

Экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) диоксидом тетрафенил(*o*-оксифениленметилен)дифосфина из перхлоратных растворов

© А. Н. Туранов^{*а}, В. К. Карандашев^{б,в}, В. Е. Баулин^{г,д}, Д. В. Баулин^д

^а Институт физики твердого тела РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 2;

* e-mail: turanov@jssp.ac.ru

^б Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 6

^в Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119991, Москва, Ленинский пр., д. 4

^г Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., Северный проезд, д. 1

^д Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

Получена 17.04.2018, после доработки 22.05.2018, принята к публикации 23.05.2018

УДК 542.61:546.65/66

Изучена экстракция микроколичеств РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из перхлоратных растворов растворами диоксида тетрафенил(*o*-оксифениленметилен)дифосфина (I) в 1,2-дихлорэтаноле. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние состава водной фазы на эффективность и селективность извлечения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в органическую фазу. Показано, что при переходе от азотнокислых к хлорнокислым средам эффективность экстракции РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) растворами соединения I значительно снижается. При этом возрастает селективность разделения U(VI) и РЗЭ(III).

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), редкоземельные элементы(III), диоксид тетрафенил(*o*-оксифениленметилен)дифосфина.

DOI: 10.1134/S0033831119020047

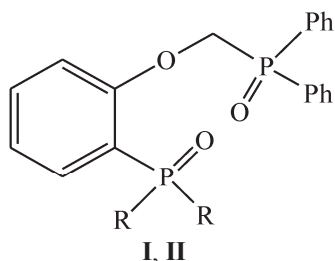
Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения (БНФОС), такие как диоксиды замещенных алкилендифосфинов (ДОДФ) и оксиды диарил(диалкилкарбамоилметил)фосфинов (КМФО), обладают высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и редкоземельным элементам (РЗЭ) в азотнокислых средах и используются для их концентрирования и разделения в экстракционных [1–3] и сорбционных системах [4]. Эффективность экстракции актинидов и РЗЭ этими соединениями из азотнокислых растворов значительно увеличивается при замене в молекуле экстрагента алкильных радикалов при одном или двух атомах фосфора на арильные. Причины такого явления, известного как эффект аномального арильного упрочнения экстрагируемых комплексов (ЭААУ) [5], неоднократно обсуждались в литературе [5–10]. Увеличение длины алкиленового мостика в молекулах диоксидов тетрафенилалкилендифосфинов сопровождается снижением их экстракционной способности по отношению к Am(III) и легким РЗЭ(III) [5], а также изменением порядка экстрагируемости в ряду РЗЭ(III), что приводит к изменению внутригрупповой селективности этих реагентов [11]. В ряде случаев замена алкиленового мостика в молекулах диоксидов тетрафенилалкилендифосфинов на этиленгликолевые фрагменты приводит к повышению экстракционной способно-

сти соответствующих фосфорилсодержащих подандов по отношению к РЗЭ(III) [12]. Особенно высокой экстракционной способностью по отношению к РЗЭ(III) и Am(III) обладают диоксиды *o*-оксифениленметилендифосфинов [13–16]. Арилзамещенные диоксиды *o*-оксифениленметилендифосфинов по эффективности экстракции РЗЭ(III) и Am(III) из азотнокислых растворов значительно превосходят КМФО [17].

Было показано, что при переходе от азотнокислых к хлорнокислым средам экстракция U(VI), Am(III) и РЗЭ(III) диоксидами тетраалкил- [18] и тетрафенилметилендифосфинов [19], КМФО [20, 21], другими БНФОС [22], а также замещенными дигликольамидами [22, 23] значительно возрастает. Возможные причины такого «перхлоратного» эффекта обсуждались в ряде работ [19, 25, 26]. Этот эффект использован для увеличения эффективности концентрирования U(VI), Am(III) и РЗЭ(III) из растворов азотной и фосфорной кислот при добавке небольших количеств HClO₄ или перхлоратов щелочных металлов в водную фазу [20, 21].

Влияние строения БНФОС на величину «перхлоратного» эффекта рассмотрено в работах [26, 27]. Исследованию влияния иона ClO₄⁻ на эффективность и селективность фосфорилсодержащих подандов (ФСР) уделялось меньше внимания.

С целью выяснения влияния иона ClO_4^- на эффективность и селективность экстракции ионов металлов в настоящей работе рассмотрены некоторые закономерности распределения ионов U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) между водными растворами HClO_4 и NH_4ClO_4 и растворами соединений **I** и **II** в 1,2-дихлорэтано.



I, R = Ph; **II**, R = Bu

Экспериментальная часть

Синтез соединений **I** и **II** описан ранее [28, 29]. В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан х.ч. без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов готовили по точной навеске.

Исходные водные растворы U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) готовили растворением соответствующих перхлоратов в воде с последующим добавлением HClO_4 или NH_4ClO_4 . Исходная концентрация ионов металлов составляла $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Контакт фаз осуществляли при комнатной температуре на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

Концентрацию РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Elemental, США) по ранее описанной методике [30]. Содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов (D) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%. Концентрацию HClO_4 в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором NaOH. Концентрацию ионов ClO_4^- в органической фазе определяли экстракционно-фотометрическим методом с метиленовым синим при $\lambda = 655$ нм [31] с использова-

нием спектрофотометра UNICO 1201 (United Products & Instruments, США). Параллельно определяли содержание HClO_4 в органической фазе при экстракции чистым дихлорэтаном (холостой опыт). Результаты холостого опыта учитывали при расчете общей концентрации комплексов экстрагентов с HClO_4 в органической фазе.

Результаты и обсуждение

Сопоставление эффективности экстракции РЗЭ(III) соединениями **I** и **II** в перхлоратных и нитратных средах показало (рис. 1), что соединение **I** по эффективности экстракции РЗЭ(III) из нейтральных перхлоратных и нитратных растворов значительно превосходит соединение **II** с бутильными заместителями при атоме фосфора, что свидетельствует о проявлении ЭААУ в таких системах. РЗЭ(III) экстрагируются соединениями **I** и **II** из нейтральных растворов NH_4ClO_4 с более высокими значениями D_{Ln} , чем из растворов NH_4NO_3 (рис. 1). «Перхлоратный» эффект, величину которого обычно выражают как отношение коэффициентов распределения ионов при экстракции из растворов, содержащих ионы ClO_4^- и NO_3^- , в сопоставимых условиях, $K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-) = D_{\text{Ln}}(\text{ClO}_4^-)/D_{\text{Ln}}(\text{NO}_3^-)$, проявляется наиболее заметно при экстракции легких РЗЭ(III) соединением **I**. В ряду РЗЭ(III) значения $K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-)$ уменьшаются от 155 для La(III) до 1.6 для Ho(III) с увеличением атомного номера (Z) РЗЭ, а затем незначительно возрастают до 3.5 при экстракции Lu(III). При экстракции РЗЭ(III) соединением **II** из нейтральных растворов «перхлоратный» эффект проявляется в меньшей степени, чем при экстракции соединением **I** (рис. 1).

Увеличение концентрации ионов H^+ в водной фазе сопровождается снижением D_{Ln} при экстракции РЗЭ(III) соединением **I** из нитратных и перхлоратных растворов (рис. 1). Особенно это заметно в перхлоратных средах, когда значения D_{Ln} при экстракции из раствора 1 моль/л HClO_4 более чем на 3 порядка ниже, чем при экстракции из раствора 1 моль/л NH_4ClO_4 . Еще более значительное снижение D_{Ln} отмечено при экстракции РЗЭ(III) соединением **II** из раствора 1 моль/л HClO_4 ($D_{\text{Ln}} < 1 \cdot 10^{-3}$).

Рассмотрено влияние концентрации HClO_4 в равновесной водной фазе на коэффициенты распределения U(VI), Th(IV) и Eu(III) при экстракции раствором соединения **I** в дихлорэтано (рис. 2). Для сравнения приведены также данные по экстракции этих ионов из растворов HNO_3 этим реагентом [13, 32]. Зависимости D – $[\text{HClO}_4]$ проходят через максимумы при $[\text{HClO}_4] = 0.003, 0.1$ и 0.3 моль/л при экстракции Th(IV), Eu(III) и U(VI) соответственно.

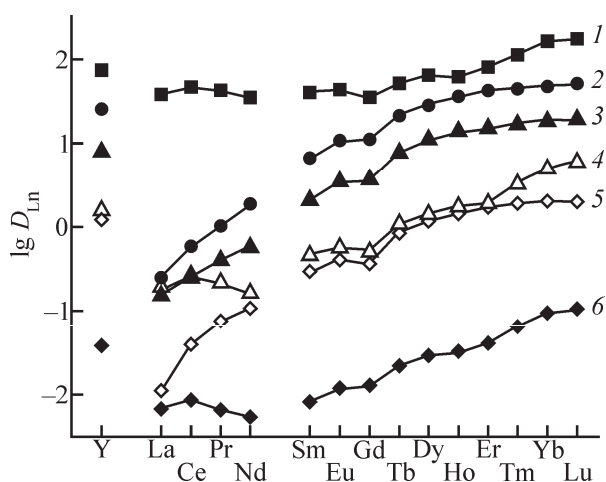


Рис. 1. Экстракция РЗЭ(III) растворами 0.01 моль/л соединений **I** (1–3, 6) и **II** (4, 5) в дихлорэтано из растворов 1 моль/л NH_4ClO_4 (1, 4), 1 моль/л NH_4NO_3 (2, 5), 1 моль/л HNO_3 (3) и 1 моль/л HClO_4 (6).

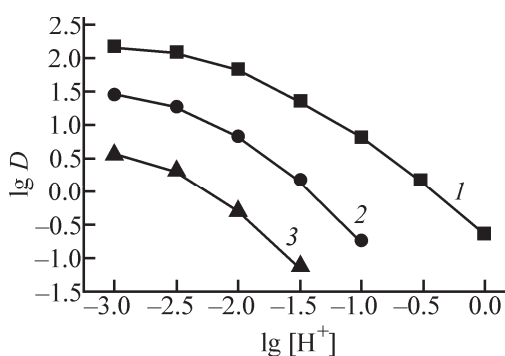


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1), Th(IV) (2) и Eu(III) (3) от концентрации H^+ в водной фазе при постоянной концентрации ионов ClO_4^- . Концентрация соединения **I** в дихлорэтано, моль/л: 0.001 (1, 2), 0.005 (3).

Такой характер зависимости D – $[\text{HClO}_4]$ соответствует экстракции ионов металлов в виде координационно сольватированных перхлоратов и связан с высаливающим действием ионов ClO_4^- и связыванием экстрагента хлорной кислотой. Увеличение кислотности водной фазы при постоянной концентрации в ней ионов ClO_4^- приводит к снижению экстракции U(VI), Th(IV) и Eu(III) соединениями **I** и **II** (рис. 3), что связано со снижением концентрации свободного экстрагента в органической фазе вследствие взаимодействия его с HClO_4 .

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 4) показали, что соединение **I** в дихлорэтано экстрагирует U(VI) из растворов HClO_4 в виде моно- и дисольватов, Th(IV) – в основном в форме дисольватов, а РЗЭ(III) – в виде ди- и трисольватов. В предыдущих работах [13, 32] было показано, что из азотнокислых растворов соединение **I** в дихлорэтано экстрагирует U(VI) и Th(IV) в форме

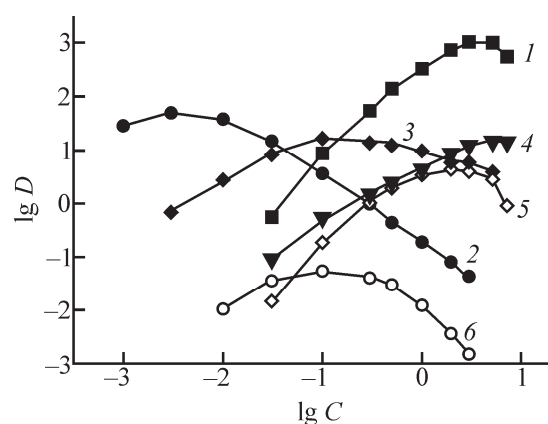


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1, 2), U(VI) (3, 4) и Eu(III) (5, 6) от концентрации HClO_4 (2, 3, 6) и HNO_3 (1, 4, 5) [13, 32] в водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединения **I** в дихлорэтано.

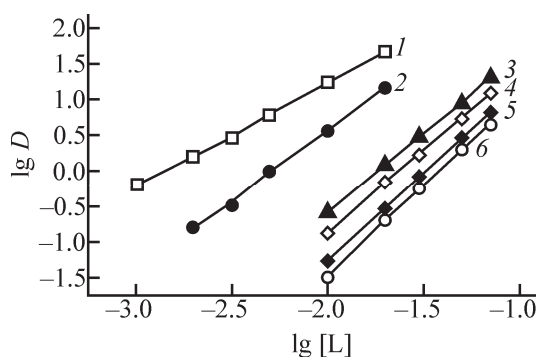


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения U (1), Th (2), Lu (3), Tm (4), Eu(5) и La (6) от концентрации соединения **I** в дихлорэтано при экстракции из растворов 0.1 моль/л HClO_4 .

моно- и дисольватов, а РЗЭ(III) – в виде дисольватов. Различие в стехиометрии комплексов, экстрагируемых из растворов HClO_4 и HNO_3 , связано со слабой координирующей способностью ионов ClO_4^- , что исключает их непосредственную координацию с ионами экстрагируемых металлов. Это приводит к повышению стехиометрического соотношения металл : экстрагент и гидрофобности экстрагируемых комплексов, положительно влияющему на их переход в органическую фазу.

Межфазное распределение ионов металлов при их экстракции соединением **I** (L) из растворов HClO_4 может быть описано уравнением



где символом (o) обозначены компоненты органической фазы, s – стехиометрическое соотношение $\text{M}^{n+} : \text{L}$ в экстрагируемом комплексе. Зависимость коэффициентов распределения ионов металлов от концентрации компонентов органической и водной фаз может быть выражена как

$$D_M = K_s[\text{ClO}_4^-]^n[\text{L}]^s(1 + K(\text{HClO}_4)[\text{H}^+][\text{ClO}_4^-])^{-s}, \quad (2)$$

где K_s и $K(\text{HClO}_4)$ – константы экстракции иона металла и HClO_4 соответственно.

Константы экстракции хлорной кислоты соединениями **I** и **II** в виде моносолеватов LHClO_4 (без учета их гидратации в органической фазе) определяли, исходя из данных по распределению HClO_4 между фазами (рис. 5), используя соотношение

$$y = K(\text{HClO}_4)([\text{L}]_0 - y)([\text{HClO}_4]_0 - y)^2\gamma_{\pm}^2, \quad (3)$$

где y – равновесная концентрация ионов ClO_4^- в органической фазе, $[\text{L}]_0$ и $[\text{HClO}_4]_0$ – исходные концентрации экстрагента и хлорной кислоты, γ_{\pm} – коэффициент активности хлорной кислоты в водной фазе. Полученные значения $K(\text{HClO}_4)$ (96 ± 5 и 370 ± 25 для соединений **I** и **II** соответственно) значительно выше констант экстракции HNO_3 этими соединениями (2.7 и 8.03 [13]), что указывает на более эффективную экстракцию HClO_4 соединением **I** по сравнению с HNO_3 .

При сопоставлении зависимостей D – $[\text{HClO}_4]$ и D – $[\text{HNO}_3]$ (рис. 2) видно, что соединение **I** экстрагирует U(VI) , Th(IV) и Eu(III) более эффективно из растворов HClO_4 только в области низкой кислотности водной фазы. По мере увеличения концентрации кислот «перхлоратный» эффект проявляется в меньшей степени. Уже при концентрациях кислот выше 0.05, 0.08 и 1.8 моль/л ионы Th(IV) , Eu(III) и U(VI) экстрагируются соединением **I** из растворов HClO_4 менее эффективно, чем из растворов HNO_3 (рис. 2). При экстракции U(VI) , Eu(III) и Th(IV) из растворов 3 моль/л HClO_4 наблюдается снижение D_{U} в 2 раза, а D_{Eu} и D_{Th} – более чем на 3 и 4 порядка по сравнению с величинами D при экстракции из растворов 3 моль/л HNO_3 . Можно отметить, что при переходе от азотнокислых растворов к хлорнокислым значительно возрастает селективность экстракции U(VI) и Eu(III) : значения фактора разделения ($\beta_{\text{U/Eu}} = D_{\text{U}}/D_{\text{Eu}}$) при экстракции из растворов 3 моль/л HNO_3 и HClO_4 составляют 2.3 и 4170 соответственно. Напротив, при экстракции растворами КМФО [33] или фосфорилзамещенных бутилфенилфосфинатов [22] значения $\beta_{\text{U/Eu}}$ заметно уменьшаются при переходе от азотнокислых к хлорнокислым растворам.

Одной из возможных причин полного исчезновения «перхлоратного» эффекта при экстракции ионов металлов из растворов HClO_4 в системах с соединением **I** может быть его высокая экстракционная способность по отношению к HClO_4 . Это связано с возможностью гибкой молекулы ФСП образовывать протонированный псевдомакроцик-

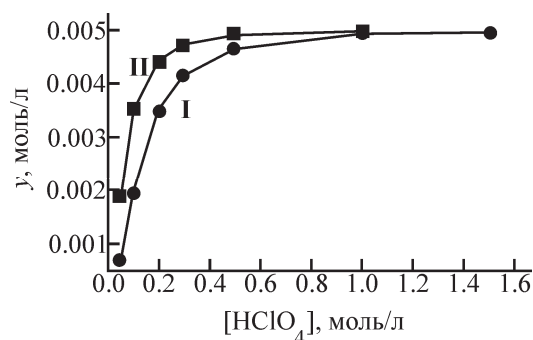


Рис. 5. Экстракция HClO_4 растворами 0.005 моль/л соединений **I** и **II** в дихлорэтане.

лический комплекс, в котором осуществляется кооперативное взаимодействие донорных центров органического реагента с катионом $(\text{H}_3\text{O})^+$ [28]. Экстракционная способность таких протонированных комплексов, образуемых соединением **I**, по отношению к анионам кислот возрастает в ряду $\text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^- < \text{ReO}_4^-$ по мере увеличения их гидрофобности [34]. Отметим, что экстракционная способность соединения **I** по отношению к HClO_4 значительно превышает таковую оксида дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфина (КМФО Ph_2Bu_2): при равной кислотности водной фазы концентрация HClO_4 в равновесной органической фазе, содержащей соединение **I**, существенно выше, чем при экстракции растворами КМФО Ph_2Bu_2 [21, 35]. Сопоставление данных по экстракции Eu(III) растворами 0.01 моль/л соединения **I** и КМФО Ph_2Bu_2 в дихлорэтане из растворов 3 моль/л HNO_3 и HClO_4 показало, что соединение **I** экстрагирует Eu(III) из азотнокислых растворов значительно более эффективно, чем КМФО Ph_2Bu_2 , однако практически не привлекает его из раствора HClO_4 :

Экстрагент	$\lg D_{\text{Eu}}(\text{HNO}_3)$	$\lg D_{\text{Eu}}(\text{HClO}_4)$	$\lg K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-)$
I	0.63 [13]	-2.85	-3.48
Ph_2Bu_2	-1.70 [17]	3.75	5.5

Резкое различие в экстракционном поведении соединений **I** и КМФО Ph_2Bu_2 в растворах HClO_4 может быть связано с более высокой устойчивостью протонированного комплекса, образуемого соединением **I**, приводящей к более заметному снижению D_{Eu} в результате соэкстракции HClO_4 [уравнение (2)]. Отмечалось, что изменение структуры БНФОС, например, при замене фенильных радикалов в молекуле диоксида тетрафенилметилдифосфина или КМФО Ph_2Bu_2 на алкильные, а также при увеличении длины алкиленового мостика между группами P(O) молекулы ДОДФ, приводящее к увеличению основности реагента [6], способствует повышению экстракции HNO_3 и HClO_4 [6, 21]. Это приводит, помимо уменьшения значений D_{Ln} в хлорнокислых средах, к значительному

снижению величины «перхлоратного» эффекта [26, 27].

Представленные данные показали, что эффективность экстракции РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) растворами диоксида тетрафенил(о-оксифениленметилен)дифосфина в дихлорэтаноле значительно снижается при переходе от азотнокислых к хлорноокислым средам, что связано с высокой экстракционной способностью этого соединения по отношению к HClO_4 .

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФТТ РАН, ИПТМ РАН, ИФАВ РАН и ИФХЭ РАН при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант N 18-29-24069) и Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг. (N K2-2016-070).

Список литературы

- [1] Розен А. М., Волк В. И., Вахрушин А. Ю. и др. // Радиохимия. 1999. Т. 41, N 3. С. 205–211.
- [2] Чмутова М. К., Литвина М. Н., Прибылова Г. А. и др. // Радиохимия. 1999. Т. 41, N 4. С. 331–335.
- [3] Мاستрюкова Т. А., Артюшин О. И., Одинец И. Л., Тананаев И. Г. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, N 2. С. 86–96.
- [4] Мясоедова Г. В. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, N 2. С. 72–75.
- [5] Розен А. М., Николотова З. И., Карташева Н. А., Юдина К. С. // ДАН СССР. 1975. Т. 222, N 5. С. 1151–1154.
- [6] Розен А. М., Николотова З. И., Карташева Н. А. // Радиохимия. 1986. Т. 28, N 3. С. 407–432.
- [7] Розен А. М., Крупнов Б. В. // Успехи химии. 1996. Т. 65, N 11. С. 1052–1079.
- [8] Кабачник М. И., Мясоедов Б. Ф., Мастрюкова Т. А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. N 11. С. 2624–2529.
- [9] Цветков Е. Н., Евреинов В. И., Бондаренко Н. А., Сафронова З. В. // ЖОХ. 1996. Т. 66, N 7. С. 1081–1092.
- [10] Сударушкин С. К., Моргалюк В. П., Тананаев И. Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. N 4. С. 609–615.
- [11] Turanov A. N., Karandashev V. K., Baulin V. E. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2009. Vol. 27, N 4. P. 551–578.
- [12] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. // ЖНХ. 2006. Т. 51, N 11. С. 1942–1948.
- [13] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Евсеева Н. К. и др. // Радиохимия. 1999. Т. 41, N 3. С. 219–224.
- [14] Turanov A. N., Karandashev V. K., Baulin V. E. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2009. Vol. 27, N 4. P. 551–578.
- [15] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. // Радиохимия. 2001. Т. 43, N 1. С. 66–71.
- [16] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Федосеев А. М. и др. // Радиохимия. 2005. Т. 47, N 2. С. 158–161.
- [17] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. и др. // ЖНХ. 2015. Т. 60, N 8. С. 1117–1123.
- [18] Mrochek J. E., Banks C. V. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. Vol. 27. P. 589–601.
- [19] Розен А. М., Николотова З. И., Карташева Н. А., Большакова А. С. // Радиохимия. 1978. Т. 20, N 5. С. 725–734.
- [20] Чмутова М. К., Юссонна М., Литвина М. Н. и др. // Радиохимия. 1990. Т. 32, N 4. С. 56–61.
- [21] Чмутова М. К., Литвина М. Н., Нестерова Н. П. и др. // Радиохимия. 1990. Т. 32, N 5. С. 88–95.
- [22] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Яркевич А. Н., Сафронова З. В. // Радиохимия. 2011. Т. 53, N 3. С. 225–228.
- [23] Tachimori S., Sasaki Y., Suzuki S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20. P. 687–699.
- [24] Turanov A. N., Karandashev V. K., Baulin V. E. // Solvent Extr. Ion Exch. 2008. Vol. 26, P. 77–99.
- [25] Nash K. // Sep. Sci. Technol. 1999. Vol. 34. P. 911–929.
- [26] Смирнов И. В. // Радиохимия. 2007. Т. 49, N 1. С. 40–49.
- [27] Smirnov I. V., Babain V. A., Shadrin A. Yu. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23. P. 1–21.
- [28] Туранов А. Н., Баулин В. Е., Харитонов А. В., Цветков Е. Н. // ЖНХ. 1994. Т. 39, N 8. С. 1394–1399.
- [29] Цветков Е. Н., Евреинов В. И., Баулин В. Е. и др. // ЖОХ. 1995. Т. 65, N 9. С. 1421–1431.
- [30] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е., Цветков Е. Н. // ЖНХ. 1995. Т. 40, N 11. С. 1926–1930.
- [31] Хольцбехер З., Дивши Л., Крал М. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1979. 752 с.
- [32] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. // Радиохимия. 1998. Т. 40, N 1. С. 36–43.
- [33] Литвина М. Н., Чмутова М. К., Нестерова Н. П., Мясоедов Б. Ф. // Радиохимия. 1993. Т. 35, N 6. С. 79–84.
- [34] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. // ЖНХ. 2014. Т. 59, N 8. С. 1116–1121.
- [35] Стоянов Е. С., Воробьева Т. П., Смирнов И. В. // ЖСХ. 2003. Т. 44, N 3. С. 414–424.