

## КИНЕТИКА ТОПОХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ БРОМИДОВ МЕТАЛЛОВ С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

Е. Т. ЛАБЫКИНА

В качестве объекта исследования были взяты реакции обмена между бромидами ряда металлов и хлористым водородом



Реакции между твердыми галогенидами и оксидами металлов, с одной стороны, и галогенами и галогеноводородами, с другой стороны, „в отсутствии воды“ впервые изучались Потылицыным [1]. В результате своих исследований он пришел к выводу, что химическая активность твердых веществ находится в определенной количественной зависимости от величины атомного веса металла. Потылицын отмечает, что интересно подтвердить полученную закономерность, изучая скорости подобных реакций.

В литературе имеются указания на связь между физическими, а также физико-химическими свойствами твердых веществ с их химической активностью [2, 3, 4, 5]. Но тем не менее в химии твердых веществ не существует общей теории, объясняющей связь реакционной способности твердых веществ, выявляемой обычно при изучении кинетических закономерностей, с рядом физико-химических свойств твердых веществ.

Таким образом, накопление фактов в этой области и объяснение их представляют существенный интерес для разработки теории химии твердых веществ.

Нами была поставлена цель выявить закономерность связи между реакционной способностью твердых веществ—бромидов одновалентных и некоторых двухвалентных металлов с величиной ионного радиуса металла, энергией кристаллической решетки, молекулярным объемом, кристаллической структурой бромида, а также выявить ряд кинетических особенностей топохимических реакций обмена.

Для исследования были взяты бромиды натрия, калия, рубидия, цезия, меди, серебра, таллия, бария и свинца.

Соли щелочных металлов и таллия, готовые препараты марки „ХЧ“, бромиды меди, серебра, бария и свинца готовились по рецептурным руководствам [6, 7].

### Экспериментальные данные

Скорость реакций измерялась по изменению веса реагирующей соли в токе сухого хлористого водорода. Применялась методика спиральных кварцевых весов.

Опыты проводились в ряду  $\text{NaBr} - \text{KBr} - \text{RbBr} - \text{CsBr}$   
 при  $t = 250^\circ, 300, 350^\circ\text{C}$ , в ряду  $\text{CuBr} - \text{AgBr} - \text{TlBr}$   
 при  $t = 210^\circ, 250, 280, 300, 320, 340^\circ\text{C}$ , в ряду  $\text{BaBr}_2 - \text{PbBr}_2$   
 при  $t = 200, 210^\circ, 250, 300^\circ\text{C}$ .

По результатам экспериментов вычислены константы, характеризующие скорость реакции и энергии активации реакций (рис 1). Для вычисления констант скорости применялось уравнение Колмогорова—Ерофеева [8,9];

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — доля прореагировавшего вещества к моменту времени  $t$ ,  $n$  и  $k$  постоянные, определяемые графически. Данные приведены в табл. 1.

Независимо от процессов, осложняющих химическую реакцию для веществ в твердом состоянии (диффузии, адсорбции, кристаллизации), скорость топомических реакций подчиняется общей закономерности, а именно, кривая зависимости скорости реакции от времени характеризуется наличием максимума, причем с повышением температуры максимум перемещается по оси времени к началу координат, а при более высоких температурах реакция начинается с максимальной скорости (рис. 2—8).

На основании кинетического исследования нами установлен параллелизм между реакционной способностью твердых бромидов металлов, радиусом катиона, изменением энергии кристаллической решетки и изменением молекулярного объема при переходе  $\text{MeBr} \rightarrow \text{MeCl}$  (табл. 2).

Чем меньше изменяется энергия кристаллической решетки при переходе  $\text{MeBr} - \text{MeCl}$  и чем меньше относительное изменение молекулярного объема, тем выше реакционная способность твердых бромидов, тем быстрее идет реакция.

Микроскопическая картина кристаллического превращения кристаллов исходных бромидов и продуктов реакции хлоридов соответствующих металлов показывает, что в процессе  $\text{MeBr} + \text{HCl} \rightarrow \text{MeCl} + \text{HBr}$  для бромидов щелочных металлов и бромидов серебра, таллия, меди имеется существенное различие.

Если внешний вид, форма кристаллов, их прозрачность для солей металлов с 18 электронными оболочками почти не менялись (рис. 9 и 10), то для солей щелочных металлов наблюдалось большое изменение: кристаллы бромидов рубидия и цезия до реакции имели вид образований с прямоугольными гранями, совершенно прозрачные, после реакции продукт представляет сросшиеся друзы мелких кристаллов,

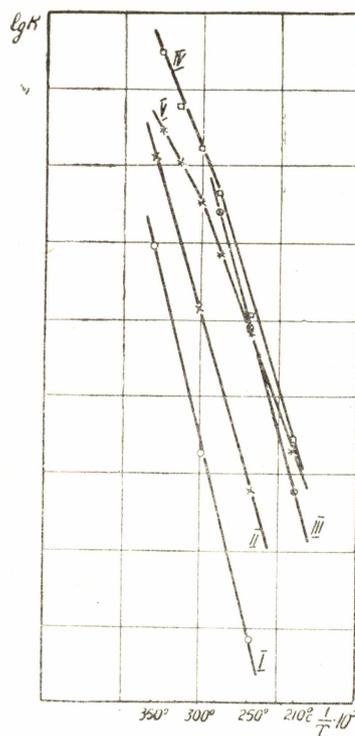


Рис. 1. Зависимость

$$\lg K \text{ от } \frac{1}{T}$$

I —  $\text{RbBr} + \text{HCl}$ ; II —  $\text{CsBr} + \text{HCl}$ ;  
 III —  $\text{AgBr} + \text{HCl}$ ; IV —  $\text{CuBr} + \text{HCl}$ ;  
 V —  $\text{TlBr} + \text{HCl}$ .

Таблица 1

## Данные кинетического анализа по уравнению Келмогорова — Ерофеева

	Температура, °C	<i>n</i>	<i>k</i>	Энергия активации, кал/моль
RbBr+HCl	250	1,8	0,000163	19500±500
	300	1,57	0,00065	
	350	1,32	0,00311	
CsBr+HCl	250	1,49	0,000492	16000±1000
	300	1,28	0,00190	
	350	1,12	0,00607	
PbBr <sub>2</sub> +2HCl	200	0,96	0,0540	5500±100
	210	0,95	0,0620	
	250	0,86	0,0980	
	300	0,83	0,1520	
BaBr <sub>2</sub> +2HCl	200	0,75	0,066	7500±200
	210	0,75	0,0765	
	250	0,75	0,1560	
	300	0,74	0,2770	
CuBr+HCl	210	1,18	0,0065	15000±500
	250	1,04	0,0183	
	280	0,90	0,0460	
	300	0,88	0,0635	11900±200
	320	0,87	0,0876	
340	0,84	0,1320		
AgBr+HCl	210	1,02	0,0043	16000±300
	250	0,90	0,0142	
	280	0,80	0,0356	
TlBr+HCl	210	1,14	0,0067	11200±300
	250	1,0	0,0163	
	280	0,93	0,0290	
	300	0,92	0,0420	10000±200
	320	0,91	0,0575	
340	0,91	0,0760		

цвет сростков молочно-белый, на границах сростков видны мелкие, правильно образованные кубики соответствующих хлоридов (рис. 11 и 12).

В случае реакций щелочно-галогидных солей можно предположить, что образовавшиеся анионные вакансии на поверхности кристалла мигрируют по поверхности и заполняются ионами хлора, но не в тех местах, где они первоначально возникли, иначе первоначальная структура решетки сохранилась бы. Причиной миграции дефектов может быть не просто тепловое движение, а химический механизм реакции. В данном случае на поверхности раздела фаз могут образоваться

Таблица 2

Энергия активации реакций  $\text{MeBr} + \text{HCl} \rightarrow \text{MeCl} + \text{HBr}$  и связь ее с величинами изменения молекулярного объема и энергии кристаллической решетки

MeBr → MeCl	$r_k \text{ \AA}$	Энергия активации $E$ кал/моль	$\gamma_t$	Молекулярный объем		$\Delta V$ в %	Энергия кристаллической решетки		$\Delta U$
				$V_{\text{MeBr}}$ см <sup>3</sup>	$V_{\text{MeCl}}$ см <sup>3</sup>		$U_{\text{MeBr}}$ ккал/моль	$U_{\text{MeCl}}$ ккал/моль	
NaBr → NaCl	0,98	—	—	32,05	27,0	15,8	172,4	182,0	9,6
KBr → KCl	1,33	—	—	43,3	37,2	13,9	155,6	163,5	7,9
RbBr → RbCl	1,49	19500 ± 500	1,6	49,3	43,8	11,2	148,4	155,0	6,4
CsBr → CsCl	1,65	16000 ± 1000	1,4	42,4	48,0	11,6	139,4	145,2	4,8
CuBr → CuCl	0,96	15000 ± 500	1,3	29,0	30,4	3,3	228,0	233,0	5,0
AgBr → AgCl	1,13	16000 ± 300	1,3	28,9	25,7	11,1	201,8	205,8	4,0
TlBr → TlCl	1,49	11200 ± 300	1,25	37,6	34,2	9,3	163,0	168,0	5,0
PbBr <sub>2</sub> → PbCl <sub>2</sub>	1,32	5500 ± 100	1,13	55,1	47,5	133	—	—	—
BaBr <sub>2</sub> → BaCl <sub>2</sub>	1,43	7500 ± 200	1,2	67,15	54,1	128	—	—	—

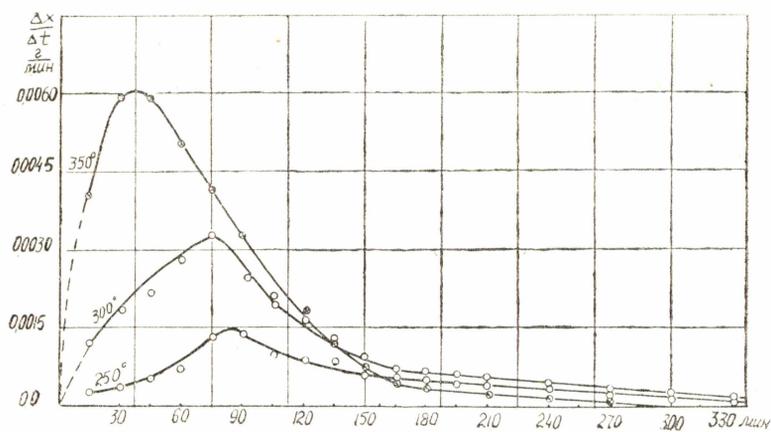


Рис. 2. Изменение скорости реакции  $\text{RbBr} + \text{HCl} = \text{RbCl} + \text{HBr}$  во времени.

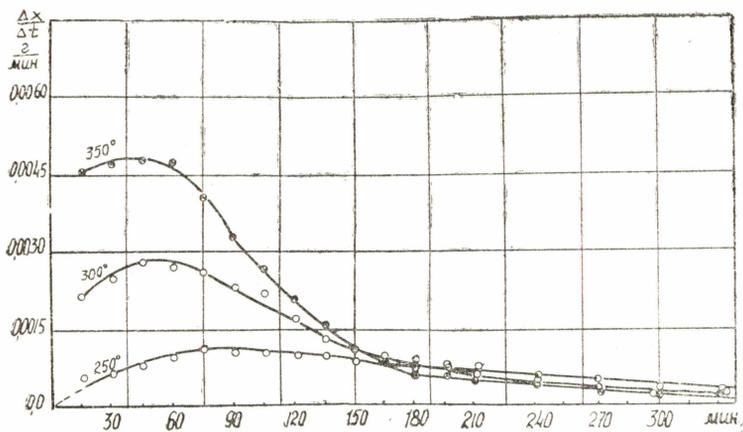


Рис. 3. Изменение скорости реакции  $\text{CsBr} + \text{HCl} = \text{CsCl} + \text{HBr}$  во времени.

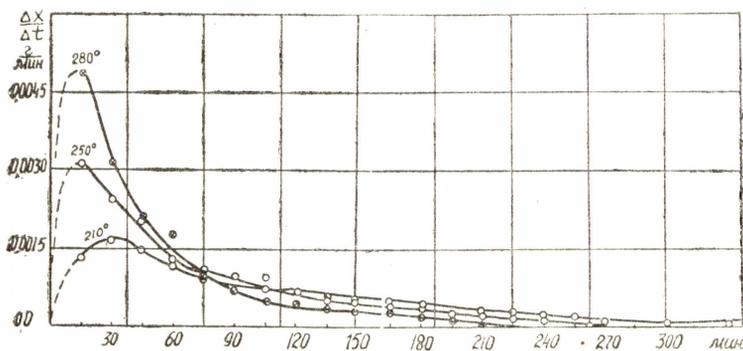


Рис. 4. Изменение скорости реакции  $\text{AgBr} + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HBr}$  во времени.

промежуточные непрочные соединения—полигалогениды (что характерно именно для цезия и рубидия), размеры решетки которых, вероятно, отличаются от размеров решетки галогенидов и, таким образом, переход в конечный продукт реакции—хлорид должен будет сопровождаться изменением размеров решетки и перекристаллизацией, что мы и наблюдаем.

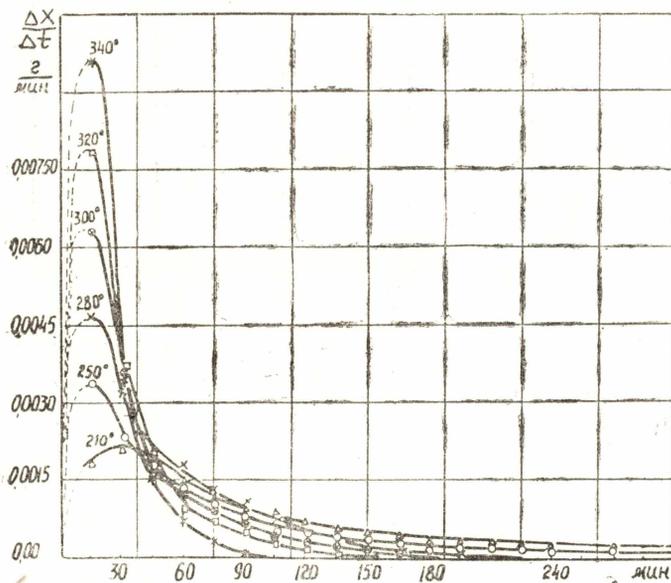


Рис. 5. Изменение скорости реакции  $\text{CuBr} + \text{HCl} = \text{CuCl} + \text{HBr}$  во времени.

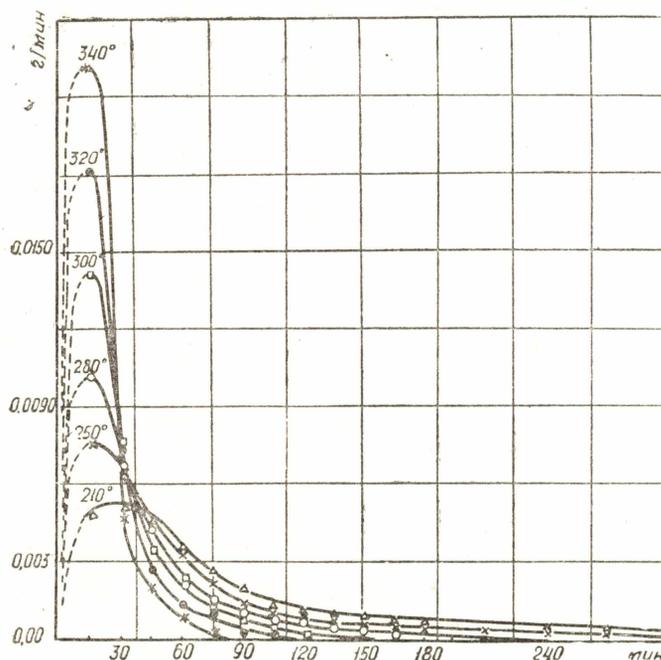


Рис. 6. Изменение скорости реакции  $\text{TlBr} + \text{HCl} = \text{TlCl} + \text{HBr}$  во времени.

Образование полигалогенидов цезия в подобного типа реакциях экспериментально подтверждено [10]. Отсутствие реакции между бромидами натрия и калия (бромид калия вступает в реакцию лишь при

$t=350^\circ$  в очень незначительной степени) и хлористым водородом, возможно, объясняется малой склонностью бромидов натрия и калия к образованию полигалогенидов.

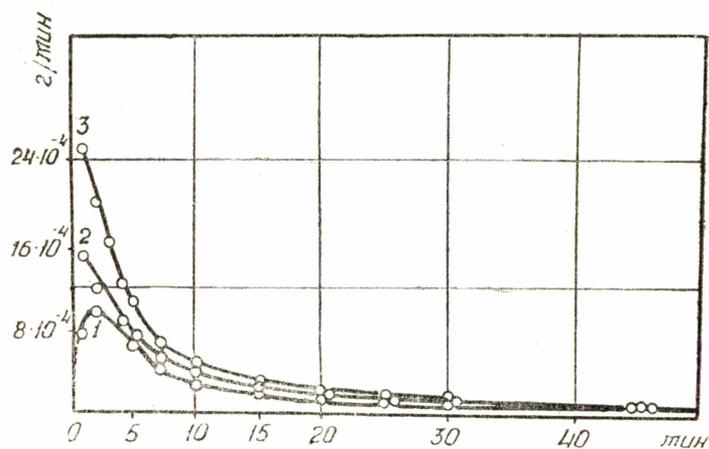


Рис. 7. Изменение скорости реакции  $\text{PbBr}_2 + 2 \text{HCl} = \text{PbCl}_2 + 2 \text{HBr}$  во времени

{	I — 210°C
	II — 250°C
	III — 300°C.

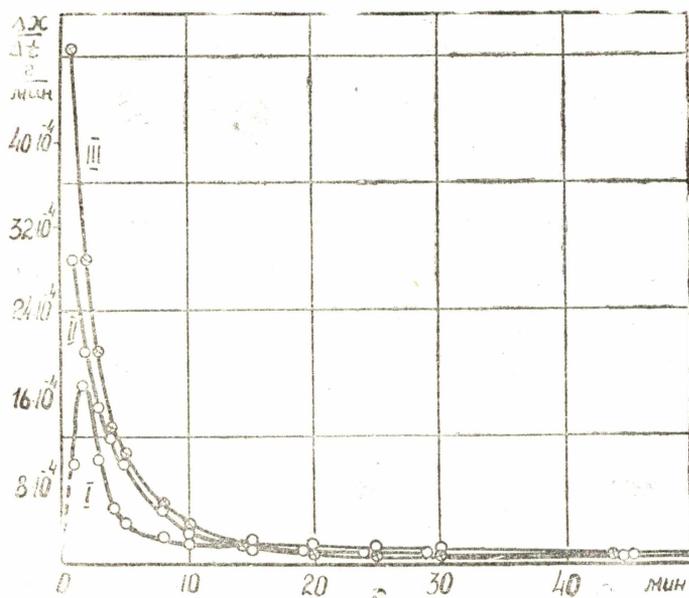


Рис. 8. Изменение скорости реакции  $\text{BaBr}_2 + 2 \text{HCl} = \text{BaCl}_2 + 2 \text{HBr}$  во времени

{	I — 210°C
	II — 250°C
	III — 300°C.

Что касается галогенидов одновалентных металлов с 18 электронными катионами, то сохранение вида и формы кристаллов после реакции гсворит, вероятно, об ионном механизме этих реакций.

Нами отмечалась повышенная реакционная способность бромида меди, что мы объясняем отличной кристаллической структурой от

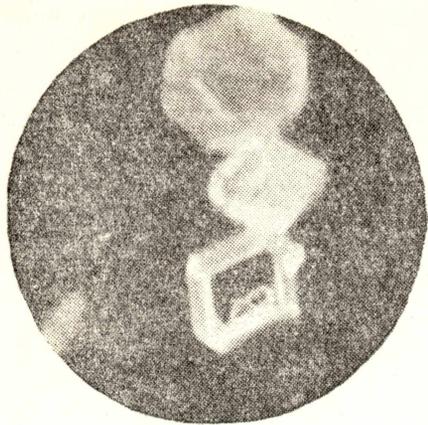


Рис. 9. Кристаллы бромида таллия до реакции X120.

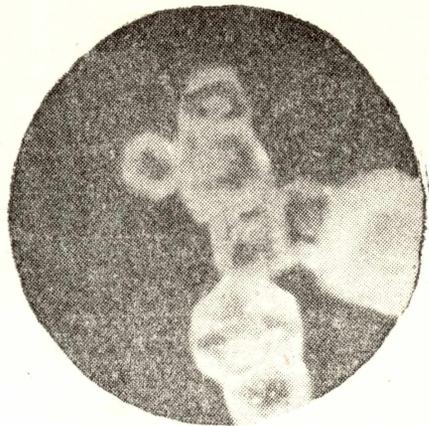


Рис. 10. Кристаллы хлорида таллия, образовавшиеся в результате реакции X120.

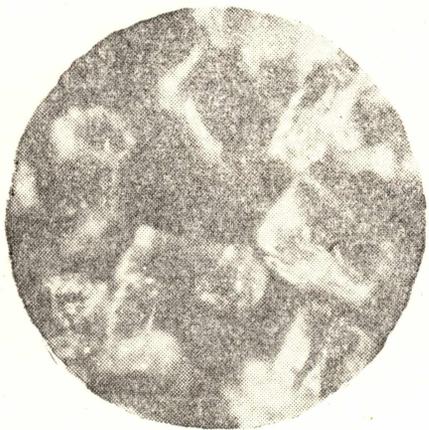


Рис. 11. Кристаллы бромида цезия до реакции X120.

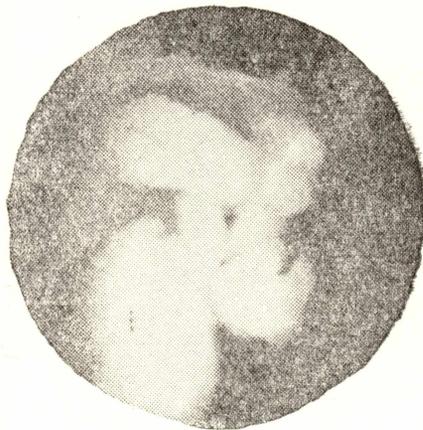


Рис. 12. Кристаллические образования хлорида цезия после реакции X120.

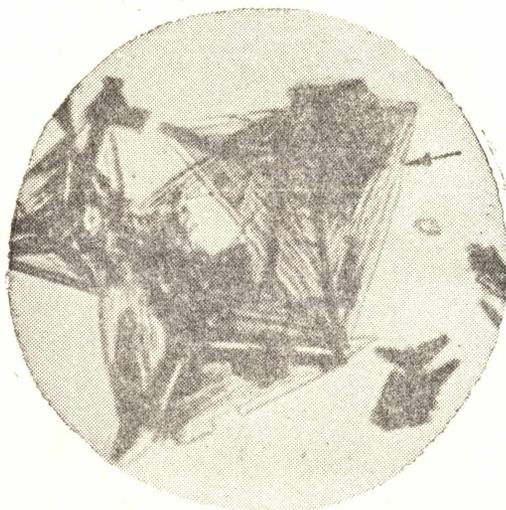


Рис. 13. Тетраэдрические кристаллы бромида меди с вичинальными гранями. Стрелкой указан обрыв спиралей роста X300.

и других бромидов, а именно, бромид меди кристаллизуется по типу цинковой обманки. Для этого типа кристаллов характерны дефекты—винтовые дислокации, в результате которых образуются спирали роста.

Микроскопическое наблюдение кристаллов бромида меди подтверждает наличие спиралей роста. На рис. 13 видны вицинальные грани тетраэдрических кристаллов бромида меди и обрыв спирально идущих ступеней роста. Известно, что рост кристалла в результате движения винтовых дислокаций идет без энергии активации [11, 12], что не могло не сказаться на скорости реакции.

### Кинетический анализ экспериментальных данных

В общем случае реакцию, протекающую между твердым веществом и газом, подразделяют на пять стадий:

1. Транспортировка газообразного реагирующего вещества к поверхности.
2. Адсорбция газа.
3. Реакция на поверхности твердого вещества.
4. Десорбция продуктов реакции.
5. Отвод газообразного продукта реакции от поверхности.

Наиболее медленная из стадий будет определять скорость всего процесса.

С целью выяснения лимитирующей стадии в случае наших реакций нами был проведен более обстоятельный кинетический анализ результатов опытов. Нами были применены:

- 1) параболическое уравнение  $K = \frac{x}{\sqrt{t}} \dots (1)$ , впервые рекомендованное Тамманом для описания кинетики диффузионных процессов [13];
- 2) уравнение мономолекулярной топохимической кинетики [14]

$$K = \frac{2}{3t} \ln \frac{a}{a-x}; \quad (2)$$

- 3) уравнение Колмогорова—Ерофеева [8]

$$a = 1 - e^{-kt^n}; \quad (3)$$

- 4) уравнение Дроздова—Ротиняна

$$M = \frac{2,3}{t} \lg \frac{a}{a-x} - \beta \frac{x}{t}, \quad (4)$$

примененные ими для описания кинетики гетерогенных процессов, в которых имеется диффузионное торможение [15, 16];

- 5) уравнение, применяемое нами на основании данных А. П. Бунтина [4], учитывающее величину первоначальной поверхности,

$$K' = \frac{\alpha^{1/3} a^{2/3}}{2} \cdot \frac{1}{t} \left[ 1 - \sqrt[3]{\frac{a-x}{x}} \right]; \quad (5)$$

- 6) уравнение переходного состояния [17, 18] для случая, когда для скорости реакции роль исходных веществ играют молекулы, адсорбированные на поверхности

$$v = C_a \frac{kT}{h} e^{-E/RT} \quad (6)$$

В табл. 3 даны результаты применимости всех этих уравнений. Анализ результатов экспериментов, полученный из применимости всех приведенных кинетических уравнений, дает возможность яснее представить кинетические особенности процесса и в некоторой степени и механизм изученных реакций.

Прежде всего, при таком всестороннем кинетическом анализе можно судить о роли диффузии в скорости топохимической реакции.

Реакции бромидов щелочных металлов с хлористым водородом описываются параболическим уравнением. Но следует отметить, что константа, рассчитанная по этому уравнению, не остается постоянной во времени, а постепенно возрастает, что говорит об отклонении процесса от параболической закономерности, а следовательно, от закономерности чисто диффузионной кинетики.

Таблица 3

Результаты кинетического анализа опытных данных — постоянные, полученные из уравнения (1)—(6)

	$t^\circ\text{C}$	$k$ из (3)	$k$ из (2)	$k$ из (1)	$\beta$ (4)	$V$ (6) молекул $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$	$k^1 \cdot \frac{N^*}{M}$ молекул $\text{см}^2 \cdot \text{мин}$
NaBr	250— 350	Реакция не идет					
KBr	350	Реакция очень медленно идет только при $350^\circ$ (2% за 8 час.)					
RbBr	250	$1,6 \cdot 10^{-4}$	— **)	—	71	$5,9 \cdot 10^{20}$	$8,5 \cdot 10^{15}$
	350	$3,1 \cdot 10^{-3}$	—	$5,1 \cdot 10^{-2}$	71	—	
CsBr	250	$4,9 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,69	$5,31 \cdot 10^{21}$	$8,7 \cdot 10^{15}$
	350	$6,1 \cdot 10^{-3}$	—	$6,1 \cdot 10^{-2}$	—		
CuBr	250	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	—	—	$5,81 \cdot 10^{21}$	$4,0 \cdot 10^{17}$
	280	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	—		
AgBr	250	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	—	—	$2,4 \cdot 10^{21}$	$1,4 \cdot 10^{17}$
	280	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	—		
TlBr	250	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	—	—	$1,95 \cdot 10^{22}$	$1,9 \cdot 10^{17}$
	280	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	—		
BaBr <sub>2</sub>	250	$1,5 \cdot 10^{-2}$	—	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,43	—	$4,45 \cdot 10^{17}$
	300	$2,8 \cdot 10^{-2}$	—	$2,7 \cdot 10^{-1}$	0,44		
PbBr <sub>2</sub>	250	$9,8 \cdot 10^{-2}$	—	$1,45 \cdot 10^{-1}$	0,42	—	$4,09 \cdot 10^{17}$
	300	$1,5 \cdot 10^{-1}$	—	$1,8 \cdot 10^{-1}$	0,45		

\*)  $N$ —число Авогадро,

$M$ —молекулярный вес.

\*\*) Прочерк означает неприменимость уравнения.

Параболическая зависимость скорости реакции во времени еще не является доказательством обязательно диффузионного процесса. Проведенные недавно Соцковым с сотрудниками исследования

реактивной диффузии с применением радиоактивных изотопов подтвердили это [19]. Ими экспериментально доказано, что, несмотря на прохождение процесса в кинетической области, скорость перемещения границы раздела фаз подчиняется параболическому закону, тогда как диффузионный отвод атомов от границы раздела фаз идет значительно быстрее.

Расчет констант по уравнению мономолекулярной кинетики для этих реакций показывает, что константы уменьшаются во времени, что подтверждает наличие диффузионного торможения. Вместе с тем величина диффузионного торможения  $\beta$ , рассчитанная по уравнению (4), является или постоянной ( $\beta = 0,71$ ), в случае взаимодействия бромида рубидия, или уменьшается с температурой для бромида цезия: при  $t=250^\circ$   $\beta=0,69$ , при  $t=300^\circ$   $\beta=0,56$ .

При соизмеримости скоростей реакции и диффузии значение  $\beta$  с температурой должно возрастать [20].

Возрастание величины  $\beta$  объясняется тем, что температурная зависимость скорости диффузии выражена менее резко, чем скорости реакции. Поскольку величина  $\beta$  уменьшается с температурой, т. е. диффузионное торможение уменьшается, то можно предполагать, что диффузия в слое продукта реакции в рассчитанном интервале времени лимитирующего значения не имеет. Скорей диффузионное торможение возможно объяснить поверхностной диффузией, которое по мере повышения температуры, с увеличением подвижности поверхностных частиц уменьшается.

При взаимодействии бромидов двухвалентных металлов с хлористым водородом наблюдаются те же закономерности, что и для щелочно-галогидных солей. Уравнение (1) очень хорошо описывает реакцию взаимодействия бромида бария при более низких температурах ( $200-210^\circ$ ) и с очень грубым приближением при  $t=300^\circ$ . Величина  $\beta$  по уравнению (4) для бромида бария с повышением температуры не изменяется:  $\beta_{210^\circ} = 0,45$ ,  $\beta_{300^\circ} = 0,44$ . Для бромида свинца коэффициент диффузионного торможения с температурой возрастает:  $\beta_{210^\circ} = 0,34$ ,  $\beta_{300^\circ} = 0,45$ . Это говорит в данном случае о соизмеримых скоростях диффузии и реакции [20].

Относительно реакций взаимодействия бромидов 18 электронных металлов, а именно, бромидов меди, серебра, таллия можно сделать заключение, что скорость их подчиняется закону мономолекулярной топokinетики.

При высоких температурах реакции также описываются уравнением (1).

Подчинение процессов при высокой температуре уравнению (1) говорит о возможности лимитирующего влияния диффузионной стадии: при низкой температуре скорость реакции меньше скорости диффузии, но с повышением температуры скорость реакции и скорость диффузии, очевидно, становятся соизмеримыми, так как изменение скорости диффузии с температурой идет медленнее, чем изменение скорости реакции.

Для всех без исключения систем оказалось применимым обобщенное уравнение Колмогорова—Ерофеева (3). Это уравнение дает возможность делать сопоставления кинетических данных для систем, имеющих несколько отличный характер, и, кроме того, применимость его в более широком интервале реакции (до 70—80 % превращения) является большим преимуществом.

Кроме перечисленных уравнений, нами было использовано уравнение, учитывающее влияние величины начальной поверхности реагирующего вещества на скорость реакции.

Как показано А. П. Бунтиным [3], начальная поверхность твердого вещества, вступающего в реакцию, является одним из факторов, влияющих на величину константы скорости реакции.

На самом деле, если

$$\frac{dx}{dt} = K S_t \quad (7)$$

где

$$S_t = S_0 \left( \frac{a-x}{a} \right)^{2/3}, \quad (8)$$

то

$$\frac{dx}{dt} = K S_0 \left( \frac{a-x}{a} \right)^{2/3}. \quad (9)$$

Выражая начальную поверхность через сумму поверхностей кристаллов, имеющих определенные размеры, мы получим:

$$S_0 = \frac{6a}{a_k^{1/3} d^{2/3}}, \quad (10)$$

где  $a$ —навеска соли до реакции,

$a_k$ —вес одного кристалла,

$d$ —удельный вес бромида.

После интегрирования уравнения (9) и подстановки  $S_0$  получим

$$K' = \frac{a_k^{1/3} d^{2/3}}{2} \cdot \frac{1}{t} \left[ 1 - \sqrt[3]{\frac{a-x}{a}} \right], \quad (11)$$

выражение константы скорости реакции, отнесенное к  $1 \text{ см}^2$  поверхности. Размерность  $K'$  выражается в  $г \cdot \text{см}^{-2}$  в единицу времени<sup>-1</sup>. Расчет  $K'$  показывает влияние такого физико-химического фактора, как удельного веса на реакционную способность реагирующих веществ и, следовательно, связанных с ним значений молекулярного объема и молекулярного веса вещества.

Кроме того, по полученным значениям  $K'$  очень легко сосчитать скорость реакции, выраженную в молекулах реагирующего вещества с  $1 \text{ см}^2$  поверхности в единицу времени.

С точки зрения скорости хемисорбции интересно было воспользоваться уравнением, предлагаемым теорией переходного состояния, для реакций нулевого порядка для случая, когда роль исходных молекул играют только адсорбированные молекулы. Для этого случая Эйринг [18] предлагает формулу:

$$v = C_a \frac{kT}{h} e^{-E/RT},$$

где  $C_a$ —число мест для активированного комплекса на  $1 \text{ см}^2$  поверхности, равное  $10^{15}$ ;

$\frac{kT}{h}$ —фактор частоты, или эффективная скорость перехода активированного комплекса через энергетический барьер, равная  $10^{12}$ ;

$E$ —экспериментальная энергия активации.

Полученные нами данные показывают, что абсолютная скорость хе-

мисорбции значительно выше, чем скорость изученных нами реакций (табл. 3), т. е. процесс адсорбции не должен лимитировать в данном случае скорости реакции.

### Выводы

1. Скорость изучаемых реакций в интервале максимальных скоростей определяется скоростью химического процесса и возрастает в рядах:  $\text{KBr}—\text{RbBr}—\text{CsBr}$ ,  $\text{AgBr}—\text{TlBr}—\text{CuBr}$ ,  $\text{PbBr}_2—\text{BaBr}_2$ , что связано с увеличением ионного радиуса, с уменьшением изменения энергии кристаллической решетки и молекулярного объема.

2. Диффузионное торможение, имеющее место в случаях реакций бромидов щелочных металлов и бромидов бария и свинца, зависит от поверхностной диффузии, с увеличением температуры скорость поверхностной диффузии увеличивается и торможение уменьшается.

3. Скорость адсорбции на несколько порядков выше скорости реакции и поэтому влияния на процесс оказывать не должна.

4. Реакции солей с 8 электронными катионами и реакции солей с 18 электронными катионами сопровождаются различным кристаллическим механизмом.

5. Отклонение от общей закономерности бромида меди объясняется кристаллической структурой, обладающей наличием винтовых дислокаций.

6. Дана количественная зависимость скорости реакции бромидов металлов с хлористым водородом от величины начальной поверхности и величины удельного веса бромида.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Потылицын А. ЖРФХО, 11, № 2, 86, 109 (1879); № 8, 324 (1879); 12, № 6, 258 (1880); 12, № 9, 411 (1880).
2. Hedvall J. A. Einführung in die Festkörperchemie, Braunschweig, 1952.
3. Nauffe K. Reaktionen in und an festen Stoffen, Berlin, 1955.
4. Бунтин А. П. Докторская диссертация, Томск, 1941.
5. Риз А. Химия кристаллов с дефектами. Изд. ИЛ, М., 1956.
6. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. Гостехиздат, 1955.
7. Брауэр Г. Руководство по препаративной неорганической химии. Изд. ИЛ, М., 1956.
8. Ерофеев Б. В. ДАН СССР, 52, 515 (1946); Изв. АН БССР, 4, 137 (1950).
9. Колмогоров А. Н. Изв. АН СССР, серия мат. наук, № 3, 335 (1937).
10. Хромова В. А. Кандидатская диссертация. Томск, 1955.
11. Варма А. Рост кристаллов и дислокации. Изд. ИЛ, М., 1958.
12. Рид В. Т. Дислокации в кристаллах. Металлургиздат, М., 1957.
13. Тамман G. Zs. f. anorg. und allg. Chemie, 111, 78 (1920).
14. Рогинский С. и Шульц Е. Укр. Хем - Турн. т. 3, в. 2, 177 (1928).
15. Ротинян А. Л. Журн. прикл. химии, т. 21, в. 8, 807 (1948).
16. Ротинян А. Л., Дроздов Б. В., Коган Т. М., Ж. прикл. хим. 21, в. 8, 810 (1948).
17. Torrey V. Nature 18, 115 (1931).
18. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
19. Соцков А. Д., Гао И-Шань, Жуховицкий А. А. Изв. высш. уч. завед. Химия и хим. технология, т. 3, 452 (1960).
20. Ротинян А. Л., Дроздов Б. Г. ЖОХ, т. 19, в. 10, 1843 (1949).