

Н. В. ГАЛИЦКИЙ, А. И. ЛЫЦОВ, Н. И. ШЕРБИНА,
А. П. СИДОРЕНКО, Е. В. СЕРГАЧ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХЛОРИСТОГО ХРОМА С ХЛОРИДАМИ НАТРИЯ, КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА

При хлорировании руд, концентратов и других материалов, содержащих хром в качестве основного или примесного компонента, образуются обычно хлорный хром (CrCl_3) и хлористый хром (CrCl_2) [1—2]. Взаимодействие хлорного хрома с другими хлоридами изучено довольно подробно [2—5], сведения по системам с хлористым хромом ограничиваются подгруппой щелочных металлов [6—9].

В настоящей работе термографическими, кристаллооптическими и рентгенографическими методами исследованы системы: $\text{CrCl}_2\text{—NaCl}$, $\text{CrCl}_2\text{—CaCl}_2$, $\text{CrCl}_2\text{—MgCl}_2$, $\text{CrCl}_2\text{—MnCl}_2$, $\text{CrCl}_2\text{—FeCl}_2$. В последних четырех системах определено также давление насыщенных паров.

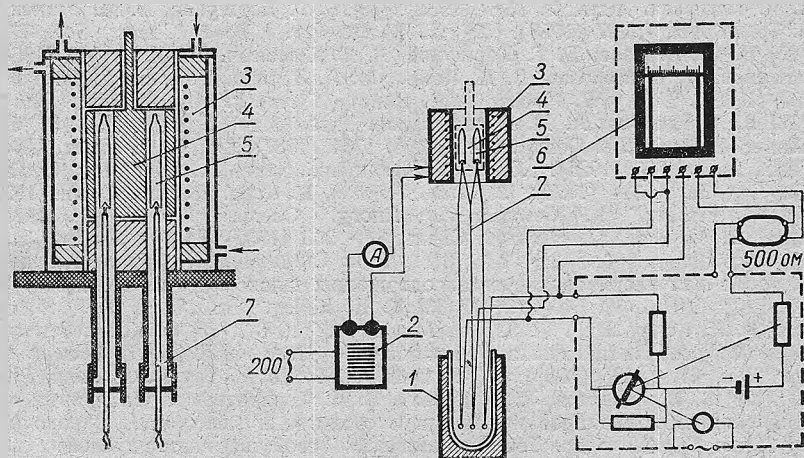


Рис. 1. Схема установки для термического анализа:

1 — сосуд Дьюара; 2 — автотрансформатор; 3 — печь трубчатая с водяным охлаждением; 4 — блок никелевый; 5 — ампула с исследуемым веществом; 6 — электронный потенциометр КВТ-6Е; 7 — дифференциальная термопара; 8 — фотоусилитель Ф-359.

Хлористый хром получали восстановлением химически чистого хлорного хрома металлическим (электролитическим) хромом при температуре 900°C в предварительно вакуумированных до 10^{-3} мм рт. ст. и затем запаянных кварцевых сосудах.

Химический анализ полученного таким образом продукта (по трем параллельным пробам) дал соотношение $\text{Cl}:\text{Cr}=1,985$. Температура плавления хлористого хрома, определенная термографическим методом, равна 815°C , температура кипения, рассчитанная по давлению насыщенного пара, — 1303°C . Оба показателя хорошо согласуются с извест-

ными литературными данными [9]. Все это указывает на высокое качество полученного нами реактива. Хлориды натрия, кальция и магния получены из химически чистых реактивов путем их дополнительной переплавки (последнего в смеси с хлористым аммонием), хлориды марганца и железа — хлорированием чистых металлов. Качество всех реактивов проверено так же, как и качество хлористого хрома. Полученные хлориды измельчали, хранили, пересыпали и взвешивали в условиях, исключающих соприкосновение их с воздухом и влагой.

Термографические исследования систем проводили на установке с дифференциальной записью кривых нагревания и охлаждения сплавов (рис. 1), смонтированной на основе электронного потенциометра КВТ 6/Е и фотоусилителя Ф-359 для усиления термо-э.д.с. дифференциальной (платино-платино-родиевой) термопары. Часть термограмм снята на установке типа пирометра Курнакова. Исследуемые смеси загружали в прокаленные под вакуумом кварцевые ампулы, которые затем запаивали и помещали в печь для термографирования. Навески солей составляли 0,5 г, скорость нагревания и охлаждения — 10—20° в минуту.

В системе $\text{CrCl}_2\text{—NaCl}$ изучено 14 составов (табл. 1) через интервал концентраций 5—10 мол.%. Полученные термографические данные (диаграмма строилась по кривым охлаждения) приведены на рис. 2. Из диаграммы состояния видно, что в системе $\text{CrCl}_2\text{—NaCl}$ образуется одно инконгруэнтно плавящееся при температуре 460°С соединение, соответствующее химической формуле Na_3CrCl_5 . Двухлористый хром и Na_3CrCl_5 образуют эвтектику, плавящуюся при 435°С; состав эвтектики: 46,5 мол.% CrCl_2 и 53,5 мол.% Na_3CrCl_5 .

Полученная нами фазовая диаграмма довольно близко совпадает с данными [7].

В системе $\text{CrCl}_2\text{—CaCl}_2$ исследовано 28 составов (табл. 2, 3); диаграмма плавкости системы приведена на рис. 3. Хлористый кальций кристаллизуется с большим переохлаждением, поэтому левая часть диаграммы (хромовая сторона) построена по кривым охлаждения, а правая (кальциевая сторона) — по кривым нагревания.

Из диаграммы состояния видно, что в системе $\text{CrCl}_2\text{—CaCl}_2$ образуется одна простая эвтектика состава: 42,0 % мол. CrCl_2 и 58,0 мол.% CaCl_2 ; температура плавления эвтектики 619°С. Интересно отметить, что расчетные координаты точки эвтектики на диаграмме $\text{CrCl}_2\text{—CaCl}_2$, полученные по уравнению Шредера (с использованием справочных данных по температурам плавления хлоридов), довольно близко совпадают с экспериментальными: расчетная температура плавления эвтектики 617,5°С, концентрация CrCl_2 в эвтектике 44,5%. Это указывает на то, что расплав по своим свойствам приближается к идеальному раствору и из него при охлаждении кристаллизуются чистые компоненты. Теплота

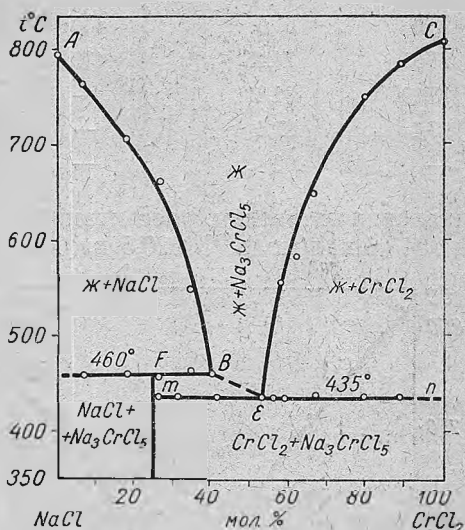


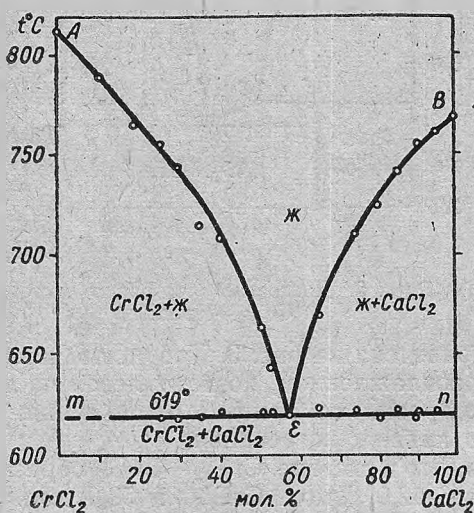
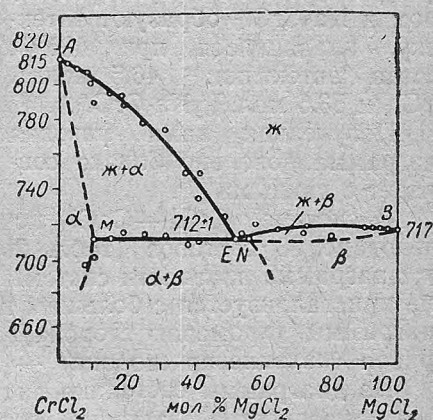
Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{CrCl}_2\text{—NaCl}$.

Таблица 1

Термографические данные по системе CrCl_2 — NaCl

Состав, мол. %		Температура термических эффектов, °C		
CrCl_2	NaCl	I эффект	II эффект	III эффект
100	—	—	—	815
89,11	10,89	435	783	—
79,81	20,19	4,38	750	—
66,89	33,11	438	650	—
62,5	37,5	440	580	—
59,73	40,27	440	575	—
55,83	44,17	440	555	—
53,46	46,54	438	—	—
41,98	58,02	438	450	—
35,0	65,0	440	460	550
25,55	74,45	438	460	660
18,19	81,81	—	460	710
7,4	92,6	—	460	765
—	100	—	—	800

плавления эвтектики, рассчитанная по экспериментальным данным, равна 7313,6 кал/моль (30620,5 Дж/моль).

Рис. 3. Диаграмма состояния системы CrCl_2 — CaCl_2 .Рис. 4. Диаграмма состояния системы CrCl_2 — MgCl_2 .

В системе CrCl_2 — MgCl_2 исследовано 36 составов (табл. 4, 5). Диаграмма состояния, построенная по экспериментальным данным, приведена на рис. 4.

При нагревании и охлаждении всех составов с концентрацией хлористого магния до 50% на термограммах наблюдаются по два терми-

Таблица 2

Система $\text{CrCl}_2\text{—CaCl}_2$ (термографические данные)

Состав, мол. %		Температура термических эффектов, °C			
CrCl_2	CaCl_2	I эффект		II эффект	
		нагревание	охлаждение	нагревание	охлаждение
88,87	11,13	615	619	790	790
80,1	19,9	615	618	770	770
74,41	25,59	618	618	755	755
70,16	29,84	618	618	740	743
64,41	35,59	618	618	725	715
59,13	40,87	620	620	710	710
48,88	51,12	620	620	660	663
46,26	53,74	615	620	—	645
40,82	59,18	618	620	—	—
34,56	65,44	622,5	626	670	700
24,62	75,38	620	620	710	638
19,3	80,7	618	628	725	708
14,4	85,6	622	628	740	730
10,16	89,84	618	618	750	705
9,33	90,67	620	620	755	765
4,97	95,03	620	620	762	720

Таблица 3

Данные кристаллооптических исследований системы $\text{CrCl}_2\text{—CaCl}_2$

Состав, мол. %		Фазовый состав
CrCl_2	CaCl_2	
88,87	11,13	CrCl_2 + двойная эвтектика $\text{CrCl}_2 + \text{CaCl}_2$ Уменьшение количества CrCl_2 в сторону эвтектики Увеличение количества CaCl_2 в этом же направлении
74,41	25,59	
70,16	20,84	
59,13	40,87	
48,88	51,12	
46,26	53,74	
44,1	55,9	Двойная эвтектика $\text{CrCl}_2 + \text{CaCl}_2$
41,65	58,37	
40,46	59,54	
36,73	63,27	CaCl_2 + двойная эвтектика Уменьшение количества эвтектических зерен в сторону CaCl_2 Увеличение количества зерен CaCl_2 в этом же направлении
33,48	65,51	
24,62	75,38	
20,67	79,33	
19,13	80,7	
14,4	85,6	
10,16	89,84	

ческих эффекта, при концентрациях более 50% — по одному. При нагреве сплавов левой (доэвтектической) части диаграммы переход кривой дифференциальной записи в пик на первом термическом эффекте

происходит с плавным закруглением; в сплавах, содержащих 8—15% хлористого магния, первые эффекты нагревания и вторые охлаждения ложатся ниже эвтектической линии; указанное связывается обычно с наличием и распадом твердого раствора. По кристаллической структуре твердый раствор, очевидно, незначительно отличается от хлористого хрома и при кристаллооптических исследованиях не отличается от последнего.

В правой части диаграммы в сплавах с концентрацией 60% хлористого магния и более после их застывания наблюдается четкое расслаивание; это может свидетельствовать об ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии (что маловероятно для данной системы) или о ликвации одной из кристаллизующихся фаз. Рентгенографические исследования этих сплавов (табл. 5) показали, что они представляют собой твердый раствор на основе хлористого магния. Температурный интервал кристаллизации раствора очень невелик, не превышает 5°. Твердый раствор по свойствам и структуре близок к хлористому магнию, отличается от него только по показателю преломления и кое-где некоторой неоднородностью, наличием сдвойникованных зерен.

Таблица 4

Система $\text{CrCl}_2\text{—MgCl}_2$ (термографические данные)

Состав, мол. %		Температура термических эффектов, °C			
MgCl ₂	CrCl ₂	I эффект		II эффект	
		нагревание	охлаждение	нагревание	охлаждение
8,36	91,64	785	807,5	—	695
9,67	90,33	785	800	—	695
10,65	89,35	690	702	775	789
15,39	84,61	710	708	780	795
18,6	81,4	—	710	790	793
31,76	68,24	710	715	760	773
41,43	58,57	708	710	765	750
48,87	51,13	708	723	—	—
52,63	47,37	703	712,5	—	—
55,78	44,22	708	712,5	725	—
61,97	38,03	710	713	—	—
62,38	37,62	705	715	785	775
64,84	35,16	710	715	735	—
65,38	34,66	710	715	—	—
66,06	33,94	710	715	—	—
68,31	31,19	710	715	—	—
72,33	27,67	708	715	—	—
75,63	24,47	710	715	—	—
80,11	19,89	705	712,5	—	—
90,19	9,9	710	715	—	—
92,57	7,43	710	715	—	—
95,06	4,94	710	715	—	—
97,42	2,58	703	715	—	—
40,39	59,61	705	712,5	752,5	765
53,45	46,55	710	712,5	727,5	—

Таблица 5

Данные кристаллооптических и рентгенографических исследований системы $\text{CrCl}_2\text{—MgCl}_2$

Состав, мол. %		Фазовый состав по кристаллооптическим исследованиям	Фазовый состав по рентгенографическим исследованиям
CrCl_2	MgCl_2		
90,33	9,67	CrCl_2 + двойная эвтектика. (Возможно твердый раствор + эвтектика.) Уменьшение кол-ва CrCl_2 в сторону эвтектики. Увеличение кол-ва эвтектических зерен в этом же направлении	CrCl_2 Твердый раствор на основе $\text{MgCl}_2 + \text{CrCl}_2$
89,35	10,65		
84,61	15,39		
81,4	18,6		
65,7	34,3		
58,5	41,4		
51,13	48,87		
50,59	49,41	Эвтектическая область. Представлена зернами эвтектики	Высокоупорядоч. твердый раствор на основе MgCl_2
47,37	52,63		
46,55	53,45		
44,22	55,78	Неравновесный твердый раствор на основе MgCl_2	Твердый раствор на основе MgCl_2
42,04	57,96		
36,99	63,01		
35,16	64,84		
34,66	65,34		
33,94	66,06	Твердый раствор на основе MgCl_2	Твердый раствор на основе $\text{MgCl}_2 + \text{MgCl}_2$
27,67	72,33		
24,47	75,63		
19,89	80,11		
9,9	90,19		
7,43	92,42		
4,94	95,06		

Пересечение линий ликвидуса двух твердых растворов дает эвтектическую точку с координатами: температура плавления $712 \pm 2^\circ\text{C}$, содержание CrCl_2 — 47,37%. Линия *MEN* на диаграмме рис. 4 является линией эвтектики, состоящей из двух твердых растворов. Положение точки *N* на диаграмме определено по данным кристаллооптического анализа; более точные координаты точки определить не удалось из-за малого температурного интервала кристаллизации твердого раствора и распространения его почти в направлении линии эвтектики. Эвтектика состоит преимущественно из фазы, по свойствам приближающейся к твердому раствору на основе хлористого магния. Сrostков и прорастаний CrCl_2 в этой фазе не имеется; хлористый хром наблюдается в ней в виде единичных мелких скоплений. Отсутствие характерной эвтектической структуры можно объяснить сравнительно малым содержанием в эвтектической смеси твердого раствора на основе двуххлористого хрома.

В системах $\text{CrCl}_2\text{—MnCl}_2$ и $\text{CrCl}_2\text{—FeCl}_2$ исследовано по 20 составов (табл. 6—9). Диаграммы состояния этих систем (рис. 5, 6) оказались одинаковыми и незначительно отличаются от рассмотренной ранее диаграммы $\text{CrCl}_2\text{—MgCl}_2$. Это можно объяснить, видимо, близостью указанных хлоридов по основным физическим свойствам и характеру кристаллической структуры (табл. 10).

В системах при охлаждении образуется по два твердых раствора с ограниченной взаимной растворимостью компонентов; из расплавов кри-

сталлизируются растворы, обогащенные хлористым хромом. Граница растворимости марганца и хлористого железа в твердом хлористом хrome

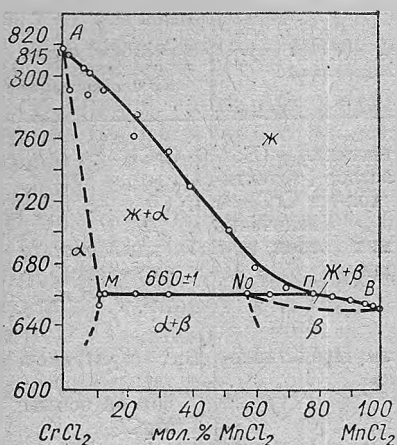


Рис. 5. Диаграмма состояния системы $\text{CrCl}_2 - \text{MnCl}_2$.

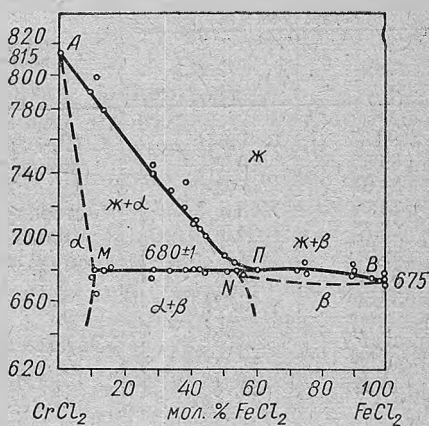


Рис. 6. Диаграмма состояния системы $\text{CrCl}_2 - \text{FeCl}_2$.

(раствора α) указана ориентировочно по немногочисленным термографическим данным. Линии солидуса твердых растворов β на диаграммах нанесены условно; точное положение их определить не удалось из-за

Таблица 6

Система $\text{CrCl}_2 - \text{MnCl}_2$ (термографические данные)

Состав, мол. %		Температура термических эффектов, °C			
MnCl ₂	CrCl ₂	I эффект		II эффект	
		нагревание	охлаждение	нагревание	охлаждение
1,94	98,06	808	814	833	790
5,71	94,29	795	803	808	—
7,84	92,16	785	800	817	785
12,5	87,5	650	658	770	790
22,47	73,53	655	660	770	772,5
32,93	67,07	655	660	705	750
40,12	59,88	657,5	660	712,5	728
51,8	48,2	660	667,5	—	—
57,46	42,54	650	660	—	—
59,91	40,09	660	665	690	675
65,2	34,8	650	660	—	—
70,29	29,71	655	662,5	—	—
72,43	27,57	653,5	665	—	—
78,53	21,47	653,5	660	—	—
84,64	15,36	652,5	657,5	665	—
90,2	9,8	650	655	680, 685	—
94,74	5,26	650	653,5	677, 5	—
97,34	2,66	645	652,0	—	—

Таблица 7

Данные кристаллооптических исследований системы $\text{CrCl}_2\text{—MnCl}_2$

Состав, мол.%		Фазовый состав по кристаллооптическим исследованиям
CrCl_2	MnCl_2	
98,06 94,29 92,16	1,94 5,71 7,84	CrCl ₂ в виде призматических зерен (возможно твердый раствор на основе CrCl ₂)
97,5 77,53 67,07 59,88 48,2	12,5 22,47 32,93 40,12 51,8	
42,54 29,71	57,46 70,29	
27,57	72,43	
21,47 15,36 9,8 5,26 2,66	78,53 85,64 90,2 94,74 97,34	Проба разложилась
		Твердый раствор на основе MnCl ₂

Таблица 8

Система $\text{CrCl}_2\text{—FeCl}_2$ (термографические данные)

Состав, мол.%		Температура термических эффектов. °C			
CrCl_2	FeCl_2	I эффект		II эффект	
		нагревание	охлаждение	нагревание	охлаждение
90,39	9,61	660	680	765	790, 795
89,07	10,93	672, 5	665	775	802
86,83	13,17	660	680	745	780
84,43	15,57	670	682,5	765	768,5
71,84	28,16	660	675	730	740—745
71,46	28,54	667	680	735	740—745
66,3	33,7	670	680	740	730
61,9	38,1	675	680	720	735—718
58,89	41,11	667	680	703	710
57,4	42,6	660	680	705	705
55,77	44,23	660	680	705	700
46,64	53,36	660, 680	680, 685	715	
44,1	55,91	660	680	710	
39,96	60,04	670	680	710	
36,65	60,35	672,5	680	685, 715	
27,23	72,77	672,5	677,5	700	
24,99	75,01	677,5	685	712,5	
9,85	90,15	667	680	710	
4,76	95,24	667	673	705	675
2,57	97,43	667	675	705	645

Данные кристаллооптических и рентгенографических исследований системы $\text{CrCl}_2\text{—FeCl}_2$

Состав, мол. %		Фазовый состав по кристаллооптическим исследованиям	Фазовый состав по рентгенографическим исследованиям
CrCl_2	FeCl_2		
90,39	9,61	CrCl ₂ + предельно насыщенный твердый раствор на основе FeCl ₂ Увеличение количества зерен твердого раствора по направлению к перитектике и уменьшение количества зерен хлорида хрома	
89,07	10,93		
86,83	13,17		
84,43	15,57		
71,46	28,54		
66,3	33,7		
58,89	41,11		
55,77	44,23		
46,64	53,36	Перитектическая область	Твердый раствор на основе FeCl ₂
44,1	55,9		
39,96	60,04	Неравновесный твердый раствор на основе FeCl ₂	Твердый раствор на основе FeCl ₂
24,99	75,01		
4,76	95,24	Твердый раствор на основе FeCl ₂	FeCl ₂
2,57	97,43		

очень малого температурного интервала кристаллизации расплавов. Линии *МНП* на рис. 5 и 6 — линии перитектики, соответствующие температурам $660 \pm 1^\circ$ в системе с MnCl_2 и $680 \pm 1^\circ$ в системе с FeCl_2 . Максимальная растворимость хлористого хрома в твердом хлористом марганце и твердом хлористом железе определена по кристаллооптическим исследованиям и составляет соответственно 41—43% и 44—47%.

Измерение давления насыщенного пара в системах хлоридов проводили методом точек кипения [13]; общее давление в приборе определяли с помощью ртутного манометра МЧР-3 с точностью до $\pm 0,5$ мм рт. ст.; температуру измеряли сдвоенной платино-платино-родиевой термпарой с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Для исследований в каждой системе было приготовлено по 5—8 сплавов, концентрация хлористого хрома в которых изменялась от 0 до 100% через каждые 12—25%.

Характеристики кристаллических решеток, $T_{пл}$ и $T_{квп}$ хлоридов

Соединение	Тип решетки	Параметры решетки			Радиус атома, Å	Радиус иона, Å	Энергия кристаллической решетки, ккал/моль	$T_{пл}$, °C	$T_{квп}$, °C	Литература
		a	b	c						
SrCl_2	Орто-ромб.	6,65	5,99	3,48	1,249	0,52	600	815	1303	10—12
CaCl_2	Ромбическ.	6,253	6,443	4,208	1,974	1,05—1,18	537	772	2000	»
MgCl_2	Гексгональная	6,233	—	—	1,599	0,65—0,82	599	714	1418	»
MnCl_2	»	6,213	—	—	1,366	0,75—0,91	600	650	1190	»
FeCl_2	»	6,212	—	—	1,141	0,47—0,79	616	677	1026	»

Давление пара над расплавом $\text{CrCl}_2\text{—CaCl}_2$ измерено в температурном интервале 1050—1100°C. Результаты измерений представлены на рис. 7,а и в координатах

$$\lg P_{\text{общ}} - \frac{110^4}{T^{\circ}\text{K}} \text{ на рис. 7,б.}$$

Из рисунков видно, что линии общего давления насыщенного пара для расплавов различного состава располагаются между линиями чис-

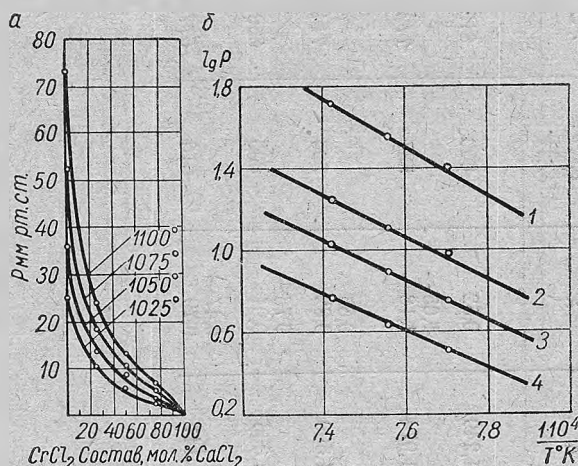


Рис. 7. Давление пара в системе $\text{CrCl}_2\text{—CaCl}_2$:
1 — CrCl_2 ; 2 — 27,14 мол. % CaCl_2 ; 3 — 50,65 мол. % CaCl_2 ;
4 — 75,51 мол. % CaCl_2 .

тых компонентов, а взаимное расположение их соответствует последовательности изменения концентрации расплавов; давление пара в системе имеет отрицательное отклонение от закона Рауля, что указывает на возможную ассоциацию в расплаве. Зависимость давления от температуры для всех составов хорошо описывается уравнением типа $\lg P = -\frac{A}{T} + B$ и в полулогарифмических координатах $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ представляет прямую линию.

Исходя из последнего уравнения, мы вычислили термодинамические характеристики процесса испарения, приведенные в табл. 11. Отсутствие резких изменений в рассматриваемых термодинамических характеристиках, а также общего давления пара в системе указывает на то, что в данной системе отсутствуют сложные комплексы образования как в конденсированной, так и в парообразной фазах.

Более сложные зависимости получаются в системе $\text{CrCl}_2\text{—MgCl}_2$ (рис. 8). Общее давление пара над составами, обогащенными хлористым магнием, почти соответствует закону Рауля; над составами, обогащенными по хлористому хрому до 75—80%, отрицательное отклонение увеличивается до образования минимума. Это может указывать на наличие химических соединений или превращений компонентов в парообразной и жидкой фазах, что легко выяснить дополнительными исследованиями. Отклонение давления от закона Рауля увеличивается с ростом температуры.

Так же как и в предыдущей системе, полученные кривые в координатах $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ дают прямую линию.

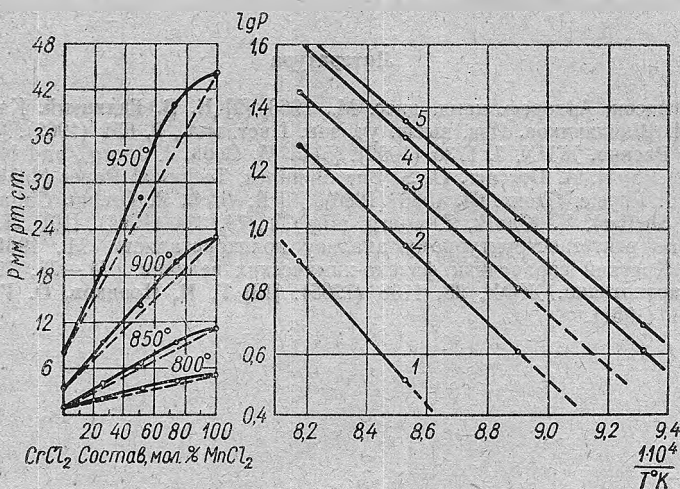


Рис. 8. Давление пара в системе $\text{CrCl}_2 - \text{MgCl}_2$:
 1 — MgCl_2 ; 2 — 73,5 мол.% MgCl_2 ; 3 — 53,67 мол.% MgCl_2 ; 4 — 49,41 мол.% MgCl_2 ; 5 — CrCl_2 ; 6 — 32,63 мол.% MgCl_2 ; 7 — 25,57 мол.% MgCl_2 ; 8 — 19,06 мол.% MgCl_2 .

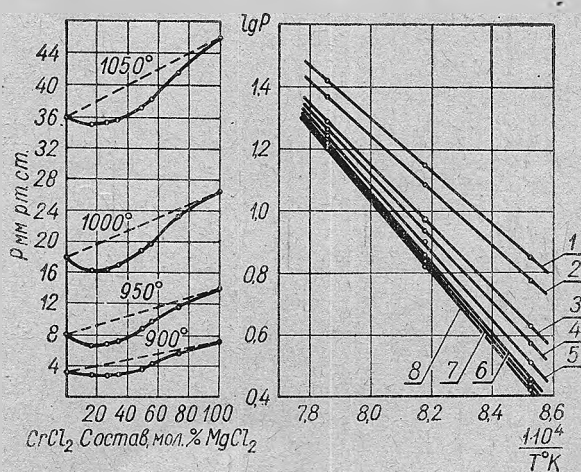


Рис. 9. Давление насыщенного пара в системе $\text{CrCl}_2 - \text{MnCl}_2$:
 1 — CrCl_2 ; 2 — 24,71 мол.% MnCl_2 ; 3 — 49,99 мол.% MnCl_2 ; 4 — 73,08 мол.% MnCl_2 ; 5 — MnCl_2 .

В системах $\text{CrCl}_2 - \text{MnCl}_2$ и $\text{CrCl}_2 - \text{FeCl}_2$ общее давление пара (рис. 9 и 10) имеет положительное отклонение от закона Рауля, увеличивающееся с ростом температуры и увеличением концентрации MnCl_2 до 75%. В остальных системах аналогичны двум предыдущим.

Полученные данные позволяют представить поведение хлоридов хрома, натрия, кальция, магния, железа, марганца при совместном их присутствии в металлургических агрегатах, например в шахтных хлораторах титанового производства.

Литература

- [1] И. А. Магидсон. Автореф. канд. дисс. М., 1963. [2] Н. В. Галицкий. Канд. дисс. Л., 1964. [3] С. Н. Школьников. Изв. высш. уч. зав. Цвет. мет., 2, 651 (1962). [4] Б. Г. Коршунов, Б. Я. Раскин. ЖНХ, 7, 1736 (1962). [5] С. М. Cook. J. Inorg., and Nuclear Chem. 25, 123 (1963). [6] Н. А. Doerner. U. S. Bur of mines, Technical Paper N 511, (1931). [7] I. C. Shiloff, J. Physic. Chem., 64, 1566 (1960). [8] R. Gret., R. Grehm. Chimia, 16, 9, 289 (1962). [9] J. Sheifert, K. Klavtk. Z. anorg. allg Ch., 74, 334 (1964). [10] Л. И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961. [11] Н. М. Барон и др. Краткий справочник физико-химических величин. М.—Л., 1965, стр. 123. [12] М. Х. Карапетьянц. ЖФХ, 28, 1136 (1965). [13] Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. ЖНХ, 6, 1951 (1961).