibilities, Free Volumes and Equation of State for Molten Electrolytes: Some Alkali Halides and Nitrates // Proc. Roy. Soc. 1957. V. 241A. P. 44.
8. Smirnov M.V., Minchenko V.I., Bukharov A.N. Sound Absorption in Molten Alkali Chlorides, Bromides, Iodides, and their Mixtures // Electrochim. Acta. 1988. V. 33. № 2. P. 213.
9. Sternberg S., Vasilescu V. Compressibilities and other Volumetric Properties of Fused Alkali Chloride Mixtures // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. P. 877.
10. Смирнов М.В., Минченко В.И., Коновалов Ю.В., Степанов В.П. Сжимаемость и теплоемкость расплавленных смесей KF–KCl, KF–KBr, KF–KI // ЖФХ. 1983. Т. 57. № 2. С. 430.
11. Степанов В.П. Скорость звука и адиабатическая сжимаемость бинарных смесей галогенидов натрия // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С.
12. Смирнов М.В., Степанов В.П., Хохлов В.А. Ионная структура и физико-химические свойства галогенидных расплавов // Расплавы. 1987. Т. 1. № 1. С. 64.
13. Ткачев Н.К. Ограниченная растворимость солевых расплавов и различия в размерах ионов // Расплавы. 1999. № 4. С. 90.
14. Неручев Ю.А., Болотников М.Ф., Зотов В.В. Исследования скорости ультразвука в органических

- жидкостях на линии насыщения // ТВТ. 2005. Т. 43. № 2. С. 274.
15. Fisher M.E. The Story of Coulombic Criticality // J. Stat. Phys. 1994. V. 75. P. 1.
 16. Stell G.S. Criticality and Phase Transitions in Ionic Fluids // J. Stat. Phys. 1995. V. 78. P. 197.
 17. Schröer W. Criticality of Ionic Liquids in Solution // Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications / Eds. Henderson D. et al. Berlin: Springer-Verlag, 2005. P. 143.
 18. Stepanov V.P., Minchenko V.I. Ultrasound Velocity in Dissolving Alkali Halide Melts // J. Chem. Thermodyn. 2011. V. 43. P. 467.
 19. Stepanov V.P., Minchenko V.I. Sound Velocities for a Dissolving AgI + LiCl Melts // J. Chem. Eng. Data. 2014. V. 59. P. 3888.
 20. Stepanov V.P., Minchenko V.I. An Anion Effect on the Separation of AgI-Containing Melts Using Sound Waves // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 87. P. 65.
 21. Bitrian V., Trullas J., Silbert M. Polarizable Ion Model for the Structure of Molten AgI // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 021105.
 22. Wilson M., Madden P.A., Costa-Cabral B.J. Quadrupole Polarization in Simulations of Ionic Systems: Application to AgCl // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 1227.
 23. Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C. Miscibility Gaps in Fused Salts // Z. Naturforsch. 1973. V. 28a. P. 1329.
 24. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1982. Т. 18. № 11. С. 1917.
 25. Janz G.J., Dampier F.W., Lakshminarayan G.R., Lorenz P.K., Tomkins R.P.T. Molten Salts. National Standard Reference Data, NBS; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD. 1968. V. 15. P. 1.
 26. Stepanov V.P., Kulik N.P., Peshkina K.G. Density of a Dissolving Mixture of Molten AgI + NaCl // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 63. P. 84.
 27. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and Surface Tension of Molten Alkali Halides and their Binary Mixtures // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. № 11. P. 1551.
 28. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. 584 с.