

## CuSO<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Üçlü Sistemin 0°C Sıcaklıkta Çözünürlük, Yoğunluk, İletkenlik, Viskozite, Tuzluluk ve Faz Dengelerinin Araştırılması

Çağatay Özbey<sup>2</sup> Hasan Erge<sup>1</sup> Vedat Adıgüzel<sup>2</sup> Ali Rıza Kul<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Bölümü,65080 Van

<sup>2</sup>Kafkas Üniversitesi Kimya Bölümü,36100 Kars

**Özet:** Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> // Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> // H<sub>2</sub>O dördümlü karşılıklı sistemin bünyesinde yer alan CuSO<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O üçlü sistemin 0°C de çözünürlüğü, yoğunluğu, iletkenliği, viskozitesi, tuzluluğu ve faz dengeleri araştırılmıştır. Araştırma sırasında söz konusu sistemin aşağıdaki bileşime sahip bir ötonik noktası tespit edilmiştir ( % kütle olarak) 2,00 CuSO<sub>4</sub>, 45,39 CuBr<sub>2</sub> ve 52,61 H<sub>2</sub>O. Bu ötonik noktada sistemin sıvı fazı ile CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ve CuBr<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kristal hidratının dengede bulunduğu saptanmıştır. Söz konusu ötonik noktanın bileşimi (% mol) 5,45 CuSO<sub>4</sub>, 94,55 CuBr<sub>2</sub> olarak tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** sistem, sülfat, bakır, kristalleşme alanı, doymun çözelti.

### Investigation of the Solubility, Density, Conductivity, Viscosity, Salinity and Phase Equilibriums in the CuSO<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Ternary Systems by the Isothermal Method at 0°C

**Abstract:** The solubility and phase equilibriums in the CuSO<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system has been investigated by the isothermal method at 0°C. For the title system an invariant thereir point has been determined as following : CuSO<sub>4</sub>-2,00 , CuBr<sub>2</sub>- 45,39 and H<sub>2</sub>O- 52,61 %.

In this point invariant two phase solid following are in equilibrium: CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O and CuBr<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O

**Key world:** system , sulphate,copper, crystallisation field, solution saturated.

#### Giriş

Fizikokimyasal analiz terimi, sistemin herhangi bir özelliğine dayanılarak (çözünürlük, viskozite, yoğunluk, iletkenlik vb. ) söz konusu sistemin bileşenlerinin, birbirlerinin karşılıklı etkileşimlerini ortaya çıkarmak için kullanılan araştırma yöntemlerinden meydana gelmiştir ( Kurnakov, 1940).

Fizikokimyasal analiz yöntemleriyle birçok göl, deniz ve yer altı su kaynaklarının ihtiva ettikleri tuzlar esasında kurulmuş olan üçlü, dördümlü ve beşli su-tuz sistemlerinin araştırılması yapılarak çizilen "Bileşim-Özellik" diyagramları esas alınır, birçok değerli kimyasal maddelerin elde edilişi, geri kazanılması, karışımlardan ayrılması ve teknolojik üretimi gerçekleştirilmiştir (Zulfugarlı ve Aliyev,1983; Aliyev ve Velieva,1985; Aliyev ve Dolinina,1989).

Hazar denizi Kara-Boğazgol sularından mirabilite mineralinin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O kristallerinin ayrılması, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>//H<sub>2</sub>O dördümlü karşılıklı su-tuz sisteminde çözünürlüğün ve denge fazlarının fizikokimyasal yöntemlerle araştırılması sonucu mümkün olmuştur (Anosov ve Pogodin,1948).

Ayrıca, kimya endüstrisinde Solvay teknolojik süreci adı ile bilinen sodanın Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> üretiminde son ürünün verimini yükseltebilmek için Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>//H<sub>2</sub>O dördümlü karşılıklı su-tuz sistemi üzerinde fizikokimyasal yöntemler kullanılarak bir araştırma gerçekleştirilmiştir (Bergman ve Vlasov,1942).

#### Materyal ve Yöntem

CuSO<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O üçlü sistemin 0°C de çözünürlüğünün ve faz dengelerinin araştırılması için Riedel-de Haen ve Merck'in tuzları kullanılmıştır.

Sistemde çözünürlüğün, viskozitenin, yoğunluğun, iletkenliğin, tuzluluğun ve dengede bulunan fazların araştırılması için elektro termostatta yerleştirilmiş özel cam kap kullanıldı ( Aliyev,1973).

Sistemin sıvı fazının viskozitesinin ölçümü Ostwald viskozimetresi, yoğunluğunun tayini 10 ml hacmi olan piknometre,iletkenlik ve tuzluluk ise "Cond 315" kondüktometri cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Sistemin sıvı fazının analizi çözeltide bulunan Cu<sup>2+</sup>, Br<sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının tayinine dayanılarak gerçekleştirilmiştir. Cu<sup>2+</sup> iyonu; kompleksometri yöntemiyle, Br<sup>-</sup> iyonu ise arjantimetrik yöntemle tayin edilmiştir (Prshibil,1960; Verbitskaya ve Romanova,1960). Sistemin katı fazının bileşiminin tayini ise Schreinemakers'in kuru kalıt yöntemiyle yapılmıştır (Schreinemahers,1888).

CuSO<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğu, iletkenliği, viskozitesi, tuzluluğu ve faz dengelerinin araştırılması sırasında sistemin CuSO<sub>4</sub>- H<sub>2</sub>O tarafından CuBr<sub>2</sub> yönünde ötonik noktaya ulaşana kadar 11 deneysel nokta ve CuBr<sub>2</sub> tarafından CuSO<sub>4</sub> yönünde ise ötonik noktaya varılana kadar 2 deneysel nokta tayin edilmiştir. Sistemin sıvı fazın ve dengede bulunan katı fazın bileşimleri ile ilgili elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. CuSO<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve dengede bulunan fazların bileşimi.

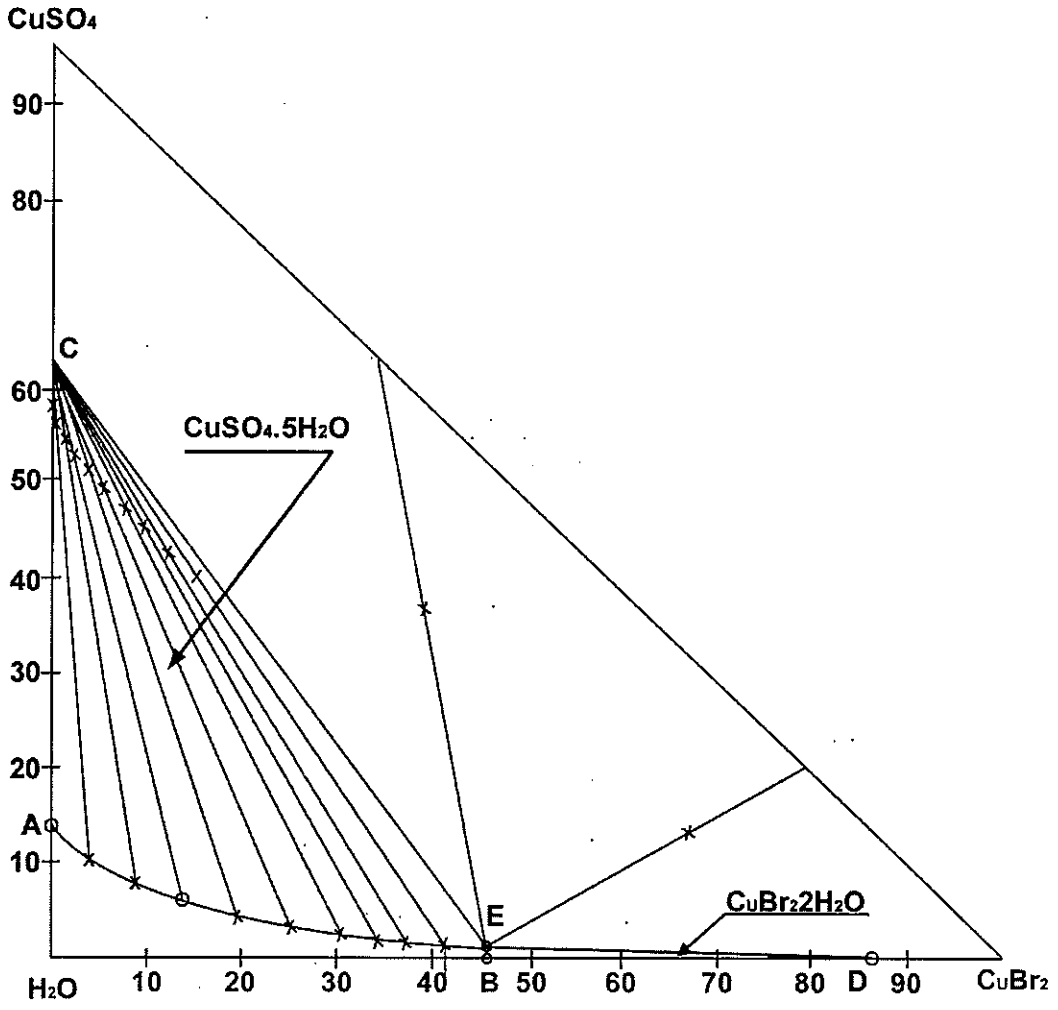
No	Sıvı Faz(% Kütle)			Kuru Kalık(%Kütle)		Katı Fazın Bileşimi
	CuSO <sub>4</sub>	CuBr <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub>	CuBr <sub>2</sub>	
1	12,94	0,00	87,06	58,32	0,00	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
2	11,02	3,34	85,64	55,98	0,94	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
3	8,83	7,67	83,50	54,63	1,34	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
4	5,67	14,01	80,32	53,34	2,65	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
5	4,32	19,34	76,34	51,45	3,39	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
6	3,35	24,98	71,67	49,32	5,96	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
7	2,67	30,35	66,98	46,38	8,37	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
8	2,34	34,01	63,65	45,04	10,34	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
9	2,22	37,02	60,76	43,63	12,29	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
10	2,10	41,66	56,24	40,95	15,72	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
11	<b>2,00</b>	<b>45,39</b>	<b>52,61</b>	<b>35,42</b>	<b>40,03</b>	<b>CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O + CuBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>
12	<b>2,00</b>	<b>45,39</b>	<b>52,61</b>	<b>14,05</b>	<b>67,24</b>	<b>CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O + CuBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>
13	0,00	47,38	52,62	0,00	78,15	CuBr <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O

Çizelge 1'de verilmiş olan bilgilere dayanılarak CuSO<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O üçlü sistemin Rosenbaum yöntemiyle faz diyagramı çizilmiştir (Şekil 1).

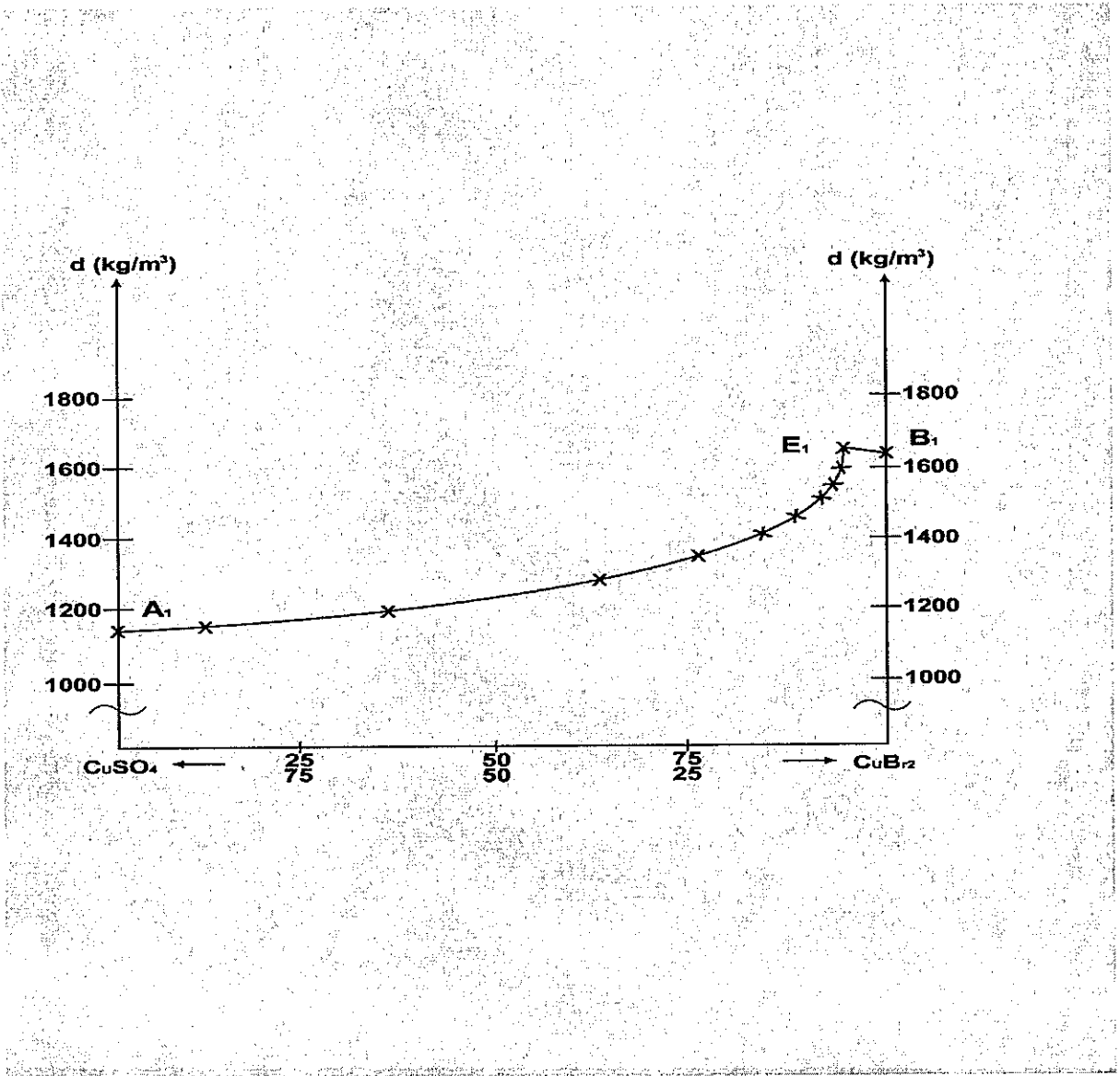
Çizelge 2. CuSO<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklıktaki yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği ve tuzluluğu.

No	Sıvı Faz (%Kütle)			yoğunluk d (kg/m <sup>3</sup> )	viskozite η (N.S.10 <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )	iletkenlik (mS/cm)	Tuzluluk
	CuSO <sub>4</sub>	CuBr <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O				
1	12,94	0,00	87,06	1135	3,51	201	40
2	11,02	3,34	85,64	1162	3,82	240	67
3	8,83	6,67	83,50	1205	4,09	283	91
4	5,67	14,01	80,32	1284	4,71	357	142
5	4,32	19,34	76,34	1346	5,20	415	181
6	3,35	24,98	71,67	1412	5,60	474	219
7	2,67	30,35	66,98	1473	6,15	556	258
8	2,34	34,01	63,65	1515	6,45	570	287
9	2,22	37,02	60,76	1553	6,72	605	312
10	2,10	41,66	56,24	1604	7,10	658	341
11	<b>2,00</b>	<b>45,39</b>	<b>52,61</b>	<b>1661</b>	<b>7,45</b>	<b>697</b>	<b>370</b>
12	<b>2,00</b>	<b>45,39</b>	<b>52,61</b>	<b>1661</b>	<b>7,45</b>	<b>697</b>	<b>370</b>
13	0,00	47,38	52,62	1638	9,64	754	400

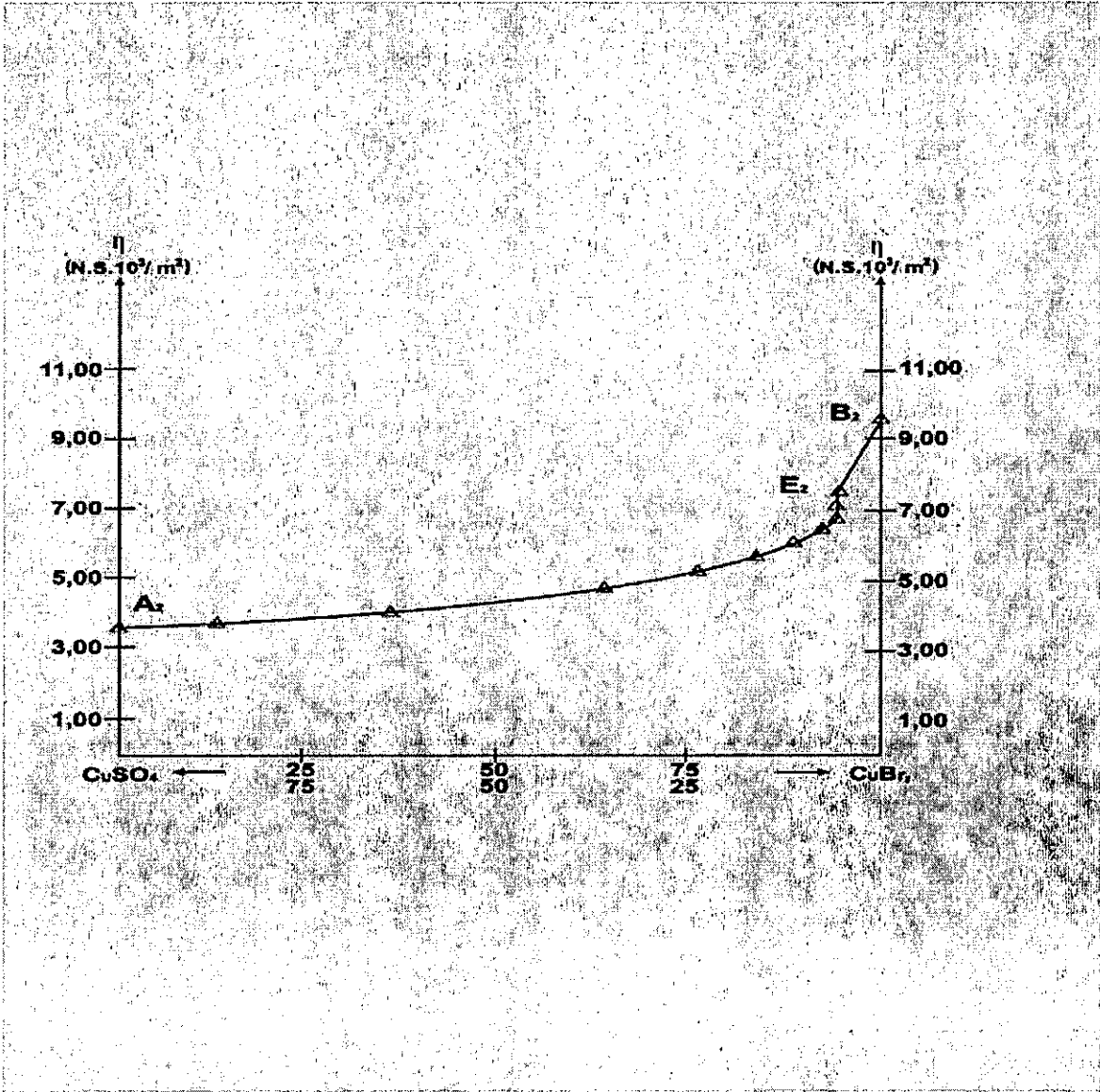
Çizelge 2'de verilmiş olan bilgilere dayanılarak CuSO<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O üçlü sisteminin 0°C sıcaklıkta sistemin Yeneke-LeChatelier yöntemiyle yoğunluk, viskozite, iletkenlik ve tuzluluk diyagramları çizilmiştir ( Şekil 2,3,4,5).



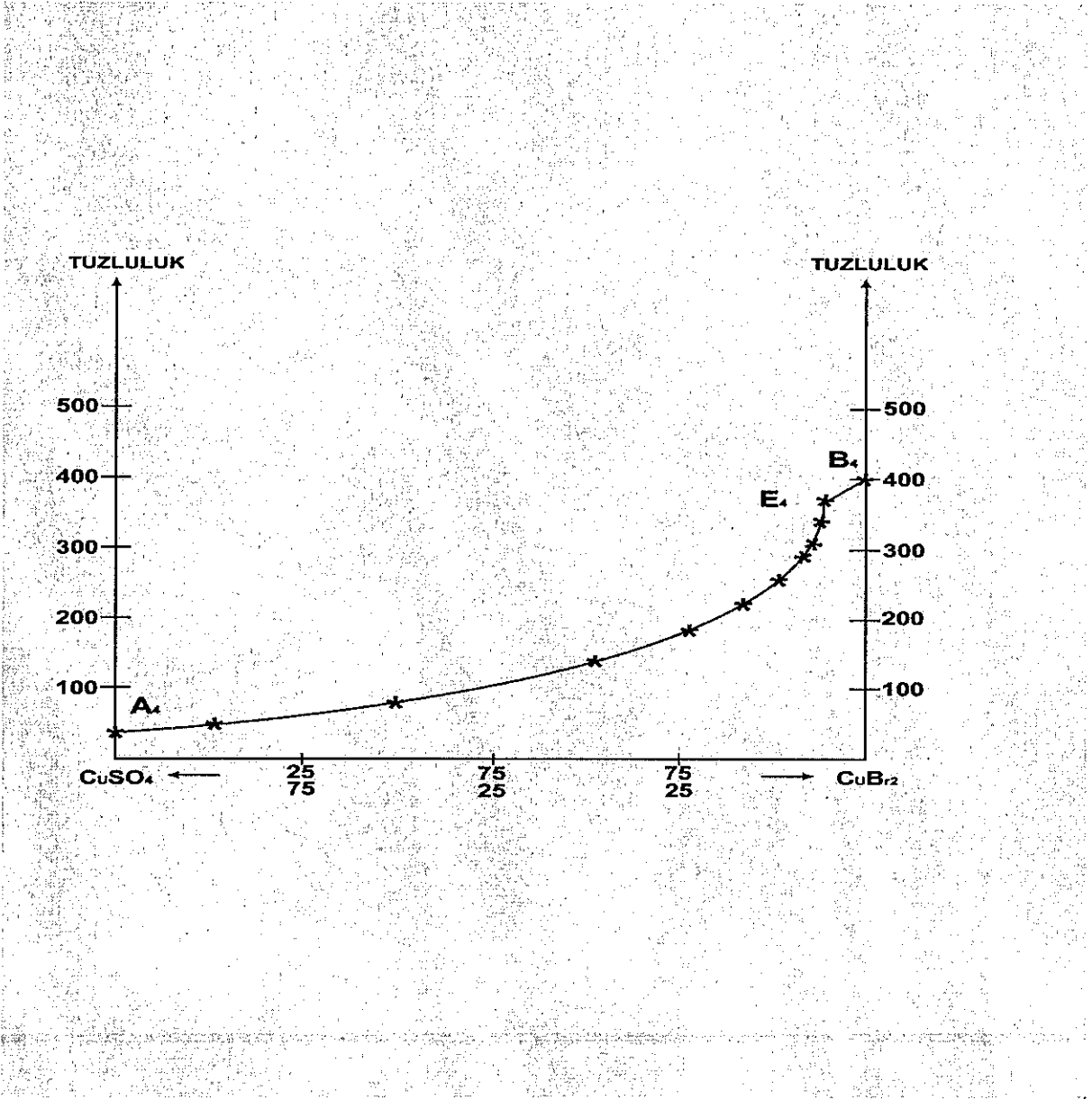
Şekil.1. CuSO<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklıktaki çözünürlüğü ve faz dengeleri diyagramı (Rosenbaum yöntemi)



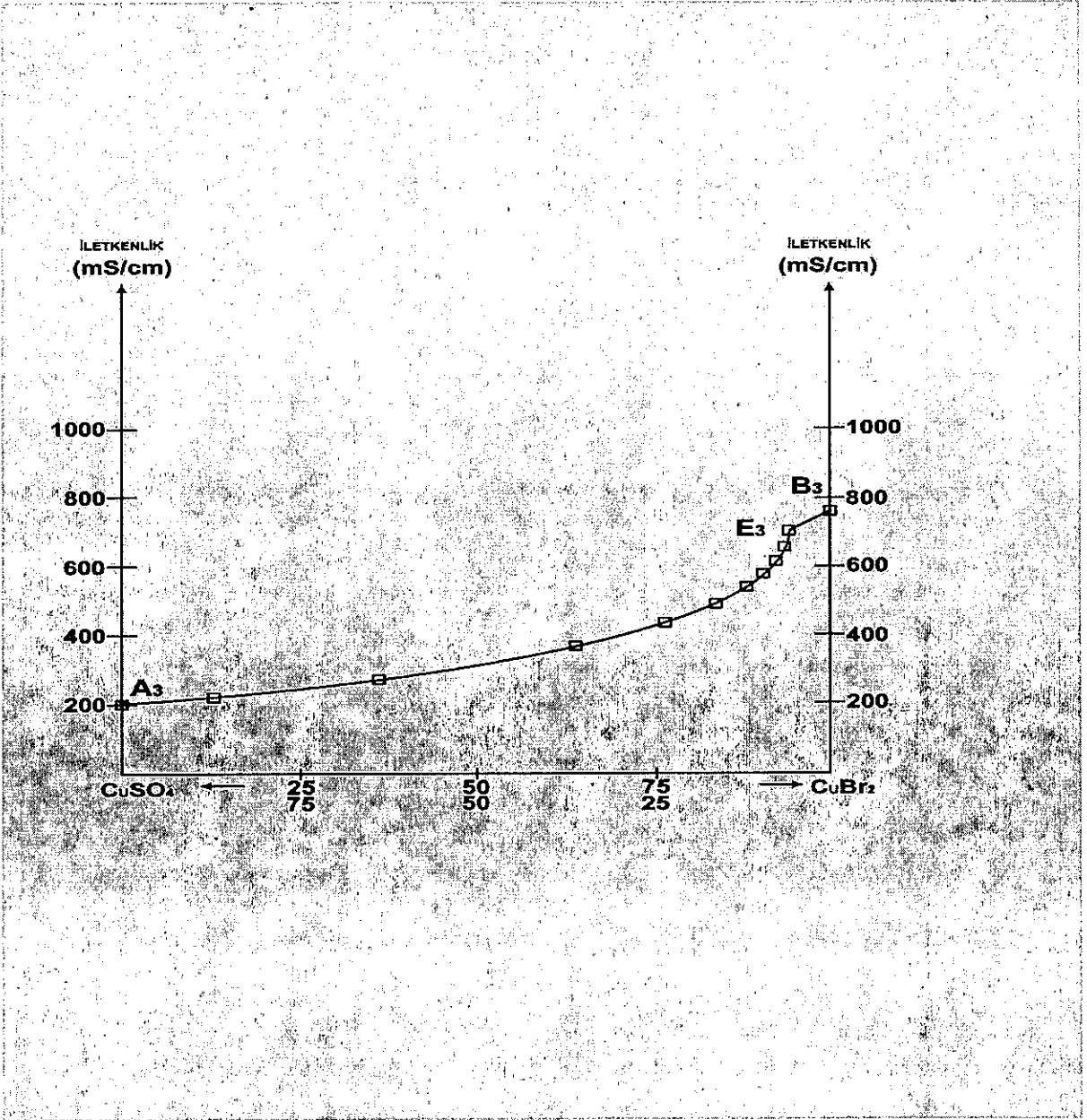
Şekil.2.  $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$  üçlü sistemin yoğunluğunun Yeneke-LeChatelier diyagramı.



Şekil.3.  $\text{CuSO}_4$ - $\text{CuBr}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemin viskozitesinin bileşim ile değişim diyagramı



Şekil. 4. CuSO<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O üçlü sistemin tuzluluğunun bileşim ile değişim diyagramı



Şekil.5. CuSO<sub>4</sub>-CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O üçlü sisteminin iletkenliğinin bileşim ile değişim diyagramı

## Tartışma ve Sonuç

$Na^+, Cu^{+2}, /Br^-, SO_4^{2-}/H_2O$  dördlü karşılıklı su tuz sisteminin bünyesinde yer alan üçlü  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  sisteminde fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlük, yoğunluk, viskozite, iletkenlik, tuzluluk ve faz dengeleri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge(1-3) ve Şekil (1-5)'de gösterilmiştir.

Elde edilen deneysel sonuçlara göre  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sisteminin basit ötonik sistemler türüne ait olduğu saptanmıştır.

Söz konusu sistemin bulundurduğu ötonik noktanın bileşimi (% kütle) 2,00  $CuSO_4$ , 45,39  $CuBr_2$  ve 52,61  $H_2O$  olarak tespit edilmiştir. Bu ötonik noktada sistemin sıvı fazı ile  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  ve  $CuBr_2 \cdot 2H_2O$  kristal hidratinin dengede bulunduğu saptanmıştır. Söz konusu ötonik noktanın bileşimi (% mol) 5,45  $CuSO_4$ , 94,55  $CuBr_2$  olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 1 ve Şekil 1'de görüldüğü gibi, 0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin araştırılması üçgenin  $CuSO_4-H_2O$  tarafından  $CuBr_2$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada,  $CuSO_4$  tuzun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiye ilave edilen  $CuBr_2$  tuzun etkisi altında %12,94'den ( $CuSO_4$  tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) azalarak %2,00'ye kadar ( $CuSO_4$  tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) düştüğü tespit edilmiştir.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin araştırılması üçgenin  $CuBr_2-H_2O$  tarafından  $CuSO_4$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada ise  $CuBr_2$  tuzun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiye ilave edilen  $CuSO_4$  tuzun etkisi altında %47,38'den ( $CuBr_2$  tuzun saf sudaki çözünürlüğü) değişerek %45,39'ya kadar ( $CuBr_2$  tuzun ötonik noktadaki çözünürlüğü) azaldığı görülmüştür.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin sıvı fazın yoğunluğunun araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 2'de ve yoğunluğun sistemde  $CuBr_2$ 'nin bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 2'de gösterilmiştir.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin araştırılması üçgenin  $CuSO_4-H_2O$  tarafından  $CuBr_2$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın yoğunluğu 1135  $kg/m^3$ 'den ( $CuSO_4$  tuzun doygun çözeltisinin yoğunluğu) sisteme  $CuBr_2$  tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 1661  $kg/m^3$ 'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki yoğunluğu) yükseldiği tespit edilmiştir.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin araştırılması üçgenin  $CuBr_2-H_2O$  tarafından  $CuSO_4$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın yoğunluğu 1638  $kg/m^3$ 'den ( $CuBr_2$  tuzun doygun çözeltisinin yoğunluğu) sisteme  $CuSO_4$  tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 1661  $kg/m^3$ 'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki yoğunluğu) arttığı saptanmıştır.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin sıvı fazın viskozitesinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 2'de ve viskozitenin sistemde  $CuBr_2$ 'nin bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 3'de gösterilmiştir.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin araştırılması üçgenin  $CuSO_4-H_2O$  tarafından  $CuBr_2$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın viskozitesi 3,51 N.S. $10^3/m^2$  değerinden ( $CuSO_4$  tuzun doygun çözeltisinin viskozitesi) sisteme  $CuBr_2$  tuzun

ilave edilmesi sonucu değişerek 7,45 N.S. $10^3/m^2$  değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki viskozitesi) arttığı saptanmıştır.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin araştırılması üçgenin  $CuBr_2-H_2O$  tarafından  $CuSO_4$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın viskozitesinin 9,65 N.S. $10^3/m^2$  değerinden ( $CuBr_2$  tuzun doygun çözeltisinin viskozitesi) sisteme  $CuSO_4$  tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 7,45 N.S. $10^3/m^2$  değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki viskozitesi) azaldığı tespit edilmiştir.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin sıvı fazın tuzluluğunun araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 2'de ve tuzluluğun sistemde  $CuBr_2$ 'nin bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 4'de gösterilmiştir.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin araştırılması üçgenin  $CuSO_4-H_2O$  tarafından  $CuBr_2$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın tuzluluğu 40'dan ( $CuSO_4$  tuzun doygun çözeltisinin tuzluluğu) sisteme  $CuBr_2$  tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 370'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki tuzluluğu) yükseldiği görülmüştür.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin araştırılması üçgenin  $CuBr_2-H_2O$  tarafından  $CuSO_4$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın tuzluluğunun 400'den ( $CuBr_2$  tuzun doygun çözeltisinin tuzluluğu) sisteme  $CuSO_4$  tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 370'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) azaldığı tespit edilmiştir.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin sıvı fazın iletkenliğinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 2'de ve iletkenliğin sistemde  $CuBr_2$ 'nin bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 5'de gösterilmiştir.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin araştırılması üçgenin  $CuSO_4-H_2O$  tarafından  $CuBr_2$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın iletkenliğinin 201 mS/cm değerinden ( $CuSO_4$  tuzun doygun çözeltisinin iletkenliği) sisteme  $CuBr_2$  tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 697 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) yükseldiği görülmüştür.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin araştırılması üçgenin  $CuBr_2-H_2O$  tarafından  $CuSO_4$  köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın iletkenliğinin 754 mS/cm değerinden ( $CuBr_2$  tuzun doygun çözeltisinin tuzluluğu) sisteme  $CuSO_4$  tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 697 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki tuzluluğu) azaldığı görülmüştür.

Bu değerlendirmeler sonucu,  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin araştırılmasında kullanılan fizikokimyasal yöntemlerin, sıvı ve katı fazların bileşimlerinin analizinde uygulanan analitik yöntemlerin ve diğer deneysel çalışmaların doğru ve mümkün olduğu kadarıyla hatasız bir şekilde gerçekleştirildiğinin ve elde edilen sonuçların yüksek derecede sağlam ve güvenilir olduklarının bariz bir göstergesi olarak kabul edilmesi düşünülebilir.

0°C sıcaklıkta  $CuSO_4-CuBr_2-H_2O$  üçlü sistemin fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği, tuzluluğu ve faz dengelerinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçların ve onların esasında kurulan ve çizilen diyagramların "HALLURJ" tuz endüstrisinde uygulanabilecek  $CuSO_4$  ve  $CuBr_2$  tuzların doğal tuz karışımlarından ve sanayi atıklarında bulunan tuz karışımlarından ayrılması yöntemlerinin fizikokimyasal esaslarının işlenip hazırlanmasında kullanılması beklenir.



#### Kaynaklar

- Anosov V.Y.; Pogodin S.A., Fizikokimyasal analizin esasları, 1948, *İzd. AN SSCB, M.*, pp. 15-18.
- Aliyev V.A.; Velieva S.M., 1985, Study of system ammonium hypophosphite-manganese hypophosphite-water at 25-degrees, *Zh. Priklad. Khim.*, N°6, pp. 1269-1271.
- Aliyev V.A.; Velieva S.M., 1985, Sodium chloride manganese-hypophosphate-water system at 20-degrees-c, *Zr. Neorg. Khim.*, 30, N°3, pp. 798-800.
- Aliyev V.A.; Dolinina R.M.; Lepechkov I.N., 1989, Potassium nitrate manganese hypophosphite water system at 20-degrees-c, *Zr. Neorg. Khim.*, 34, N°5, pp. 1324-1326.
- Aliyev V.A., 1973, Doktora Tezi, Bakü.
- Bergman A.G.; Vlasov N.A., 1942, Dok. AN SSCB, M., pp. 26-31.
- Kurnakov N.S., Fizikokimyasal Analize Giriş (Rusça), 1940, *İzd. AN SSCB, M.*, pp. 3-7.
- Prshibil, R., 1960. Kompleksy v Khimicheskoy Analize. *İzd. Inost. Lit.*:306.
- Rosenbaum, B., 1887. Roc. Trav. Chem. Payz-Bas, pp. 342-344.
- Schreinmahers., 1888. Jour. Phys. Chem., 2, pp. 513-515.
- Verbitskaya, T.D., Romanova, N.K., 1960. *Zavodskaya Laoratoriya*. 26, 818.
- Zulfugarlı D.I.; Aliyev V.A., 1983, System of manganese hypophosphite manganese chloride-water at 25-degrees-c and manganese hypophosphate sodium hypophosphate water at 40-degrees-c, *Zr. Neorg. Khim.*, 30, N°11, pp.2981-2982.