

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. И. АЛИХАНОВ, А. А. БОЧВАР, А. П. ВИНОГРАДОВ, Н. А. ВЛАСОВ (зам. главного редактора), И. Н. ГОЛОВИН, Н. А. ДОЛЛЕЖАЛЬ, А. П. ЗЕФИРОВ, В. Ф. КАЛИНИН, Н. А. КОЛОКОЛЬЦОВ (зам. главного редактора), А. К. КРАСИН, А. И. ЛЕЙПУНСКИЙ, В. В. МАТВЕЕВ, М. Г. МЕЩЕРЯКОВ, М. Д. МИЛЛИОНЩИКОВ (главный редактор), П. Н. ПАЛЕЙ, Д. Л. СИМОНЕНКО, В. И. СМЕРНОВ, В. С. ФУРСОВ, В. Б. ШЕВЧЕНКО.

СОДЕРЖАНИЕ

СТАТЬИ

- В. И. Баранов. Развитие радиогеологии в СССР . . . 419
- Я. Богач, П. Квиттнер, Э. Сабо. Определение некоторых примесей в кремнии высокой чистоты методом активационного анализа без разрушения образцов 421
- Я. Божик, Е. Кубовский, С. Лягак. Измерение материального параметра критической сборки «Анна» 425
- Н. Г. Ваданина, Ю. П. Сайков. Критерий сравнения состояния твэлов активной зоны реактора 429
- Ю. В. Чушкин, Е. Ф. Давыдов, В. Н. Сюзьв, Т. М. Гусева, В. В. Колесов, М. Д. Дерибизов. Радиационная стойкость пластинчатых твэлов реактора СМ-2 432
- Б. Г. Егызаров, В. А. Зюбка, А. И. Новиков. Выбор оптимальной аналитической методики при инструментальном активационном анализе 435
- В. И. Субботин, Д. М. Овечкин, Д. Н. Сорокин, А. П. Кудрявцев. Теплоотдача при кипении натрия в условиях свободной конвекции 437
- В. П. Бобков, М. Х. Ибрагимов, В. И. Субботин. Расчет коэффициента турбулентного переноса тепла при течении жидкости в трубе 442
- В. Я. Кудяков, М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев, Ю. В. Посохин. Образование двухвалентного тория в среде расплавленного хлористого калия 448
- Н. М. Зуева, Л. С. Соловьев. Равновесие и устойчивость плазмы в аксиально симметричных тороидальных системах 453

ПЕРСОНАЛИЯ

Исаак Константинович Кикоин (к 60-летию со дня рождения) 460

АННОТАЦИИ ДЕПОНИРОВАННЫХ СТАТЕЙ

Н. Е. Врежнева, Ю. И. Капшанинов, С. Н. Озипанер. Изучение кинетики электролитического выделения гидроокисных осадков редкоземельных элементов

- А. С. Тшечкин. Вычислительное устройство для обработки γ -спектров 462
- В. Е. Дроздов, Ю. С. Рябухин. К расчету мощностей поглощенных доз полоого цилиндрического облучателя с неравномерным распределением активности 463
- М. Задубан, Л. Медвидь. Определение суммарной β -активности долгоживущих продуктов деления при помощи K^{40} 464
- Г. П. Березина, Я. Б. Файнберг, А. К. Березин. Экспериментальное исследование потоков быстрых ионов, образующихся в системе пучок — плазма 465

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

- М. А. Сарычев, Ю. Н. Алексеенко, Н. В. Звонов, В. И. Буйницкая, И. В. Рогожкин, А. А. Баталов, Ю. В. Александров. Распределение потока тепловых нейтронов в различных отражателях с каналами 467
- Т. М. Гусева, Е. Ф. Давыдов, В. Н. Сюзьв, Ю. В. Чушкин. О возможном характере изменения объема тепловыделяющих композиций при твердом распухании 469
- Е. М. Лобанов, Н. В. Зиновьев. Определение необходимой статистики при бескорреляционной расшифровке данных активационного анализа 471
- С. Н. Вотвинов, Т. М. Гусева, В. И. Клименков. О радиационной стойкости сплава циркония с 1% ниобия в условиях работы реактора СМ-2 473
- А. Э. Шемьл-заде. О сухих выпадениях продуктов ядерных испытаний 474
- К. П. Захарова, Г. М. Иванов, В. В. Куличенко, Н. В. Крылова, Ю. В. Сорокин, М. И. Федорова. Об использовании тепла химических реакций для термической переработки жидких радиоактивных отходов 475

225381/м



п

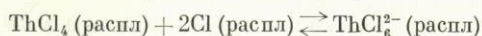
Образование двухвалентного тория в среде расплавленного хлористого калия

В. Я. КУДЯКОВ, М. В. СМЕРНОВ, Н. Я. ЧУКРЕЕВ, Ю. В. ПОСОХИН

УДК 661.884:541.138

Известно, что по многим химическим свойствам торий проявляет сходство не только с элементами четвертой группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, но и с церием. Для элементов четвертой группы и церия характерно наличие нескольких степеней окисления в их соединениях. Поэтому интересно выяснить условия существования соединений низших валентностей тория при высоких температурах. Рассматриваемый вопрос важен также и с практической точки зрения, поскольку присутствие в реакционных смесях восстановленных форм может оказывать существенное влияние на многие процессы. В литературе имеется несколько сообщений [4—7], в которых описываются способы получения галогенидов двух- и трехвалентного тория и некоторые их свойства. Трихлорид тория, полученный прямым синтезом из элементов [6], проявляет свойства сильного восстановителя: разлагает воду с выделением водорода. Выше 630°С трихлорид неустойчив: диспропорционирует на ди- и тетрахлорид, который при этих температурах возгоняется из зоны реакции. Это обстоятельство и было использовано для выделения дихлорида, анализ которого дает соотношение $\text{Th} : \text{Cl} = 1 : 2,05$. Дальнейшее повышение температуры вызывает диспропорционирование дихлорида на металлический торий и тетрахлорид, который улетучивается из реакционной зоны.

Тетрахлорид тория в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов образует комплексные ионы типа ThCl_6^{2-} [8—10]. Если бы изменение энергии Гиббса для реакции



было значительно выше, чем в случае реакции



то в равновесии с металлической фазой в этих средах участвовал бы практически только Th(IV) . Однако, как было показано в работах нашей лаборатории [11, 12], термодинамика подобных реакций такова, что в равновесии с металлом наряду с четырехвалентным торием присутствуют ионы низшей степени окисления.

В 1964 г. Р. Сринивасан и С. Фленгас опубликовали работу [10], в которой показали, что

металлический торий не восстанавливает тетра-хлорид в расплаве $\text{KCl} - \text{NaCl}$. В качестве основного довода они привели результаты измерений, в которых подвешенные на кварцевой пружине и погруженные в расплавы $\text{KCl} - \text{NaCl}$, содержащие до 4 вес. % ThCl_4 , образцы металлического тория не изменяли своего веса в пределах десятых долей миллиграмма в течение длительных выдержек (до 48 ч). Авторы не привели никаких количественных данных, а также анализов расплавов на содержание тория после выдержки их в контакте с металлом и ограничились лишь замечанием, что последние не проявили восстановительных свойств.

Подобный вывод Р. Сринивасана и С. Фленгаса вызывает большое сомнение, так как он противоречит результатам исследований, проведенных нами [13—15] и другими авторами [16—23], по коррозии металлов в расплавленных хлоридах. В настоящее время показано, что не только электроотрицательные металлы, в том числе цирконий [13, 14], магний [21, 22] и торий [11], но и благородные: серебро [16, 17], железо [19, 20], медь [18] и другие [15] корродируют в хлоридных расплавах даже в отсутствие каких-либо посторонних окислителей вследствие взаимодействия с катионами щелочных металлов, которые при этом образуют растворы [23—27] в солевой фазе.

По данным Р. Сринивасана и С. Фленгаса, в условиях их опытов потенциал тория меняется в пределах от $\sim -2,6$ до $-2,4$ в по отношению к хлорному электроду. Исследования редокс-потенциалов [28, 29] показывают, что при столь отрицательных величинах потенциалов в результате восстановления катионов образуются растворы, содержащие примерно 10^{-2} ; $1,5 \cdot 10^{-2}$; $1,2 \cdot 10^{-2}$ мол. % щелочного металла соответственно в среде расплавленного KCl , NaCl и эквимольной смеси $\text{KCl} - \text{NaCl}$ в интервале температур 700—950°С. Следовательно, металлический торий должен сильно корродировать, особенно в изотермической ячейке, где щелочной металл возгоняется из расплава. Торий корродирует независимо от того, присутствует ли он в одной или нескольких валентных соотношениях. Это обстоятельство побудило нас к проведению настоящих исследований.

Нами была изучена коррозия металлического тория в расплавленном спектрально чистом хлориде калия в атмосфере чистого гелия и водорода. Соль тщательно обезвоживали и дважды переплавляли в тигле из окиси бериллия, который был предварительно промыт этим же расплавом. Солевой расплав длительное время выдерживали под уменьшенным давлением. Гелий очищали от примесей остаточного кислорода и влаги, пропуская его многократно при помощи циркуляционного насоса над нагретой до 800° С стружкой металлического кальция, затем барботируя через жидкий сплав 72 ат. % Са + 28 ат. % Mg. Следы кислорода из газового пространства над расплавом герметически закрытой ячейки удаляли геттером из металлического тория. Водород получали электролизом 25%-ного водного раствора едкого натра. Пары воды поглощали в колонках с СаСl₂ и Р₂О₅, следы кислорода сжигали на платинированном асбесте при 800° С с последующим удалением появившихся паров воды в колонках с СаСl₂ и Р₂О₅.

В исследованиях по коррозии тория в среде расплавленных КСl и КСl — ThCl₄ применялись приборы и аппаратура, аналогичные используемым в более ранних работах [13, 14]. Использовали образцы металла, содержащие менее 0,12 вес. % примесей (6,4 · 10⁻² Al; 1,7 · 10⁻² Cu; 1,1 · 10⁻² Fe; 1,1 · 10⁻² Zr; 4,7 × 10⁻³ Ca; 5,4 · 10⁻³ Si; 2,3 · 10⁻³ Na; 1,1 · 10⁻³ Mg; 1,1 · 10⁻³ Cr; 1,5 · 10⁻⁴ Mn; 1,1 · 10⁻⁴ Ag; 3,6 × 10⁻⁵ В; 1,1 · 10⁻⁵ Li и 1 · 10⁻⁶ Sm). Образцы, поверхность которых была тщательно отполирована, обезжирена и высушена, укрепляли на молибденовых подвесках и погружали в солевой расплав, где их выдерживали 3 ч. Определяли как убыль в весе образца, так и количество тория, перешедшего в солевую фазу, а также измеряли стационарные потенциалы ториевого электрода по отношению к хлорному электроду сравнения. Аналогичные опыты были проведены в среде расплавленного хлорида калия, содержащего до 3,4 вес. % ThCl₄. Тетрахлорид тория готовили хлорированием тесной смеси двуокиси с углеродом и очищали трехкратной возгонкой в токе чистого гелия и водорода. Результаты измерений, приведенные в табл. 1, показывают, что в условиях наших опытов металлический торий сильно (со скоростью ~0,0070 г/см²·ч) корродирует и что замена гелия на водород не оказывает заметного влияния на коррозию. Стационарный потенциал тория линейно меняется с температурой согласно эмпирическому уравнению,

Скорость коррозии тория (г/см²·ч) Таблица 1
в расплавах КСl—ThCl₄ (3,4 вес. %) и КСl

Т, °С	Атмосфера He		Атмосфера Н ₂	
	КСl — ThCl ₄	КСl	КСl — ThCl ₄	КСl
800	0,0083	0,0071	0,0045	0,0015
800	0,0066	0,0047	0,0061	0,0035
866	0,0093	0,0080	0,0072	0,0038
911	0,0140	0,0125	0,0093	0,0075
962	—	—	0,0110	0,0091
962	—	—	0,0122	0,0098

найденному способом наименьших квадратов:

$$E_{ст} = -3,160 + 4,63 \cdot 10^{-4} T \pm 0,002 \text{ в.}$$

При добавлении в расплав тетрахлорида тория потенциал металлического электрода становится более положительным. Несмотря на это, его коррозия не только не уменьшается, но даже несколько возрастает при тех же температуре и времени выдержки. Это говорит о том, что наряду с реакцией окисления металлического тория катионами калия идет реакция взаимодействия его с катионами Th(IV). Следовательно, изменение веса металлических образцов в расплаве КСl — ThCl₄ не может служить однозначным критерием при решении вопроса, восстанавливает торий свои ионы высшей валентности до низших или нет.

Нами были измерены также равновесные потенциалы металлического тория по отношению к хлорному электроду в среде расплавленного хлорида калия, содержащего 0,5—2 мол. % Th. Измерения проводили в герметических ячейках в атмосфере чистого гелия или водорода. Ионы тория вводили в электролит анодным растворением металла при той же температуре, при которой измеряли э. д. с. Содержание тория в растворе вычисляли, зная выход тория по току и количество пропущенного электричества за время электролиза, которое измеряли при помощи медного кулонометра. Потенциал металлического электрода достигал постоянных величин (в пределах ±1 мв) за 1—1,5 ч. Таким образом, были сняты изотермы равновесного электродного потенциала тория для нескольких температур. В исследованных интервалах концентраций они описываются линейными эмпирическими уравнениями:

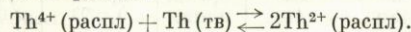
$$E_1 = -2,456 + 6,19 \cdot 10^{-2} \lg [\text{Th}] \pm 0,0016 \text{ в (для } 800^\circ \text{С);}$$

$$E_2 = -2,398 + 6,88 \cdot 10^{-2} \lg [\text{Th}] \pm 0,0016 \text{ в (для } 866^\circ \text{С);}$$

$$E_3 = -2,361 + 7,32 \cdot 10^{-2} \lg [\text{Th}] \pm 0,0016 \text{ в (для } 911^\circ \text{С);}$$

$$E_4 = -2,328 + 7,85 \cdot 10^{-2} \lg [\text{Th}] \pm 0,0014 \text{ в (для } 962^\circ \text{С).}$$

Величины n , рассчитанные из значений предлогарифмических коэффициентов экспериментальных изотерм для температур 800, 866, 911 и 962° С, равны 3,44; 3,28; 3,21 и 31,13 соответственно. Это свидетельствует о том, что в расплаве, равновесном с металлической фазой, наряду с ионами Th(IV) присутствуют ионы низкой валентности, т. е. термодинамически возможна реакция



В подобных случаях изотерма, показывающая зависимость равновесного потенциала от логарифма общей мольно-долевой концентрации всех ионов, должна иметь непрямолинейный ход в интервале, где концентрации Th(II) и Th(IV) соизмеримы. Однако в относительно узких пределах изменения содержания потенциалопределяющих ионов отклонение изотермы от прямой невелико и перекрывается разбросом экспериментальных точек. Наклон таких прямолинейных отрезков изотерм соответствует среднему значению валентности ионов n в этом концентрационном интервале.

Как было установлено в случае титана [30], циркония [31, 32], бериллия [33], при концентрациях менее 5 мол. % изменения коэффициентов активностей потенциалопределяющих ионов не сказываются на величине потенциалов, если они измеряются с точностью до 10^{-3} в. Это означает, что строгое термодинамическое уравнение для электродного потенциала

$$E = E_{\text{Me/Me}^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} = E_{\text{Me/Me}^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln f_{\text{Me}^{z+}} + \frac{RT}{zF} \ln [\text{Me}^{z+}]$$

можно без большой ошибки заменить соотношением

$$E = E_{\text{Me/Me}^{z+}}^* + \frac{RT}{zF} \ln [\text{Me}^{z+}],$$

где

$$E_{\text{Me/Me}^{z+}}^* = E_{\text{Me/Me}^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln f_{\text{Me}^{z+}}.$$

(E^* — кажущийся, или условный, стандартный электродный потенциал, измеряемый с точностью до $\pm 10^{-3}$ в). Если обозначить через

$$x = \frac{[\text{Th}^{2+}]}{[\text{Th}^{2+}] + [\text{Th}^{4+}]} = \frac{[\text{Th}^{2+}]}{[\text{Th}]},$$

то

$$E_{\text{Th/Th(II)}}^* = E - \frac{RT}{2F} \ln x [\text{Th}] \quad \text{и} \quad E_{\text{Th/Th(IV)}}^* = E - \frac{RT}{4F} \lg (1-x) [\text{Th}],$$

где $[\text{Th}]$ — суммарная мольно-долевая концентрация тория в расплаве, определяемая аналитически. Значение x можно найти из уравнения [34]

$$x_1 = \frac{1 - \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^2 \frac{[\text{Th}]_2}{[\text{Th}]_1}}{\frac{x_2}{x_1} - \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^2 \frac{[\text{Th}]_2}{[\text{Th}]_1}},$$

где

$$\lg \frac{x_2}{x_1} = \frac{zF(E_2 - E_1)}{2,303RT} - \lg \frac{[\text{Th}]_2}{[\text{Th}]_1},$$

где E_1 , E_2 и x_1 , x_2 — равновесные потенциалы тория и доли его ионов низкой валентности для концентраций $[\text{Th}]_1$ и $[\text{Th}]_2$ соответственно; T — температура в градусах Кельвина. Полученные нами прямолинейные участки изотерм дают возможность рассчитать величины x для исследованных температур и концентраций тория. Результаты расчетов, приведенные в табл. 2, показывают, что расплавы KCl —

Доли ионов Th(II) и величины E^* Таблица 2
равновесных и кажущихся стандартных электродных потенциалов тория

T, °C	Концентрация тория 0,5 мол. %			Концентрация тория 2 мол. %		
	Доля x Th(II)	E , в	$E_{\text{Th/Th(II)}}^*$, в	Доля x Th(II)	E , в	$E_{\text{Th/Th(IV)}}^*$, в
800	0,401	2,587	2,295	0,221	2,550	2,453
866	0,454	2,557	2,258	0,264	2,515	2,412
911	0,499	2,529	2,224	0,296	2,485	2,377
962	0,544	2,508	2,195	0,330	2,461	2,347

ThCl₄, находящиеся в контакте с металлическим торием, при равновесии содержат значительные количества ионов Th(II).

Температурная зависимость вычисленных значений E^* кажущихся стандартных электродных потенциалов Th/Th(II) и Th/Th(IV) показана на рисунке. Величины E^* довольно хорошо укладываются на прямые и меняются в зависимости от температуры согласно следующим эмпирическим выражениям:

$$E_{\text{Th/Th(IV)}}^* = -3,17 + 6,70 \cdot 10^{-4} T \text{ в};$$

$$E_{\text{Th/Th(II)}}^* = -2,97 + 6,3 \cdot 10^{-4} T \text{ в}$$

относительно хлорного электрода сравнения. Величина кажущегося стандартного электродного потенциала тория относительно его четырехзарядных ионов в расплавленном KCl, найденная нами, удовлетворительно согласуется со значением, полученным Р. Сринивасаном

сосудов, как правило, имеют более высокую температуру, поэтому металлический торий на них не выделяется, и только в тех опытах, где они случайно оказывались холоднее, образовывались характерные металлические покрытия.

Выводы

1. На основании экспериментальных данных установлено, что металлический торий взаимодействует с его ионами в расплаве KCl по реакции (1); найдена температурная зависимость константы равновесия для этой реакции.

2. Определены температурные зависимости величин кажущихся стандартных электродных потенциалов Th/Th(IV) и Th/Th(II).

3. Оценено изменение энергии Гиббса реакции (1) смешения жидкого тетрахлорида тория с расплавом хлорида калия.

Поступила в Редакцию 12/VI 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hauek, Th. Rehner. *Experientia*, 5, 114 (1949).
2. J. Anderson, R. D'Eye. *J. Chem. Soc.*, suppl. No. 2, p. 244 (1949).
3. D. Scaife, A. Wylie. *J. Chem. Soc.*, 12, 5450 (1964).
4. G. Watt, D. Sowards, S. Malhotra. *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1908 (1957).
5. R. Clark, J. Corbett. *Inorgan. Chem.*, 2, 460 (1963).
6. E. Hauek, Th. Rehner, A. Frank. *Monatsh. Chem.*, 82, 575 (1951).
7. G. Jantsch, T. Homayr, F. Zemek. *Monatsh. Chem.*, 85, 526 (1954).
8. D. Juman et al. *Ann. N. Y. Akad. Sci.*, 79, 761 (1960).
9. L. Yang, R. Hudson, Chien-Yen-Chien. *Physical Chemistry of Process Metallurgy*. Vol. 8. New York — London, 1959, p. 2, 843.
10. R. Srinivasan, S. Flengas. *Canad. J. Chem.*, 42, 1315 (1964).
11. М. В. Смирнов, Л. Д. Юшина. *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*, № 2, 251 (1959).
12. М. В. Смирнов, Л. Е. Ивановский. *Ж. физ. хим.*, 31, 802 (1957).
13. М. В. Смирнов, В. П. Володин, И. Н. Озерная. *Докл. АН СССР*, 155, 418 (1964).
14. В. П. Володин, И. Н. Озерная, М. В. Смирнов. В кн. *Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР*. Вып. 6. Свердловск, 1965, стр. 87.
15. М. В. Смирнов, О. А. Рыжик, Ю. П. Савочкин. *Защита металлов*, 1, 335 (1965).
16. J. Kruger, K. Stern. *J. Electrochem. Soc.*, 109, 10, 889 (1962).
17. K. Stern. *J. Phys. Chem.*, 66, 1311 (1962).
18. Shui-Nu-Peng, Tzu-Yao. *Chem. Soc. Sinica (Peking)*, 13, 170 (1964).
19. А. В. Рябченков, В. Б. Абрамов. В кн. *Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та тяж. машиностроения*, Вып. 11. М., Машгиз, 1948, стр. 48.
20. L. Haskerill, H. Grandadom. *Compt. rend.*, 180, 69 (1925).
21. Н. Г. Букун, Е. А. Укше. *Докл. АН СССР*, 128, 1217 (1959).
22. Н. Г. Букун, Е. А. Укше. В кн. *Тр. Всесоюз. совещания по физ. химии расплавленных солей и шлаков*. М., Металлургиздат, 1962, стр. 199.
23. Е. А. Укше, Н. Г. Букун. *Успехи химии*, 30, 243 (1961).
24. M. Breding, J. Johnson, H. Smith. *J. Amer. Chem. Soc.*, 41, 307 (1955).
25. M. Breding, H. Bronstein, H. Smith. *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1454 (1955).
26. D. Cubicciotti. *J. Chem. Educ.*, 37, 10 (1960).
27. Н. И. Бердичевский, А. Г. Морачевский. *Ж. прикл. хим.*, 39, 1037 (1966).
28. М. В. Смирнов, Н. П. Подлесняк. В кн. *Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР*. Вып. 11. Свердловск, 1968, стр. 156.
29. М. В. Смирнов, Н. П. Подлесняк. *Докл. АН СССР* (в печати).
30. Б. Г. Россохин, М. В. Смирнов, Н. А. Логинов. В кн. *Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР*. Вып. 7. Свердловск, 1966, стр. 9; там же, вып. 8, стр. 13.
31. М. В. Смирнов, В. Я. Кудяков. В кн. *Тр. ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР*. Вып. 6. Свердловск, 1966, стр. 49.
32. М. В. Смирнов, В. Я. Кудяков. *Ж. неорганич. хим.*, 10, 1211 (1965).
33. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукуреев, В. Е. Комаров. В кн. *Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР*. Вып. 8. Свердловск, 1966, стр. 29.
34. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукуреев. В кн. *Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР*. Вып. 3. Свердловск, 1962, стр. 3.
35. М. В. Смирнов, В. Я. Кудяков. В сб. *Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии*. М.—Л., «Наука», 1966, стр. 257.
36. М. В. Смирнов, О. А. Рыжик. В кн. *Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР*. Вып. 7. Свердловск, 1966, стр. 27.
37. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукуреев. В кн. *Тр. Всесоюз. совещания по физ. химии расплавленных солей и шлаков*. М., Металлургиздат, 1962, стр. 227.
38. A. Glassner. *The Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides and Chlorides to 2500° K.* ARNL, Operated by University of Chicago for US AEC. Chicago, 1959.