

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСИ В РАСТУЩИХ КРИСТАЛЛАХ ДЕВЯТИВОДНОГО МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ

II. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ МНОГОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ

С. Г. БАБАЯН и С. С. ИСАХАНЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 26 IX 1967

Исследована кинетика кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а также распределение ионов кальция в присутствии ионов алюминия.

Распределение ионов кальция хорошо описывается эмпирической формулой, схожей с уравнением Ратнера.

Произведена оценка емкости адсорбционной фазы по отношению к ионам кальция кристаллов, растущих в стационарных условиях. Подсчитано число ионов кальция и алюминия на растущей поверхности.

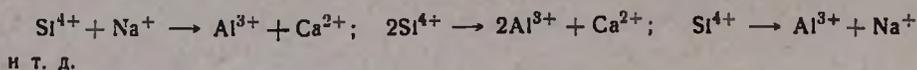
Для практически полного удаления ионов кальция из пересыщенного раствора на первой стадии кристаллизации достаточно ввести в пересыщенный раствор $1,5 \cdot 10^{-3}$ г/л ионов алюминия.

Рис. 5, библиографических ссылок 12.

Механизм воздействия многовалентных ионов и поверхностно-активных веществ на процесс распределения микропримеси до настоящего времени остается не выясненным. Можно полагать, что в каждом конкретном случае он будет отличным, зависящим от характера процесса соосаждения.

В силикатах, отличающихся закономерным включением большого количества примеси, воздействие многовалентных ионов может идти по еще более сложному механизму. Так, например, в силикатных соединениях наблюдается определенная взаимосвязь между поведением включений ионов алюминия и щелочных и щелочно-земельных элементов.

Роль алюминия в структуре силикатов может быть двоякой. Как компонент анионного радикала Al^{3+} может находиться, также как и Si^{4+} , в четверном окружении ионов кислорода, причем замещение Si^{4+} на Al^{3+} возможно лишь в том случае, когда последний удерживает на себе отрицательный заряд [1]. Избыточный отрицательный заряд алюмоокислородного тетраэдра должен быть компенсирован каким-либо катионом в соответствии со стехиометрией данного соединения [2]. Следовательно, возникновение AlO_4^{5-} вследствие замещения может происходить при одновременном участии в строении решетки катионов с небольшим зарядом (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и т. д.). Замещение Si^{4+} на Al^{3+} может идти по следующим возможным механизмам:



Как отдельный катион, алюминий совместно с другими катионами может участвовать в нейтрализации отрицательного заряда аниона.

Для девятиводного метасиликата натрия непосредственное замещение Na^+ на Al^{3+} маловероятно вследствие существенной разницы в размерах ионных радиусов ($r_{\text{Na}} = 0,98$, $r_{\text{Al}} = 0,57 \text{ \AA}$) и зарядов.

Экспериментальная часть

Исследование процесса сосаждения ионов кальция с растущими кристаллами $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии Al^{3+} велось по методике, описанной нами [3]. Алюминий вводился в виде соли $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При добавлении расчетного количества $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в пересыщенный раствор метасиликата натрия, вследствие образования местного пересыщения, мгновенно выпадает хлопьевидный осадок алюмосиликата, который растворяется с большим трудом даже при нагревании раствора. Осадок не образуется, если $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ предварительно растворить в 5 мл дистиллированной воды. Алюминий вводится в количествах $8,7 \cdot (10^{-2} - 10^{-3}) \text{ г/л}$. Кинетика кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии Al^{3+} изучалась с помощью радиоактивного изотопа натрия — Na^{22} ($t = 14^\circ$, $n = 1000 \text{ об/мин}$). Результаты опытов показаны на рисунках 1–5.

Обсуждение результатов

Воздействие многовалентных ионов на кинетику кристаллизации может сказаться как на стадии процесса зародышеобразования, так и на скорости роста кристаллов.

Произведем оценку количества $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, которое переходит в твердую фазу вследствие зародышеобразования.

Нами было показано, что в интенсивно перемешиваемом растворе Na_2SiO_3 ($n = 1000 \text{ об/мин}$), число центров кристаллизации N_{min} колеблется в пределах $(0,1 - 0,5) \cdot 10^{-8}$ [3]. Средний размер кристаллов минимального размера равен $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. При допущении, что центры кристаллизации кубической формы, масса всех центров составит $m = r^3 \cdot d \cdot N = 25 \cdot 10^{-12} \cdot 0,3 \cdot 10^{-8} \cdot 2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ (d — плотность кристаллов, равная $\sim 2 \text{ г/см}^3$). Для количественной оценки участия стадии зародышеобразования в процессе сосаждения ионов кальция регистрируемое количество твердой фазы должно быть, по крайней мере, на один порядок меньше, т. е. $\sim 10^{-4} \text{ г}$. Достоверное определение такого количества метасиликата натрия в пределах точности эксперимента не представляется возможным, вследствие чего процесс зародышеобразования нами специально не будет рассматриваться.

Основной эффект воздействия Al^{3+} на кинетику кристаллизации $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ следует ожидать на стадии роста кристаллов, т. е. по истечении первого периода кристаллизации [3]. Действительно, при введении в гомогенный пересыщенный раствор $5,6 \cdot 10^{-2}$ г/л алюминия кинетика кристаллизации $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ претерпевает существенные изменения (рис. 1). Первая стадия процесса — стадия интенсивного зародышеобразования, практически остается без изменения.

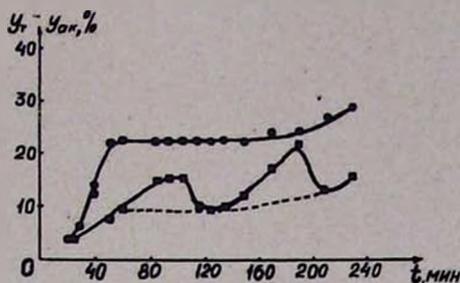


Рис. 1. Кинетика кристаллизации $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ в присутствии ионов алюминия ($Al = 5,6 \cdot 10^{-2}$ г/л). Кинетика кристаллизации регистрирована с помощью: ● — титрации; ■ — радиоактивного изотопа натрия Na^{22} .

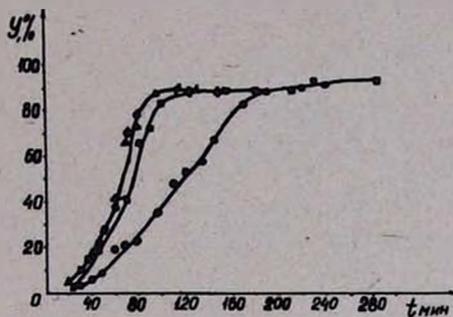


Рис. 2. Кинетика кристаллизации $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ в присутствии алюминия различных концентраций, ● — $Al = 5,6 \cdot 10^{-3}$; ■ — $Al = 2,8 \cdot 10^{-3}$; ▲ — $Al = 1,1 \cdot 10^{-3}$; ◆ — $Al = 5,6 \cdot 10^{-4}$ г/л.

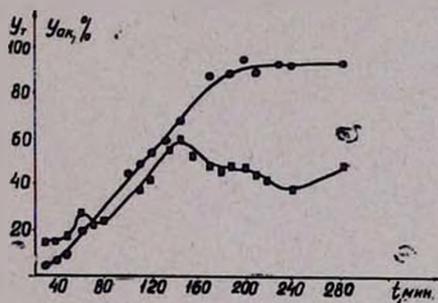


Рис. 3. Зависимость количества $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, перешедшего в твердую фазу от времени в присутствии алюминия. Y_T — количество твердой фазы, определенное путем титрации; $Y_{ак}$ — по данным измерения активности ($Al = 5,6 \cdot 10^{-3}$ г/л).

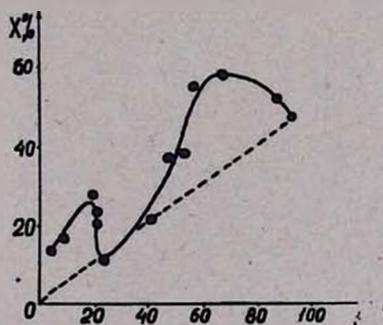


Рис. 4. Распределение изотопа натрия — Na^{22} в присутствии алюминия ($Al = 5,6 \cdot 10^{-3}$ г/л) в зависимости от количества $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (Y), перешедшего в твердую фазу в процессе кристаллизации (пунктирная линия — теоретическая кривая, отвечающая распределению изотопа натрия в соответствии с уравнением 1).

Об этом свидетельствуют неизменность латентного периода и кривые снятия пересыщения (рис. 1—3). Основное воздействие Al^{3+} наблюдается на второй стадии после выпадения в твердую фазу 22,1%

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В продолжении широкого интервала времени (50—150 мин.) процесс снятия пересыщения практически прекращается.

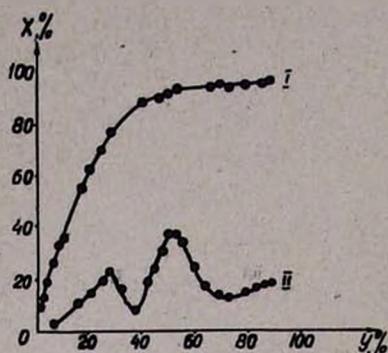


Рис. 5. Соосаждение кальция (X) совместно с алюминием в зависимости от количества $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, перешедшего в твердую фазу в процессе кристаллизации (алюминий добавляется в количествах $5,6 \cdot 10^{-3}$, $2,8 \cdot 10^{-3}$ и $5,6 \cdot 10^{-4}$ г/л). I—кривая, в присутствии Al, II—кривая, в отсутствие Al.

Такая картина реализуется в случае, когда поверхностно-активная примесь, не участвуя непосредственно в процессе роста кристаллов, путем образования своеобразного „частокола“ около растущей ступени препятствует нормальному росту [4].

Возможно при введении Al^{3+} твердая фаза будет подвергаться перекристаллизации, поскольку в течение продолжительного времени гетерогенная система пребывает в метастабильном состоянии (рис. 1).

От величины перекристаллизации будет зависеть степень распределения радиоактивного изотопа натрия между пересыщенным раствором Na_2SiO_3 и твердой фазой. В случае неоднократной перекристал-

лизации твердой фазы радиоактивный изотоп равномерно распределится между фазами в соответствии с соотношением:

$$\frac{N_{\text{Nat}}}{N_{\text{Nap}}} = \frac{N'_{\text{Nat}}}{N'_{\text{Nap}}}, \quad (1)$$

где N_{Nat} и N_{Nap} — количества стабильного изотопа в твердой фазе и в растворе; N'_{Nat} и N'_{Nap} — количества радиоактивного изотопа в твердой фазе и в растворе.

Теоретическая кривая, отвечающая приведенному соотношению, показана на рисунках 1 и 4 (пунктирная линия). Из рисунков видно, что, несмотря на благоприятные условия, твердая фаза не подвергается оствальдовой перекристаллизации.

Воздействие алюминия особенно сильно должно сказаться при исследовании распределения кальция с растущими кристаллами. Как было показано выше, образование AlO_4^{5-} может идти при одновременном участии в строении решетки катионов с небольшим зарядом, в частности Ca^{2+} . С другой стороны, замещение Si^{4+} на Al^{3+} возможно лишь в случае, когда последний удерживает на себе отрицательный заряд [1]. Можно показать, что между процессами замещения Si^{4+} на Al^{3+} и распределением Ca^{2+} существует корреляционная связь. Эта связь, очевидно, аналогична той, которая имеет место между потенциалообразующими ионами и ионами, компенсирующими

избыточный заряд поверхности при образовании двойного электрического слоя на стабильной поверхности твердого тела [5]. Кройтом и Виллингенем показано, что избыточными потенциалообразующими ионами могут быть только собственные или изоморфные ионы, способные образовывать твердые растворы [6]. Согласно Ратнеру [7]:

$$N_n = \frac{c(\varphi_0 - \varphi)}{n \cdot F} + \frac{cRT}{n^2 F^2} \ln m_+, \quad (2)$$

где N_n — количество потенциалообразующих ионов; φ_0 — скачок потенциала в стандартном растворе; φ — скачок потенциала, создаваемый диполями; c — емкость ионного двойного слоя; n — валентность; F — число Фарадея; m_+ — молярная концентрация потенциалообразующего иона.

На примере изучения адсорбции йода на диализованных золях йодида серебра было показано, что N_n в широких пределах изменения концентрации йода (10^{-3} — 10^{-6} М) линейно зависит от $\ln m_+$ [6], откуда следует, что величины c и φ_0 слабо зависят от концентрации потенциалообразующего иона. С другой стороны, по теории Дебая и Хюккеля известно, что емкость двойного слоя зависит не только от его структуры, но является в общем случае функцией T , состава и свойства растворов, а также свойств присутствующих в них ионов.

Следует отметить, что уравнение (2) было выведено при условии установления истинного термодинамического равновесия в системе раствор—двойной электрический слой—поверхность твердой фазы, и безусловное использование его для описания процессов, имеющих место на растущей поверхности кристалла, не может быть оправдано. Однако некоторые количественные оценки, очевидно, могут быть произведены.

В системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+}$ можно принять, что скачок потенциала на границе раствор—растущая поверхность кристаллов определяется в основном количеством Al^{3+} , замещающим Si^{4+} в кремнекислородных тетраэдрах и удерживающим на себе отрицательный заряд [1]. Поскольку этот процесс может иметь место только при участии ионов Ca^{2+} , то в соответствии с предполагаемым механизмом распределения алюминия и кальция, в первом приближении можно принять, что на растущей поверхности в каждый момент времени число потенциалообразующих ионов (ионов Al^{3+}) равно $\sim 2X_t'$ (где X_t' — число ионов Ca^{2+} , перешедших в твердую фазу в момент времени t). Это допущение может быть справедливо, если рассматривать рост кристаллов и распределение Al^{3+} и Ca^{2+} как сумму стационарных процессов [8], т. е. при условии, что кристаллы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ имеют достаточно малую скорость роста, и в каждый момент времени между поверхностью твердой фазы и объемом раствора устанавливается равновесие. При исследовании кинетики кристаллизации

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1000$ об/мин) в отсутствие Al^{3+} было показано, что кристаллы твердой фазы действительно характеризуются малой скоростью роста \bar{f} [3]. В момент снятия пересыщения на $\sim 35\%$, $\bar{f} = 3,2 \cdot 10^{-7}$ см/сек, что почти на два порядка меньше значений \bar{f} для несиликатных неорганических солей [9]. Введение Al^{3+} еще больше уменьшает скорость роста кристаллов (рис. 1).

При полном снятии пересыщения количество девятиводного метасиликата натрия в растворе уменьшается на $49,1\%$ (рис. [4]). На второй стадии процесса в твердую фазу переходит $25-30\%$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; при этом соосаждается максимальное количество кальция. Кальций соосаждается из растворов, в которых количество Al^{3+} изменяется в широких пределах ($5,6 \cdot 10^{-4} \leq \text{Al} \leq 5,6 \cdot 10^{-2}$ г/л). На первой стадии процесса кристаллизации относительная независимость X_{max} от количества Al^{3+} указывает на постоянство параметров растущей поверхности.

С другой стороны, при изменении концентрации раствора на $25-30\%$ вряд ли может иметь место количественное изменение состояния кальция. Измеряя диффузионную способность ионов кальция и натрия в растворах Na_2SiO_3 в широком диапазоне изменения концентрации последнего, нами было показано, что D в интервале концентрации $150-250$ г/л сохраняет постоянство ($D = 17,4 \cdot 10^{-5}$ см²/сек), в указанном интервале изменяется в пределах $(13,0-22,4) \cdot 10^{-5}$ см²/сек [10].

Таким образом, можно принять, что свойства микро- и макрокомпонентов в процессе кристаллизации и до полного снятия пересыщения не изменяются.

Экспериментальные данные по исследованию соосаждения микроколичеств Ca^{2+} с растущими кристаллами в присутствии Al^{3+} хорошо (с точностью до $2-3\%$) описываются эмпирической формулой (рис. 5):

$$X_{\tau} = a + b \ln Y, \quad (3)$$

где a и b — постоянные, X_{τ} — количество радиоактивного изотопа в %, Y — концентрация микрокомпонента в молях.

Численные значения постоянных оказались равными — $a = -15,6 \pm \pm 1,0$; $b = 26,1 \pm 1,0$. Сравнивая уравнение (3) с уравнением (2) и принимая во внимание вышеприведенные оценки, в первом приближении, можно записать, что $b = \frac{CRT}{n^2 F^2}$. Подставляя значения в выражение для постоянной b , можно оценить величину емкости ионного двойного слоя: $C = 4,1 \cdot 10^5$ мкф.

К концу первой стадии процесса кристаллизации твердая фаза имеет поверхность $S = 57,3 \cdot 10^3$ см². Откуда удельная емкость двойного ионного слоя равна $0,72 \cdot 10^3$ мкф/см².

Предельное значение емкости двойного электрического слоя, определенное Фрумкинским с сотрудниками, составляет $0,2 \cdot 10^2 \text{ мкф/см}^2$. Завышенное значение C частично может быть объяснено значительной концентрацией ионов макрокомпонента в адсорбционной фазе Фольмера [11]. Потенциалообразующие ионы, избыточные сверх стехиометрического, не принявшие участия в застройке поверхностного слоя кристалла, при миграции по поверхности могут создать дополнительный заряд, который в состоянии существенно изменить емкость поверхностного слоя [6, 7]. Такая картина реализуется в случае, когда потенциалообразующий ион с момента адсорбции на поверхности и до перехода в массу кристалла вследствие зарастания ступени, или обратно в объем пересыщенного раствора, мигрирует по поверхности на значительные расстояния, а также когда линейная скорость роста кристаллов \bar{f} намного меньше тангенциальной скорости движения адсорбционного слоя f_τ (фазы Фольмера). Тангенциальная скорость движения адсорбционного слоя равна:

$$\bar{f}_\tau = \frac{\alpha \cdot f}{\gamma}, \quad (4)$$

где α — расстояние между ступенями ($\alpha \approx 5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$), γ — толщина адсорбционной фазы Фольмера ($\gamma \approx 10^{-6} - 10^{-8} \text{ см}$). Линейная скорость роста кристаллов при данных условиях изменяется в пределах $3,2 \cdot 10^{-7} - 5,1 \cdot 10^{-7} \text{ см/сек}$ [3]. Откуда $f_\tau = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-7}}{10^{-7}} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ см/сек}$. Сравнивая величины \bar{f} и f_τ , легко заметить, что $f_\tau \gg \bar{f}$. Из приведенной оценки явствует, что при таком соотношении скоростей \bar{f}_τ и f_τ избыточные потенциалообразующие ионы могут пребывать на поверхности кристалла в течение продолжительного времени, создавая тем самым дополнительный заряд поверхности.

Емкость поверхностного слоя может возрасти также за счет участия в обменных процессах ионов, расположенных на расстоянии нескольких элементарных слоев от поверхности. Действительно, при исследовании изотопного и ионного обмена Na^{22} и Ca^{45} со стабилизированной поверхностью $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ нами было показано, что в процессе обмена участвуют ионы с глубоко лежащих от поверхности слоев твердой фазы.

К аналогичному выводу приходят Укше с сотрудниками при исследовании двойного электрического слоя в расплавленных слоях систем $\text{NaCl}-\text{KCl}$, $\text{LiCl}-\text{KCl}$ [12].

Воспользовавшись значениями C , можно произвести оценку максимальной плотности избыточного заряда q , создаваемого ионами на поверхности твердой фазы, выражая заряд через число ионов. Известно, что $q = C \cdot u \cdot 0,7 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \approx 0,72 \cdot 10^{-4} \text{ кулона/см}^2$ или $7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,63 \cdot 10^{19} \approx 0,46 \cdot 10^{15} \text{ ионов/см}^2$. С учетом заряда кальция, легко оце-

нить массу m_{Ca} ионов Ca^{2+} на поверхности твердой фазы к концу первой стадии кристаллизации; $m_{Ca} \approx 0,15 \cdot 10^{-7}$ иона/см². Согласно принятому механизму распределения ионов кальция и алюминия, число потенциалообразующих ионов равно $N_n \approx 2X_r$, т. е. $0,46 \cdot 10^{15}$. Откуда масса ионов Al^{3+} на поверхности твердой фазы к концу первой стадии кристаллизации равна $\sim 0,21 \cdot 10^{-7}$ иона/см².

В начальный момент кристаллизации при $t = 0$, количество Ca^{2+} в пересыщенном растворе Na_2SiO_3 примерно равно растворимости $CaSiO_3$ в насыщенном растворе метасиликата натрия, т. е. $1,7 \cdot 10^{-1}$ г/л или $3,0 \cdot 10^{-3}$ г в 65 мл раствора. К концу первой стадии в твердую фазу переходит $\sim 2,7 \cdot 10^{-3}$ г кальция, в пересыщенном растворе остается $\sim 0,3 \cdot 10^{-4}$ г. Приведенная оценка позволяет, в первом приближении, оценить емкость адсорбционной фазы относительно ионов кальция кристаллов $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, растущих в стационарных условиях. К концу первой стадии кристаллизации максимальное количество ионов кальция, которое может перейти в твердую фазу совместно с Al^{3+} составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ г/л. Эта величина примерно в 3 раза меньше концентрации Ca^{2+} , оставшейся в пересыщенном растворе к концу первой стадии, что согласуется с высказанным предположением о преимущественном соосаждении Ca^{2+} совместно с Al^{3+} на начальной стадии кристаллизации. Последующий переход Ca^{2+} в твердую фазу в количестве $\sim 5-6\%$ от начальной концентрации в процессе роста кристаллов осуществляется, по всей вероятности, в отсутствие Al^{3+} . Примерное количество Al^{3+} , необходимое для создания расчетной емкости, составляет $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ г/л или $1,0\%$ от начального максимального количества Al^{3+} . Приведенный расчет показывает, что для практически полного удаления Ca^{2+} совместно с растущими кристаллами $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ на начальной стадии процесса, достаточно ввести в пересыщенный раствор $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ Al^{3+} (рис. 5).

ՄԻԿՐՈՆԱՆՈՒՆԻՐԴԻ ԲԱՇԽՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԻՆԸՋՐՅԱ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ
ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԱՃՈՂ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

II. ԿԱՐՑՈՒՄԻ ԻՈՆԻ ԲԱՇԽՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ
ԲԱԶՄԱՐԺԵՔ ԻՈՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ ԵՎ Ս. Ս. ԻՍԱԽԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ -ի բյուրեղացման կինետիկան և Ca -ի իոնի բաշխումը Al -ի իոնի ներկայությամբ:

Ca-ի իոնի բաշխումը Ռատների հավասարման նման լավ արտահայտվում է էմպիրիկ բանաձևով:

Կատարված է ստացիոնար պայմաններում ածող բյուրեղների համար Ca-ի իոնների նկատմամբ ադսորբցիոն ֆազի տարողության գնահատում: Հաշվված է ածող մակերևույթում Ca և Al իոնների թիվը: Ցույց է տրված, որ գերհագեցած լուծույթի բյուրեղացման առաջին ստադիայում Ca-ի իոնների լրիվ հեռացման համար բավական է գերհագեցած լուծույթին ավելացնել $1.5 \cdot 10^{-3}$ գ/լ ալյումինիումի իոններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. Жерман, Гетерогенный катализ, ИЛ, Москва, 1961 г., стр. 158.
2. А. Г. Бетехтин, Курс минералогии. Москва, 1961 г., стр. 633.
3. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 198 (1968).
4. А. А. Чернов, Сбор. „Рост кристаллов“, 3, 47 (1961).
5. А. П. Ратнер, Acta Phys., 4, 889 (1936).
6. Н. Круйт, G. van Willigen, Z. phys. Chem., 139, 53 (1928).
7. А. П. Ратнер, Acta Phys., 11, 475 (1939).
8. И. В. Мелихов, Радиохимия, 6, 137 (1964).
9. И. В. Мелихов, С. Г. Бабаян, Радиохимия, 6, 153 (1964).
10. С. Г. Бабаян, К. А. Петросян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 89 (1968).
11. М. Volmer, Z. Phys. Chem., 102, 267 (1922).
12. Е. Укше Н. Букук, Д. Лейкис, А. Фрумкин, Основные вопросы современной теоретической электрохимии, Изд-во „Мир“, Москва, 1965, стр. 239.