

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.12

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА  
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СОРБЕНТОВ

© 2012 г. Л. А. Шелковникова\*, О. Т. Гавлина\*, Д. Е. Виткина\*\*,  
Е. И. Школьников\*\*, В. А. Иванов\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

\*\*Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва

E-mail: lubushka16@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.04.2011 г.

Показано, что при 295 К фенольные группы фенолформальдегидных сорбентов характеризуются величиной  $pK \sim 13.0-13.7$ . Установлено, что при повышении температуры до 343 К величина  $pK$  уменьшается на 1. Сделан вывод, что более низкая кислотность фенолформальдегидных сорбентов по сравнению с фенолом в водном растворе связана с малым количеством прочно связанной воды.

*Ключевые слова:* фенолформальдегидные сорбенты, кислотно-основные свойства, водный раствор.

Проявление кислотных свойств фенолформальдегидных смол при взаимодействии со щелочами и при сорбции различных катионов из растворов известно с канонических работ [1, 2]. Однако практической перспективы в использовании ионного обмена на фенольных группах долго не видели из-за их малой кислотности и неэффективности в нейтральных и кислых растворах. В последние годы внимание к ионообменным свойствам гранулированных фенолформальдегидных сорбентов (ФФС) очень возросло в связи с проблемой переработки радиоактивных отходов. В США, Индии, Франции разрабатывают технологии извлечения радиоизотопов цезия из растворов с использованием селективных резорцинол-формальдегидных смол, так как сорбенты этого типа не только позволяют селективно сорбировать цезий из растворов, но и количественно элюировать его кислотами [3–12]. Также еще в начале 1990-х годов были разработаны ионообменные методы разделения смесей ионов щелочных металлов, содержащих ионы цезия и рубидия, с использованием ФФС, в том числе ионообменный способ извлечения рубидия из концентратов комплексной сорбционной переработки морской воды, содержащих большой избыток иона калия [13–16].

Особенности использования ФФС связаны с чрезвычайно низкой кислотностью фенольных групп. На них возможно количественно элюировать сорбированные катионы практически любыми кислотами, также существенную роль играет гидролиз солевой формы, что, к примеру, удачно использовано в упомянутом процессе разделения ионов щелочных металлов [13, 14, 16].

Однако, несмотря на то, что кислотно-основные свойства практически всех ионообменных смол изучены очень подробно, для ФФС они практически не исследованы, тем более при повышенных температурах. Кривые титрования для ФФС, не содержащих дополнительных привитых групп, впервые были приведены в [17]. В работе [18] обнаружили, что при титровании гранулированной ФФС сорбция щелочи продолжает увеличиваться даже при увеличении концентрации выше 0.1 М. Из этого сделали вывод, что в ФФС присутствуют фенольные группы, кислотность которых значительно ниже, чем у незамещенного фенола в водной среде ( $pK \sim 9.98$ ), а также очень велика сверхэквивалентная сорбция. Из-за этого оценить величину  $pK$  для ФФС не удалось. В настоящей работе исследовали сорбционные свойства ФФС и оценили величины  $pK$  гранулированных ФФС при двух температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Материалы.* Исследовали сорбенты Амберлит ХАД 761 с зернами неправильной формы (получаемые дроблением поликонденсационной смолы) и ФФС-1.4/0.7 с гранулами сферической формы, технология производства которого была разработана в середине 80-х годов в Нижне-Тагильском филиале НПО “Пластмассы” [19]. Эти материалы представляют собой продукты поликонденсации фенола и формальдегида, в которые специально не вводили каких-либо дополнительных ионообменных групп. При подготовке к работе полимерные материалы, набухшие в воде, переносили в стеклянные колонки и последовательно промывали избытками 0.5 М растворов

Состав структурных звеньев

Звено	С, мас. %	Н, мас. %	О, мас. %	Ph, мг-экв/г
I	79.25	5.66	15.09	9.43
II	80.67	5.88	13.45	8.40
III	68.29	5.69	26.02	8.13
IV	70.59	5.88	23.53	7.35

КОН, HCl и водой. Отмытые водой материалы высушивали на воздухе при 293 К до постоянной массы.

*Элементный анализ* сухих образцов сорбентов проводили на универсальном элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme, GmbH).

*Методом лимитированного испарения* [20, 21] изучали сорбцию воды при температуре 303 К. Метод основан на анализе кинетики испарения сорбата из рабочей ячейки с исследуемым образцом в квазиравновесных условиях. Насыщенный водой образец сорбента помещали в ячейку небольшого объема, ее устанавливали на аналитические весы, находящиеся в камере воздушного термостата, и обдували потоком сухого воздуха для гарантированного удаления паров воды от ячейки. Скорость испарения ограничивали на выходе из ячейки. При таких условиях проведения эксперимента скорость испарения воды из ячейки – простая функция только равновесного давления пара внутри ячейки над образцом. Это дает возможность получить изотерму десорбции воды из сорбента по кинетической квазиравновесной кривой испарения без измерения давления паров.

*Изопиестические эксперименты.* Высушенные на воздухе при 298 К навески сорбентов в бюксах помещали в эксикаторы с определенными давлениями паров воды, создаваемыми насыщенными растворами  $K_2Cr_2O_7$ , KCl, NaCl,  $NH_4NO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $MgCl_2$ . Для каждой точки брали по пять бюксов с одинаковыми образцами ФФС. Периодически

бюксы закрывали крышками и взвешивали. После достижения равновесия с паром (постоянство массы в третьем знаке после запятой) бюксы помещали над  $P_2O_5$  и находили массу сухого образца, а затем устанавливали количества поглощенной воды.

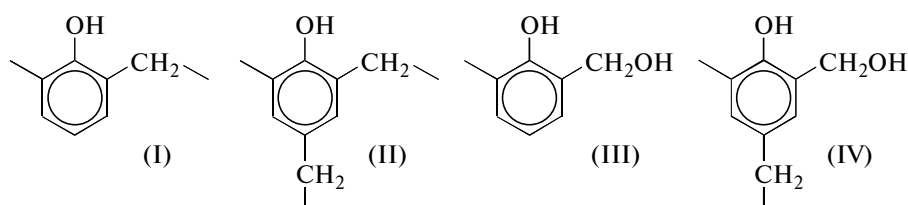
*Изучение сорбции электролитов.* Через порции ионитов с известными массами (в воздушно-сухом состоянии) в Н-форме в течение 2–3 суток пропускали большие избытки растворов, содержащих 0.1 М КОН и различные концентрации KCl. После приведения сорбента в равновесие и удаления межзеренного раствора через сорбент вначале пропускали 100 мл 0.1 М раствора NaOH и в фильтрате определяли содержания ионов  $Cl^-$  и  $K^+$ . Далее пропускали 500 мл 0.5 М HCl и анализировали содержание ионов  $K^+$  в фильтрате. По общему количеству ионов  $K^+$  в фильтрате определяли суммарное количество сорбированного электролита KCl и КОН (ионообменная плюс сверхэквивалентная сорбция). По количеству ионов  $Cl^-$  в фильтрате определяли сверхэквивалентную сорбцию KCl сорбентом.

*Методы определения концентраций.* Концентрации щелочей определяли титрованием 0.1 М раствором соляной кислоты по индикатору метиловому красному. Погрешность определения не превышала 1%. Концентрации иона  $Cl^-$  определяли титрованием  $Hg(NO_3)_2$  в слабокислой среде (погрешность 2%). Концентрации ионов калия определяли методом эмиссионной пламенной фотометрии в пропано-воздушном пламени (погрешность 5%).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

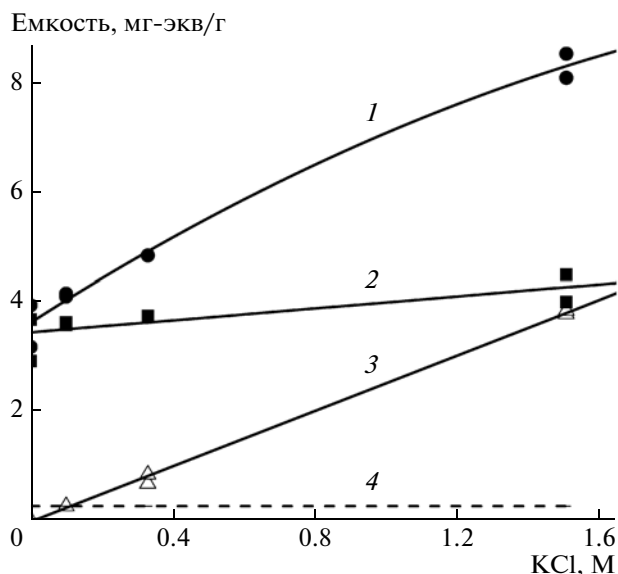
Элементный анализ показал следующие составы (мас. %) сорбентов ФФС 1.4/0.7 и Амберлит XAD 761 в Н<sup>+</sup>-форме соответственно: С – 64.8 и 70.3%, Н – 4.83 и 4.84%, О – 26.6 и 20.7%, N – 3.30 и 4.17%.

Возможные структурные звенья в ФФС приведены ниже:



Содержания кислорода оказались более высокими по сравнению с рассчитанными в структурных звеньях I и II (таблица), обычно рассматриваемых в качестве основных звеньев ФФС [22; 23, с. 30.]. Это связано с большими содержаниями метилольных

групп, например в структурных звеньях III и IV. Также ароматические циклы могут быть связаны между собой не только метиленовыми ( $-CH_2-$ ), но и оксиметиленовыми ( $-CH_2-O-CH_2-$ ) мостиками. Некоторое количество азота может объясняться

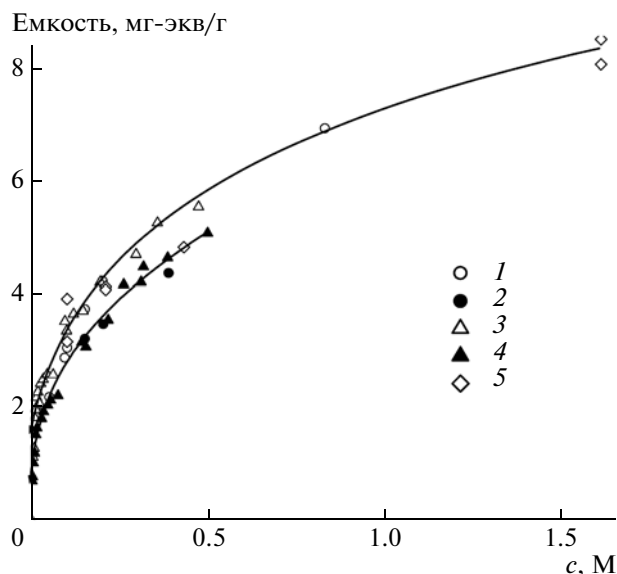


**Рис. 1.** Зависимости суммарной емкости (1), обменной емкости (2) и сверхэквивалентной сорбции КСl (3) и КОН (4) на сорбенте Амберлит XAD 761 от концентрации КСl в смешанном растворе с 0.1 М КОН при 295 К.

тем, что при синтезе ФФС в реакционную смесь помимо фенола и формальдегида также добавляют некоторое количество гексаметилентетрамина, который может образовывать аминотетраольные ( $\text{NHCH}_2\text{OH}$ ) и аминотетраольные ( $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2-$ ) группы.

Полученные ранее [18, 24] кривые титрования ионитов ФФС 1.4/0.7 и Амберлит XAD 761 показали, что в процессе их синтеза не образуются в значимых количествах какие-либо ионизирующиеся функциональные группы помимо фенольных, так как ионы  $\text{K}^+$  сорбируются лишь при  $\text{pH} > 8$ . В то же время сорбционная емкость возрастает и при  $\text{pH} > 12.5$ . Это может быть связано как с присутствием групп с  $\text{p}K > 10-11$ , так и со значительной молекулярной сорбцией электролита. Чтобы выявить их вклады, в настоящей работе проведены эксперименты со смешанными растворами КОН и КСl.

Представленные на рис. 1 результаты сорбции из смешанных растворов, содержащих 0.1 М КОН и различные концентрации КСl, показали, что сверхэквивалентная сорбция практически линейно возрастает с концентрацией КСl. Измерить непосредственно сверхэквивалентную сорбцию КОН на ФФС не удастся. Если допустить, что при одинаковых концентрациях сверхэквивалентные сорбции КОН и КСl близки, и вычесть из общей емкости по  $\text{K}^+$  сверхэквивалентные сорбции 0.1 М КОН (на рис. 1 показана пунктиром) и КСl, то полученные величины ионообменной емкости на фенольных группах относительно мало зави-



**Рис. 2.** Зависимости суммарной емкости сорбентов ФФС-1.4/0.7 (1 и 2) и Амберлита XAD 761 (3, 4 и 5) по  $\text{K}^+$  от концентрации КОН (1–4) [24] и суммарной концентрации КОН и КСl (5) в растворе при 295 (1, 3 и 5) и 343 К (2 и 4).

сят от концентрации хлорида калия. Небольшое возрастание полученной таким образом обменной емкости с концентрацией КСl коррелирует с известным фактом [25], что при потенциометрическом титровании слабокислотных ионитов (полиакриловых) увеличение концентрации КСl в щелочном растворе приводит к небольшому повышению кислотности обменных групп. Вклад сверхэквивалентной сорбции на ФФС значительно выше, чем на других типах ионитов – при концентрации 1.6 М КСl сверхэквивалентная сорбция КСl становится равной обменной емкости.

На рис. 2 данные по сорбции  $\text{K}^+$  из смешанного раствора сопоставлены с полученными ранее данными по сорбции из растворов КОН [24]. Видно, что все величины емкости по  $\text{K}^+$  при 295 К достаточно хорошо ложатся на одну зависимость от суммарной концентрации раствора. Это может означать, что при увеличении концентрации КОН выше 0.1 М емкость возрастает в основном за счет сверхэквивалентной сорбции электролита, которая мало различается для КОН и КСl. Повышение температуры приводит к снижению суммарной емкости. Данные по сверхэквивалентной сорбции на ФФС позволили оценить влияние температуры на кислотные свойства фенольных групп. Из представленных на рис. 2 значений емкостей двух сорбентов по  $\text{K}^+$  из растворов КОН (зависимости 1–4) вычли вклады сверхэквивалентной сорбции, предположив, что соотношение обменной и необменной сорбции сохраняется такое же, как в случае смешанного раствора

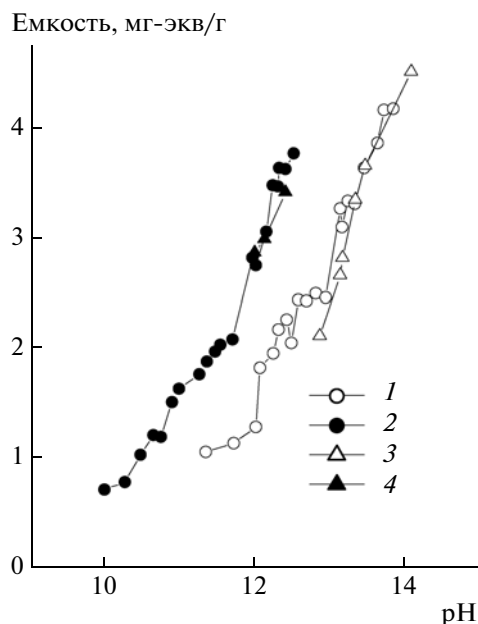


Рис. 3. Зависимости обменной емкости сорбентов ФФС-1.4/0.7 (1 и 2) и Амберлита XAD 761 (3 и 4) от рН раствора при 295 (1 и 3) и 343 К (2 и 4).

0.1 М КОН и КСl на рис. 1. Далее из концентраций КОН рассчитали величины

$$pK = -\lg K_w + \lg c_{\text{ОН}^-} + \lg \gamma_{\pm\text{КОН}},$$

где  $\gamma_{\pm\text{КОН}}$  — средний ионный коэффициент активности КОН (влияние коэффициента активности при таком расчете оказалось очень слабым),  $c_{\text{ОН}^-}$  — концентрация КОН в растворе,  $K_w$  — ионное произведение воды. В расчете использовали значения  $-\lg K_w$ , равные 14.10 при 295 К и 12.82 при 343 К [26].

Полученные зависимости обменной емкости от рН при двух температурах приведены на рис. 3. Видно, что при повышении рН раствора до 14 при 295 К и до 12.5 при 343 К в исследованных интервалах обменные емкости сорбентов возрастают практически линейно. Такое повышение температуры вызывает параллельный сдвиг зависимости обменной емкости от рН влево на 1, что указывает на такое же уменьшение усредненной величины  $pK$  обменных групп при повышении температуры. Чтобы оценить саму величину  $pK$ , использовали модифицированное уравнение Гендерсона–Гассельбалха

$$pK = p\text{H} - n \lg [\alpha / (1 - \alpha)],$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации обменных групп,  $pK = -\lg K$ ;  $K$  — кажущаяся константа диссоциации обменных групп ионита,  $n$  — эмпирический коэффициент, связанный с электростатическим взаимодействием соседних функциональных групп [27]. Рассчитать строго величины  $\alpha$  по экспери-

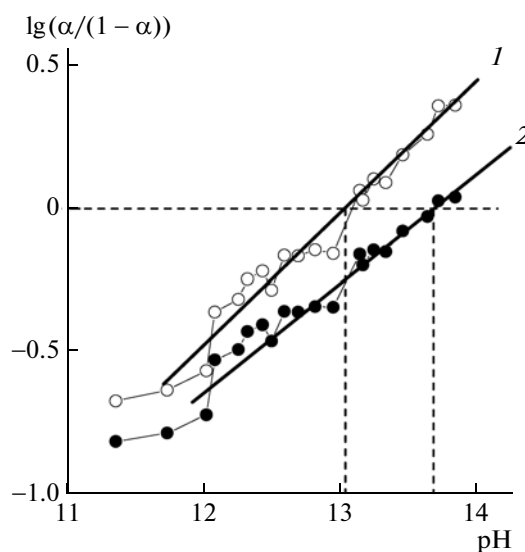
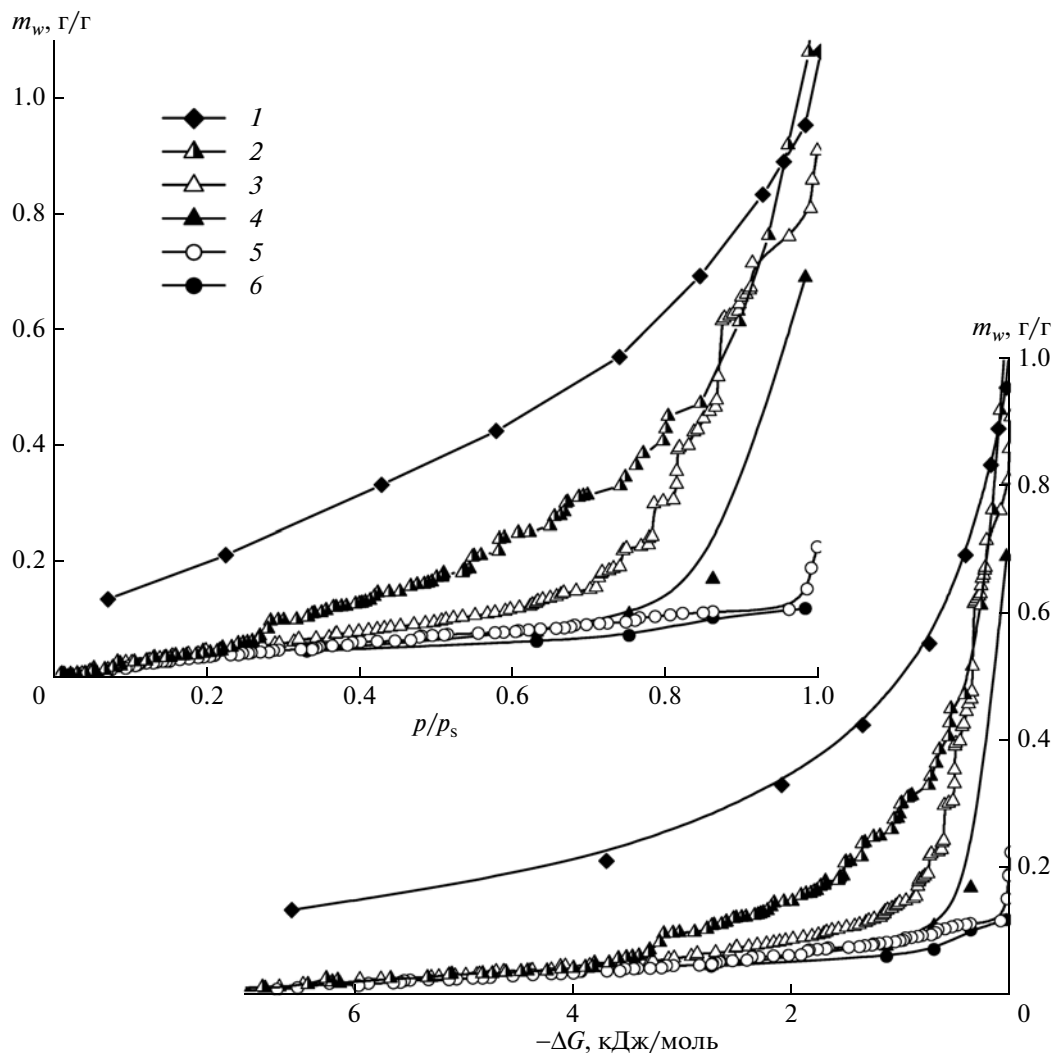


Рис. 4. Зависимости  $\lg[\alpha / (1 - \alpha)]$  от рН для ФФС-1.4/0.7 при 295 К, построенные при учете максимальной обменной емкости 6 (1) и 8 мг-экв/г (2).

ментальным данным, представленным на рис. 3, нельзя, так как при повышении рН зависимости не достигают максимальной обменной емкости. Поэтому с учетом результатов элементного анализа сорбентов и данных таблицы для оценки величины  $pK$  использовали две величины максимальной обменной емкости 6 и 8 мг-экв/г как предельно возможные. Поделив экспериментальные значения обменных емкостей для ФФС 1.4/0.7 при 295 К, представленные на рис. 3, на эти величины, по полученным значениям  $\alpha$  построили две зависимости в координатах уравнения Гендерсона–Гассельбалха (рис. 4). Из них следует, что при 295 К обменные группы характеризуются величиной  $pK \sim 13.0$ – $13.7$ .

Оцененные значения  $pK$  для ФФС значительно превышают  $pK \sim 9.98$  для фенола в водном растворе при 298 К [28]. Однако это коррелирует с тем, что величина  $pK$  фенола в органических растворителях с малой диэлектрической проницаемостью значительно больше, чем в водных растворах (14.2 в метаноле и  $>15$  в диметилформамиде [29]). Такому поведению ФФС способствует то, что они значительно хуже связывают воду, чем традиционные ионообменные смолы. Это демонстрируют данные рис. 5, на котором для двух образцов ФФС приведены зависимости количества воды в сорбенте от его относительного давления  $a_w = p/p_s$  и от величины  $\Delta G = -RT \ln a_w$ , измеренные изопиестически и методом лимитированного испарения ( $p$  и  $p_s$  — давления водяного пара над ионитом определенной влажности и давление насыщенного водяного пара,  $a_w$  — активность воды в паре,  $R$  — универсальная газовая постоянная,



**Рис. 5.** Зависимости количества воды в ионите  $m_w$  от ее относительного давления  $p/p_s$  в паре и от величины  $\Delta G = -RT \ln(p/p_s)$  для сульфокислотного катионита на основе стирола и 8% дивинилбензола в  $H^+$ -форме (1) [30], сорбентов Амберлит XAD 761 в  $K^+$ -форме (1) и  $H^+$ -форме (2, 3 и 4) и ФФС-1.4/0.7 в  $H^+$ -форме (5 и 6), измеренные изопиестическим методом при 295 К (1, 4 и 6) и методом лимитированного испарения при 303 К (2, 3 и 5).

$T$  — температура). Также на рис. 5 приведены аналогичные зависимости для сульфокислотного катионита на основе стирола и дивинилбензола (8%) [30]. Величина  $\Delta G$  — энергия Гиббса переноса 1 моля воды из насыщенного водяного пара в бесконечно большое количество ионита заданной влажности и характеризует прочность связывания воды ионитом [31, с. 40].

Видно, что для сорбента Амберлит XAD 761 в  $H$ -форме изопиестический метод и метод лимитированного испарения дали несколько различающиеся результаты. Это может быть связано с тем, что в результате исследования методом лимитированного испарения получена изотерма десорбции, в то время как в изопиестическом методе — кривая сорбции. Для данных образцов, вероятно,

может иметь место адсорбционно-десорбционный гистерезис. Также оказалось, что содержание воды в сорбенте Амберлит XAD 761, выше, чем в ФФС-1.4/0.7. Это может быть связано с различием в их пористой структуре. Однако все данные показывают, что ФФС отличаются от сульфокислотного катионита значительно меньшим содержанием прочно связанной воды, которая и должна влиять на величину  $rK$  фиксированных групп. Так, в сульфокатионите количество воды, характеризующейся величиной  $-G > 1$  кДж/моль, в 3–5 раз больше, чем в фенольных сорбентах в водородной форме. При переводе сорбента Амберлит XAD 761 в  $K^+$ -форму обработкой 0.1 М раствором КОН содержание прочно связанной воды возросло (зависимости 2 на рис. 5), но и в этом случае

оно значительно меньше, чем в сульфокислотном катионите.

То, что  $pK$  фенольных групп в ФФС оказалось значительно больше, чем у фенола в водном растворе, коррелирует с аналогичными данными для других типов ионитов. Так, известно, что величина  $pK$  полиметакрилового ионита на 1–2 единицы превышает величины  $pK$  муравьиной и уксусной кислот в водных растворах [25, 32].

Данные о влиянии температуры на диссоциацию фенольных групп в ФФС ранее не были известны. В то же время имеются сведения, что повышение температуры в том же интервале приводит к усилению кислотных свойств фенолов в растворах. Так, авторы [33, с. 20] указывают, что  $pK$  фенола в водном растворе уменьшается на 0.012 при повышении температуры на 1 К. По данным [34; 35, с. 604] при повышении температуры от 273 до 333 К значение  $pK$  фенольной группы в *n*-фенолсульфоновой кислоте уменьшается от 9.35 до 8.79. В 2,6-динитрофеноле величина  $pK$  также уменьшается от 3.77 до 3.55 при повышении температуры от 273 до 348 К, но при дальнейшем повышении температуры до 448 К значение  $pK$  вновь увеличивается [36].

То, что повышение температуры усиливает кислотность фенольных групп в ФФС, отличает его от слабокислотных ионитов с карбоксильными группами, для которых в том же температурном интервале  $pK$  увеличивается, хотя и на относительно небольшую величину 0.25–0.5 [32, 37]. Известно также, что, как и в случае карбоновых кислот [35, с. 418; 35], значение  $pK$  карбоксильных групп в полиметакриловом ионите вначале несколько уменьшается до температуры 293 К, проходя минимум при 293–298 К [37].

Результаты работы [36] для 2,6-динитрофенола позволяют предполагать, что так же, как и для кислот и ионитов с карбоксильными группами, для фенолов и ФФС в общем случае на зависимостях величин  $pK$  от температуры имеются минимумы. Однако в то время как для карбоновых кислот минимальное значение  $pK$  достигается уже при 293–298 К, для фенолов и ФФС минимум лежит при значительно более высоких температурах. Поэтому в отличие от карбоксильных ионитов, для которых при повышении температуры от “комнатной” до 343 К диссоциация карбоксильных групп уменьшается, кислотные свойства ФФС усиливаются.

Таким образом, в ионообменных процессах на ФФС вследствие чрезвычайно низкой кислотности фенольных групп сорбированные катионы можно количественно элюировать практически любыми кислотами. При этом существенную роль играет гидролиз солевой формы водой. В таких процессах необходимо учитывать влияние температуры не только на диссоциацию воды, но и на кислотные свойства ФФС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adams B.A., Holmes E.L. // J. Soc. Chem. Ind. (L.). 1935a. V. 54. № 2. 1Т–6Т.
2. Akeroyd E.I., Broughton G. // J. Phys. Chem. V. 42. № 3. P. 343.
3. Samanta S.K., Theyyuni T.K., Misra B.M. // J. Nuc. Sci. Technol. 1994. V. 32. № 5. P. 425.
4. Ernest M.V., Bibler J.P., Whitley R.D., Wang N.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 7. P. 2775.
5. Hassan N.M., Adu-Wusu K. // Solv. Extr. Ion Exch. 2005. V. 23. № 3. P. 375.
6. Raj K., Prasad K.K., Bansal N.K. // Nucl. Eng. Design. 2006. № 7–8. V. 236. P. 914.
7. Burgeson I.E., Deschane J.R., Cook B.J. et al. // Separ. Sci. Tech. 2006. V. 41. № 11. P. 2373.
8. Fiskum S.K., Blanchard D.L., Steele M.J. et al. // Ibid. V. 41. № 11. P. 2461.
9. Banerjee D., Rao M.A., Gabriel J., Samanta S.K. // Desalination. 2008. No. 1–3. V. 232. P. 172.
10. Fiskum S.K., Arm S.T., Steele M.J., Thorson M.R. // Solv. Extr. Ion Exch. 2008. V. 26. № 4. P. 435.
11. Duignan M.R., Nash C.A., Punch T.M. // Separ. Sci. Tech. 2008. V. 43. № 9. P. 2943.
12. Smith F.G., Hamm L.L., Aleman S.E., Johnson M.E. // Ibid. 2009. V. 44. № 13. P. 2983.
13. Горшков В.И., Иванов В.А., Стаина И.В. Способ извлечения цезия и/или рубидия из смесей щелочных элементов: Авт. свид. СССР № 1781313, приор. 20.08.90. Бюлл. изобр. № 46, 1992.
14. Горшков В.И., Иванов В.А., Стаина И.В. // Высокочистые вещества. 1995. № 6. С. 86.
15. Khamizov R.Kh., Muraviev D.N., Warshawsky A. // Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances. V. 12. / Ed. by J.A. Marinsky and Y. Marcus. New York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1995. P. 93.
16. Gorshkov V.I., Ivanov V.A., Staina I.V. // React. Func. Polym. 1998. V. 38. P. 157.
17. Topp N.E., Pepper K.W. // J. Chem. Soc. 1949. P. 3299.
18. Иванов В.А., Горшков В.И., Стаина И.В. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1962.
19. Вакуленко В.А., Смирнов Ю.А., Курочкина Р.Н. Способ получения ионообменного сорбента. Патент РФ 2015996 С1. Кл. С 08 G 14/06. Заявл. 14.11.1991. Оpubл. 15.07.1994.
20. Школьников Е.И., Волков В.В. // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
21. Школьников Е.И., Виткина Д.Е. // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. № 6. С. 854.
22. Bellamy S.A., Zaganaris E. // Ion Exchange Developments and Applications. Proceedings of IEX'96 / Ed. by J.A. Greig. Cambridge: Roy. Soc. Chem. 1996. P. 274–281.
23. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 491 с.
24. Шелковникова Л.А., Гавлина О.Т., Иванов В.А., Горшков В.И. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 12. С. 2325.
25. Gregor H.P., Hamilton M.J., Bechera J., Bernstein F. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 9. P. 874.

26. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Том III. Л.: Госхимиздат, 1965.
27. *Soldatov V.S.* // *React. Func. Polym.* 1998. V. 38. P. 73–112.
28. *Холькин А.И., Гиндин Л.М., Маркова Л.С., Штильман И.С.* Экстракция металлов фенолами. Новосибирск: Наука, 1976. 189 с.
29. *Clare B.W., Cook D., Ko E.C.F. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1966. V. 88. № 9. P 1911.
30. *Lapanje S., Dolar D.* // *Z. Phys. Chem. (BRD).* 1959. B. 18. H.1/2. S. 11.
31. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
32. *Weiss D.E., Bolto B.A., McNeill R. et al.* // *Aust. J. Chem.* 1966. V. 19. № 5. P. 589.
33. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований / Под ред. Б.А. Порай-Кошица, М.: Наука, 1964. 179 с.
34. *Bates R.G., Siegel G.L., Acree S.F.* // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1943. V. 31. P. 205.
35. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
36. *Kim M.H., Kim C.S., Lee H.W., Kim K.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. P. 4951.
37. *Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф., Загородний А.А., Моисеева И.В.* // *Журн. физ. химии.* 1995 Т. 69. № 12. С. 2138.