

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,  
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 51-7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ  
СОРБЦИИ НА ПРИМЕРЕ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ  
ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ  
“УДЕРЖИВАНИЯ” НА ИОНИТЕ

© 2023 г. М. А. Казначеев<sup>a,\*</sup>, Н. А. Тихонов<sup>a</sup>, Р. Х. Хамизов<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>b</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

\*e-mail: kaznacheev.michael@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принята к публикации 17.02.2023 г.

Рассмотрена динамическая модель процессов переноса и молекулярной сорбции внутри сорбционной колонны в методе “удерживания кислоты” на гелевом анионите. Используется трехслойная модель пространства, заполненного раствором, для описания процесса удерживания компонентов раствора внутри наноразмерных пор в многокомпонентной системе. Учитывается неоднородность концентраций молекул в порах сорбента, вызванная силами, действующими на полярные молекулы со стороны сорбционных центров. Данная модель позволяет рассчитать изменения концентраций компонентов во времени внутри сорбционной колонны и на основе выходных кривых концентраций, полученных экспериментально, определять характеристики процесса удерживания молекул внутри наноразмерных пор. Результаты моделирования сопоставлены с экспериментальными данными по очистке промышленной экстракционной фосфорной кислоты.

*Ключевые слова:* метод удерживания кислоты, разделение солей и кислот, химическое равновесие, математическое моделирование, молекулярная сорбция

DOI: 10.31857/S0044453723080095, EDN: QUXFQD

Открытый много лет назад метод разделения смешанных концентрированных растворов кислот и их солей на анионообменных смолах гелевого типа – метод кислотного удерживания (Acid Retardation- или AR-метод) [1], до сих пор кажется интригующим с теоретической и практической точек зрения. Процессы, основанные на этом методе, весьма просты, практически не требуют реагентов, кроме воды. Обычные AR-процессы состоят из повторяющихся рабочих циклов. Первая стадия каждого цикла заключается в пропускании смешанного раствора кислоты и солей с общим анионом через слой гелевого анионообменника в форме, равновесной с анионами раствора (во избежание реакций ионного обмена). В ходе пропускания кислота некоторое время удерживается в колонне, а растворы солей почти без задержки проходят через слой сорбционного материала – имеет место разделение. После “проскока” кислоты ее концентрированный раствор вытесняют из колонки водой или сильно разбавленным раствором вытесняемой кислоты. Процессы на основе AR-метода являются весьма перспективными в технологиях и химическом анали-

зе. В работах [2–8] развивались представления о механизме разделения в AR-методе. Н.Б. Ферантов и соавторы [2, 3] предложили механизм экстракции низкомолекулярных электролитов сшитых полиэлектролитах с различным распределением компонентов по фазам, однако причина избирательного поглощения кислот по сравнению с солями оставалась невыясненной. В.А. Даванков с соавторами [4, 5] показали полную аналогию в процессах разделения солей и кислот на гелевых ионитах и сверхсшитых сополимерах и предложили ситовой механизм проникновения ионов малого размера и эксклюзии крупных гидратированных ионов, объясняющий экспериментально наблюдаемые динамические хроматографические эффекты. Однако оставались вопросы, связанные с тем, что, в отличие от разделения кислот и солей, при разделении самих солей не наблюдается существенных эффектов даже для отличающихся по размерам ионов.

В работах [7, 9] была проведена оценка значений диэлектрической проницаемости в концентрированных ионных средах в контактирующих фазах внешнего раствора и ионита и показано,

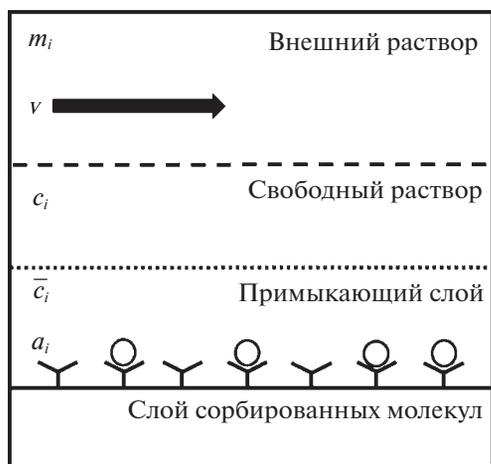


Рис. 1. Трехслойная модель сорбционной системы.

что в отличие от солей, даже сильные кислоты входят в фазу ионита преимущественно в форме молекул или прочных малогидратированных ионных пар. Это позволило нам удостовериться в предложенном В.А. Даванковым [4, 5] ситовом механизме разделения в АR-методе с тем уточнением, что в фазу гелевого ионита преимущественно проникают молекулы или нейтральные ионные пары, характеризующиеся меньшими размерами. В этом случае распределение внутри наноразмерных (условных) пор может быть неравномерным из-за конкурентной сольватации заряженных функциональных групп и противоионов анионообменника полярными молекулами кислоты вместо воды, что в принципе может быть описано как процесс концентрирования при молекулярной сорбции [9, 10]. О неравномерном распределении компонентов в фазе ионообменника говорилось и ранее в работе [11].

В отличие от предложенных ранее математических моделей разделения в методе удерживания кислоты, в настоящей работе впервые предложен модельный подход, учитывающий неравномерное распределение компонентов в фазе ионообменника. Предложен метод определения параметров молекулярной сорбции в наноразмерных порах с помощью такого моделирования на основе анализа экспериментальных выходных кривых разделения компонентов промышленной экстракционной фосфорной кислоты в АR-процессе.

### ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ

Рассмотрим процесс переноса компонентов по сорбционной колонке. Пусть ось  $x$  направлена вдоль колонки,  $x = 0$  на входе,  $x = L$  на выходе из колонки. Пусть в растворе, помимо воды, содержатся  $N$  компонентов с молярными концентра-

циями  $m_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) во всех видах (в виде ионов и молекулярных соединений). Молярные концентрации в молекулярном виде (понимая под этим молекулы и связанные ионные пары) обозначим, как  $c_i$ . Предполагается, что процесс происходит без ионного обмена.

Введем трехслойную модель пространства, заполненного раствором (рис. 1).

Построим математическую модель для каждого слоя.

Первый слой – внешний раствор, заполняющий проточные каналы между зернами сорбента. В нем выполнены уравнения переноса вещества:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial m_i}{\partial t} + v \frac{\partial m_i}{\partial x} &= -J_i, & m_i|_{x=0} &= m_i^b(t), \\ m_i|_{x=L} &= m_i^0(x), \end{aligned} \quad (1)$$

где индекс  $i$  обозначает рассматриваемый химический элемент,  $m_i$  – суммарная концентрация  $i$ -го элемента в содержащих его соединениях,  $\varepsilon$  – пористость сорбента,  $v$  – скорость потока сквозь колонку с сорбентом,  $J_i$  – поток элемента в наноразмерные поры.

Граничные  $m_i^b(t)$  и начальные  $m_i^0(x)$  условия определяются режимом проведения процесса.

Второй слой – внутренний раствор в гелевом пространстве наноразмерных порах зерен сорбента. Он условно делится на две части.

Первая из них – “свободный раствор”, находящийся в микро- и мезопорах на относительно удалении от полимерных цепей сорбента. В этой части концентрации компонентов такие же, как во внешнем растворе [11]. Молекулярные концентрации в “свободном” внутреннем растворе равны  $c_i$ .

Вторая часть – это тонкий слой, примыкающий к полимерным цепям сорбента (будем для краткости называть его просто “примыкающий” слой). Обозначим молекулярные концентрации в нем как  $\bar{c}_i$ . В этом слое проявляются силы притяжения, действующие на полярные молекулы со стороны сорбционных центров. Действие этих сил различно для молекул разной степени полярности и разного размера – молекулы по-разному притягиваются к сорбционным центрам. Поэтому концентрации различного вида молекул в “примыкающей” части отличаются от концентраций в “свободном растворе”.

Было бы желательно рассматривать не концентрации, а активности компонентов. Однако переход к активностям при количественном расчете процесса требует значительно большей информации, поэтому будем рассматривать процесс в терминах концентраций.

В процессе сорбции имеет место конкуренция между молекулами разного вида (включая полярные молекулы воды). При фиксированном значении  $c_i$ , с увеличением значений  $c_j$  ( $i \neq j$ ), изменяется концентрация  $\bar{c}_i$ . Она будет уменьшаться тем больше, чем сильнее притягиваются молекулы  $j$ -го типа к сорбирующим центрам, чем они крупнее и сильнее экранируют центры сорбции от молекул  $c_i$ . Изменение  $c_i$ , при фиксированных  $c_j$ , влечет за собой изменение  $c_w$  и, тем самым, также сказывается на отношении  $\bar{c}_i/c_i$ .

Учитывая сказанное, будем считать, что связь  $c_i$  и  $\bar{c}_i$  можно представить в виде:

$$\frac{c_i}{\bar{c}_i} = 1 + \sum_j k_{ij}c_j, \quad (2)$$

где  $k_{ij}$  — коэффициенты, характеризующие молекулярную сорбцию.

Третий — слой сорбированных молекул на поверхности полимерных цепей.

Пусть  $a_i$  — молярная концентрация  $i$  сорбированного вещества, а  $A_i$  — молярная концентрация  $i$ -го вещества в сорбированном виде, равновесная значению  $\bar{c}_i$ . Связь между  $\bar{c}_i$  и  $A_i$  будем описывать соотношением:

$$\mu_i \frac{\bar{c}_i}{A_i} = \dots = \frac{c_w}{A_w}, \quad (3)$$

где коэффициенты  $\mu_i$  характеризуют селективность сорбционных центров к молекулам  $i$ -го типа. Индекс  $w$  соответствует воде.

Изменение  $a_i$  во времени будем описывать уравнением кинетики сорбции:

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = J_i = \beta(A_i - a_i). \quad (4)$$

Химическое равновесие в растворе будет описываться соответствующими уравнениями диссоциации, материального баланса и электронейтральности. Результат пока формально запишем в виде вектор-функции:

$$\mathbf{c} = \mathbf{f}(m_1, \dots, m_N), \quad (5)$$

где  $\mathbf{c}$  — вектор концентраций молекул каждого вещества,  $\mathbf{f}$  — вектор-функция, выражающая связь между общим количеством вещества каждого химического элемента и концентрациями молекул конкретных веществ,  $N$  — общее число различных химических элементов. Функция  $f$  будет обсуждаться ниже. Соотношения (1)–(5) позволяют при заданных коэффициентах рассчитать выходные кривые. Сопоставляя эти кривые с полученными в эксперименте, можно определить все параметры модели и тем самым определить характеристики молекулярной сорбции в микропорах

(параметры  $k_{ij}$  в (2) и  $\mu_i$  в (3)). Поскольку вода доминирует в растворе, то в (3) удобно вместо  $\mu_i$  в дальнейшем рассматривать следующие коэффициенты  $\alpha_i$ :

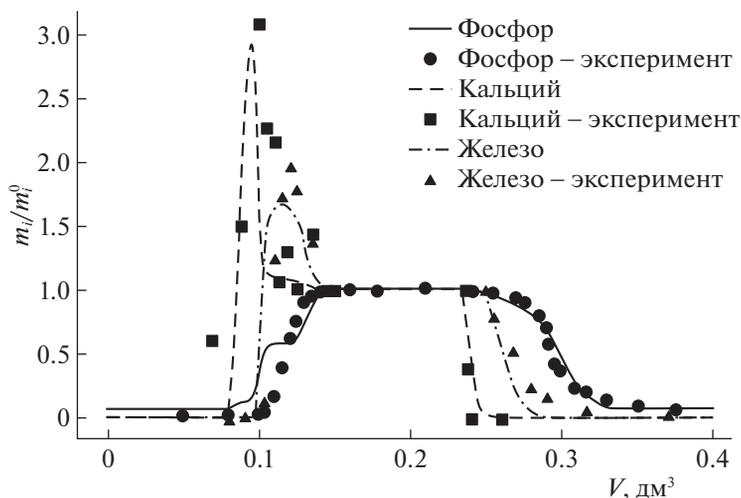
$$\alpha_i = \mu_i \frac{A_w}{c_w}. \quad (6)$$

В выражении (5) предполагается, что концентрации  $c_i$  во “внутреннем” растворе связаны с  $m_i$  во “внешнем” растворе. Это означает, что должны быть учтены эффекты, приводящие к такой взаимосвязи. Так, например, в [9] рассматривается сорбция сильных электролитов, которые во “внешнем” растворе в большей степени диссоциированы на ионы, а во “внутреннем”, в силу изменения диэлектрической проницаемости, концентрация молекул возрастает.

Для определения характеристик молекулярной сорбции необходимо рассматривать экспериментальные данные для процессов, в которых одновременно происходит сорбция нескольких компонентов. Такие данные содержатся в работах [7, 12], где приводятся результаты эксперимента по очистке экстракционной фосфорной кислоты от солевых примесей. В соответствии с этими данными, показанными точками на рис. 2, при пропускании через колонку исходного раствора вначале из нее выходит разбавленный раствор фосфорной кислоты, оставшийся в свободном объеме (в порозном пространстве между зернами, а также выше и ниже слоя анионита) после предыдущей стадии вытеснения кислоты. Затем из колонки выходят смешанные растворы солевых компонентов и последней начинает выходить концентрированная фосфорная кислота. После достижения равновесия составы растворов на входе и выходе из колонны становятся одинаковыми. На стадии вытеснения концентрированного раствора кислоты ее разбавленным раствором или просто водой, из колонки вначале выходят остатки солевых компонентов, а затем раствор очищенной кислоты. Хвостовые разбавленные фракции этого раствора используются для приготовления вытесняющего раствора для следующего цикла, так что процесс является практически безреагентным и замкнутым. На рис. 2 показаны выходные кривые нескольких макрокомпонентов, которые необходимы в данной работе для целей моделирования, полная информация приведена в работе [7].

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНОЙ СОРБЦИИ

Макрокомпонентами ЭФК, которые следует включать в модель, являются: сама фосфорная кислота, соли кальция, железа и алюминия [12]. В рассматриваемых условиях системы:  $\text{FePO}_4$  —



**Рис. 2.** Концентрации фосфора, кальция и железа во всех формах (в виде ионов и в составе молекул), нормированные на исходные концентрации этих элементов, полученные на выходе из колонки в эксперименте [7] и на основе численного моделирования ( $m_i/m_i^0$ ).

$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AlPO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  ведут себя похожим образом (имеют одинаковую валентность, близкие равновесные параметры и растворимость [13, 14]). Для того, чтобы избежать громоздких расчетов и упростить описание, их объединяем в один компонент, который условно назовем “железо”.

При этих первичных предположениях в рассматриваемой системе будут следующие компоненты:  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$ ,  $\text{FePO}_4$  (всего 13 компонентов).

Химическое равновесие в рассматриваемой системе будет определяться системой нелинейных уравнений, представленных ниже. Это

– уравнения диссоциации:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}, \quad (7)$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]},$$

$$K_{s1\text{Ca}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]}, \quad K_{s2\text{Ca}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaHPO}_4]}, \quad (8)$$

$$K_{s3\text{Ca}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{Ca}^{2+}]^3}{[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]},$$

$$K_{s1\text{Fe}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^3[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]}, \quad K_{s2\text{Fe}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^3[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3]}, \quad (9)$$

$$K_{s3\text{Fe}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FePO}_4]}$$

(входящие в эти уравнения константы диссоциации  $K$  содержатся в справочных материалах [14–16])

– уравнения материального баланса:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] + [\text{CaHPO}_4] + 2[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] + 3[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3] + 3[\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3] + [\text{FePO}_4] = m_p, \quad (10)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] + [\text{CaHPO}_4] + 3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = m_{\text{Ca}}, \quad (11)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3] + 2[\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3] + [\text{FePO}_4] = m_{\text{Fe}} \quad (12)$$

– уравнение электронейтральности:

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] - [\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 2[\text{HPO}_4^{2-}] - 3[\text{PO}_4^{3-}] = 0, \quad (13)$$

где  $m_p$  – полное количество фосфора,  $m_{\text{Ca}}$  и  $m_{\text{Fe}}$  – аналогичное полное количество вещества для кальция и железа. Соответственно, уравнения (7) описывают реакции образования фосфорной кислоты и ее ионов, уравнения (8) реакции образования солей кальция, уравнения (9) солей железа, (10) выражает материальный баланс по фосфору, (11) по кальцию, (12) по железу.

В данной системе не рассматривается образование осадка солями кальция и железа. В эксперименте [7] при промывке слабым раствором фосфорной кислоты осадок не наблюдался.

Уравнения (7)–(13) позволяют рассчитать молекулярные концентрации компонентов раствора  $c_i$  ( $i = P, Ca, Fe$ ) в любом сечении колонки, зная общие количества веществ каждого химического элемента  $m_i$  в этом сечении. Иными словами, рассчитать функцию  $c = f(m_1, \dots, m_N)$ , фигурирующую в (5).

Концентрации веществ, подающиеся на вход сорбционной колонки, должны быть учтены в граничных условиях уравнения (1). В соответствии с условиями эксперимента [7] имеем:  $m_{P|x=0} = 2.549$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m_{Ca|x=0} = 0.024$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m_{Fe|x=0} = 0.161$  моль/дм<sup>3</sup>.

Рассмотрим набор выходных кривых, полученных в эксперименте работы [7] и сравним их с результатами математического моделирования (рис. 2). Необходимо выяснить, существует ли такой набор коэффициентов  $k_{ij}$ , фигурирующих в уравнении (2), и коэффициентов  $\alpha_i$ , фигурирующих в уравнении (6) (где  $i, j = P, Ca, Fe$ ), который позволяет воспроизвести весь комплекс характерных показателей выходных кривых в эксперименте. Для каждого элемента необходимо воспроизвести положение, высоту и площадь пика выходной концентрации, положение спада всех концентраций при промывке и форму участка перехода выходных концентраций на спад, а также форму кривых концентраций при промывке. Если такие коэффициенты существуют, то нужно добиться наилучшего совпадения с экспериментом при минимальном числе определяемых параметров. Полученные коэффициенты представлены в таблице 1.

Число подобранных параметров является небольшим и они определяются достаточно устойчиво, учитывая число характерных показателей на выходных кривых. Это определяет надежность полученного результата. Как показали расчеты при имеющихся значениях концентраций веществ и точности эксперимента равными нулю можно считать лишь  $k_{Fej}$  и  $k_{Caj}$ .

Попытки приравнять все  $k_{ij}$  ( $i \neq j$ ) к нулю привели к сильным отклонениям результатов расчета от опытных данных. Это свидетельствует о невозможности рассматривать весь объем nanopores, как однородную среду и описывать равновесие при сорбции соотношениями типа изотермы Ленгмюра. Необходим учет двух зон внутри поры: раствора на относительном удалении от по-

**Таблица 1.** Параметры молекулярной сорбции, определенные в ходе моделирования

Константа	Величина
$\alpha_P$	0.5525
$\alpha_{Ca}$	0.665
$\alpha_{Fe}$	2.04
$k_{PP}$	0.065
$k_{PCa} = k_{PFe}$	4.3

лимерных цепей сорбента и тонкого слоя, прилегающего к полимерным цепям сорбента. Связь молекулярных концентраций в этих зонах при имеющейся точности эксперимента может быть описана уравнениями (2).

Таким образом, предложена физическая модель молекулярной сорбции, которая учитывает неоднородность концентрации компонентов в наноразмерных порах. На основе математического моделирования показана возможность определения количественного вклада этого эффекта, недоступного прямому измерению, в характеристики сорбции из многокомпонентного раствора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hatch M.J., Dillon J.A. // I&EC Process Design and Development. 1963. V. 2. № 4. P. 253. <https://doi.org/10.1021/i260008a001>
2. Ферантонтов Н.Б., Горшков В.И., Трбов Х.Т., Парбузина Л.Р. и др. // Журн. физ. химии А. 1996. Т. 70. № 5. С. 904.
3. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R. et al. // React. Funct. Polym. 2006. V. 66. № 12. P. 1749. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.08.005>
4. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. // J. Chromatography A. 2005. V. 1100. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.09.007>
5. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. // J. Sep. Sci. 2009. V. 32. № 1. P. 64. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800449>
6. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А. и др. // Сорб. хромат. процессы. 2011. Т. 11. № 1. С. 77.
7. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva A.N. et al. // Geochem. Inter. 2016. V. 54. № 13. P. 1221. <https://doi.org/10.1134/S0016702916130085>
8. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Подгорная Е.Б., Груздева А.Н. // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 3. С. 186. <https://doi.org/10.1134/S0044450219030071>
9. Sidelnikov G.B., Tikhonov N.A., Khamizov R.K., Krachak A.N. // Math. Models Comp. Simulations. 2013.

- V. 5. № 6. P. 501.  
<https://doi.org/10.1134/S2070048213060112>
10. *Глотова Е.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н.* // Вестн. Моск. универ. Серия 3: Физика. Астрономия. 2013. № 1. С. 64.
11. *Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T. et al.* // *React. Funct. Polym.* 1999. V. 41. P. 213.
12. *Казначеев М.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х.* // Сорбц. хромат. Процессы. 2021. Т. 21. № 4. С. 547.  
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3639>
13. *Brosheer J.C., Lenfesty E.A., Anderson J.F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. № 23. P. 5951.  
<https://doi.org/10.1021/ja01652a016>
14. *Galal-Gorchev H., Stumm W.* // *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry.* 1963. V. 25. Iss. 5. P. 567.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(63\)80243-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(63)80243-2)
15. *Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др.* Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика растворов, электродные процессы. Москва, Химия, 1965, 1008 с.
16. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии, издание четвертое. М.: Химия, 1971. 456 с.