

Состояние уранованадатов d -переходных элементов в гетерогенных водно-солевых системах

© О. В. Нипрук^{*а}, Н. Г. Черноруков^а, К. А. Чаплиёва^а, Г. Н. Черноруков^а, Р. В. Абражеев^а

^а Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23; *e-mail: nipruk@yandex.ru

Получена 17.10.2018, после доработки 10.01.2019, принята к печати 10.01.2019

УДК 546.791.6

Исследовано состояние уранованадатов состава $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ ($A^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) в водных растворах в широком интервале кислотности среды. Установлены кислотно-основные интервалы существования соединений в водных растворах, идентифицированы продукты конверсии, определена растворимость $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$. На основании полученных данных вычислены произведения растворимости, функции Гиббса образования уранованадатов, рассчитаны кривые растворимости исследуемых соединений, построены диаграммы состояния U(VI) и V(V) в водных растворах и в равновесных твердых фазах.

Ключевые слова: уранованадаты, d -переходные элементы, растворимость, диаграммы состояния, конверсия.

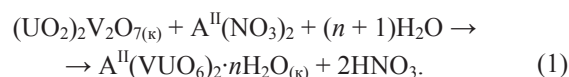
DOI: 10.1134/S0033831119050022

Представленное сообщение является продолжением публикаций, посвященных исследованию минералоподобных соединений урана с общей формулой $A^k(UO_2An)_k \cdot nH_2O$, где A^k – элементы в степени окисления +1, +2, +3; $An = VO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}, HSiO_4^{3-}, HGeO_4^{3-}$ [1–6]. Уранованадаты щелочных и щелочноземельных элементов $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ широко распространены в природе [7, 8]. В лабораторных условиях получены их синтетические аналоги, функцию A^k в которых выполняют катионные формы d -переходных элементов [9]. Все известные уранованадаты имеют подобную слоистую структуру, что и обуславливает аналогичные свойства соединений рассматриваемого ряда. В состав уранованадатных слоев $[VUO_6]_{2\infty}^{n-}$ входят пентагональные бипирамиды урана UO_7 и квадратные пирамиды ванадия VO_5 . Отрицательно заряженные слои объединены в трехмерную кристаллическую решетку посредством гидратированных ионов A^{k+} , которые определяют компоновку слоев в структуре исследуемых соединений и влияют на их химическую устойчивость.

Поскольку уранованадаты являются одной из основных форм практически значимых минеральных сырьевых форм урана и служат источником радиоактивного загрязнения окружающей среды, то их всестороннее исследование имеет не только важное научное, но и практическое значение [10]. Любое направление использования этих соединений затрагивает вопросы их состояния в водных растворах. В этой связи в данном сообщении представлены результаты исследования состояния уранованадатов с общей формулой $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ ($A^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) в водных растворах в широком интервале кислотности среды.

Экспериментальная часть

Синтез соединений $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$. Уранованадаты d -переходных элементов состава $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ ($A^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) синтезировали путем взаимодействия кристаллического пированадата уранила $(UO_2)_2V_2O_7$ с водным раствором нитрата соответствующего металла $A^{II}(NO_3)_2$ (или хлорида) в молярном соотношении 1 : 5 при pH ~3



Реакцию проводили кипячением полученного раствора с осадком в круглодонной колбе с обратным холодильником в течение суток. Полученные образцы твердой фазы промывали $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л HNO_3 , дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Методика получения $(UO_2)_2V_2O_7$ приведена в работе [11].

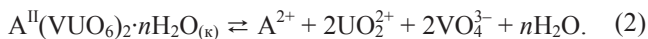
Полноту протекания реакции (1) и образование соединений $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ подтверждали рентгенографически. Содержание H_2O в уранованадатах устанавливали весовым методом, прокаливая исследуемые образцы при температуре $600^\circ C$ в течение 2 ч. Элементный анализ полученных соединений проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Массовую долю U, V и d -переходного элемента в твердых фазах определяли методом фундаментальных параметров с поправочными коэффициентами чувствительности. Величины последних устанавливали предварительно с использованием образцов сравнения, приготовленных смешиванием и растиранием $UO_3, V_2O_5, A^{II}O$ в молярном соотношении 2 : 1 : 1. Определяемое содержание элементов твердой фазы совпадало с теоретическими значениями.

ми в пределах относительной погрешности 0.5%.

Исследование состояния соединений $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ в водных растворах. Для изучения химической устойчивости уранованадатов, навеску вещества массой 0.1–0.3 г заливали дистиллированной водой или растворами $HClO_4/NaOH$ с концентрацией от 10^{-3} до 1 моль/л объемом 0.005–0.1 л. Эксперименты проводили в герметичных пластиковых емкостях с минимальным свободным объемом для исключения контакта растворов с углекислым газом атмосферы. Содержимое емкостей периодически перемешивали в течение нескольких месяцев и измеряли pH для наблюдения за состоянием системы. После достижения постоянного значения pH осадок отделяли от раствора центрифугированием. Твердую фазу промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и исследовали методами рентгенофазового анализа и рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Концентрацию U(VI) и V(V) определяли с использованием фотометрических методик, приведенных ниже. Отсутствие взвешенных и коллоидных частиц контролировали методами турбидиметрии и нефелометрии.

Фотометрические методики анализа растворов. Концентрацию U(VI) в анализируемых водных растворах определяли по поглощению его комплекса с арсеназо III ($\lambda_{\max} = 650$ нм, pH 3) [12]. Анализ водных растворов на содержание V(V) проводили по реакции с ксиленоловым оранжевым при $\lambda_{\max} = 580$ нм, pH 4 [13]. Стандартный раствор U(VI) с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готовили растворением навески $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в дистиллированной воде. Для приготовления стандартного раствора V(V) такой же концентрации NH_4VO_3 растворяли в 3 моль/л H_2SO_4 . Растворы меньших концентраций, необходимые для построения градуировочных графиков, готовили из этих растворов путем последовательного разбавления.

Расчет произведений растворимости $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$. Произведения растворимости труднорастворимых уранованадатов рассчитывали с использованием полученных данных о растворимости. Переход труднорастворимого соединения в раствор был представлен следующим уравнением реакции:



Константа равновесия этой реакции с учетом постоянства активности соединения в твердой фазе и молекул воды является произведением растворимости K_S [14]

$$K_S[A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O] = a(A^{2+})a(UO_2^{2+})^2a(VO_4^{3-})^2. \quad (3)$$

При расчете активностей ионов, фигурирующих в этом уравнении, учитывали, что U(VI), V(V) и A(II) в

водных растворах существуют в виде различных ионно-молекулярных форм, представленных в табл. 1 [15–19]. Коэффициенты активности ионов рассчитывали по уравнению Дебая–Хюкеля с учетом теории специфического ионного взаимодействия [16]

$$\lg \gamma_{z\pm} = -z^2 \cdot 0.5090 I^{1/2} / (1 + 1.5 I^{1/2}) + \sum_m \varepsilon_{(z\pm, m, I)} C_m, \quad (4)$$

где I – ионная сила раствора, $\varepsilon_{(z\pm, m, I)}$ – коэффициент ионного взаимодействия иона с зарядом $z\pm$ с противоионами (общее число учтенных ионов m) [16], C_m – молярная концентрация m -го противоиона в растворе.

Коэффициенты активности молекулярных форм принимали равными единице.

Расчет кривых растворимости $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ и диаграмм состояния U(VI), V(V) и A(II). Расчет кривых растворимости уранованадатов в водных растворах и диаграмм состояния U(VI), V(V) и *d*-переходных элементов A(II) в гетерогенных водно-солевых системах проводили с использованием полученных значений K_S . При вычислении учитывали, что равновесные гетерогенные системы наряду с первичными соединениями $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ могут содержать соединения вторичного происхождения, такие как $V_2O_5 \cdot H_2O$, $A^{II}(OH)_2$, $Na_2U_2O_7$. Для расчетов была составлена система уравнений, в которой можно выделить три блока. Первый блок включает уравнения (5)–(8), которые представляют собой константы равновесия гетерогенных реакций растворения соединений первичного и вторичного происхождения

$$K_S[A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O] = a(A^{2+})a(UO_2^{2+})^2a(VO_4^{3-})^2 = a(A^{2+})a(UO_2^{2+})^2[K_{V104}a(VO_2^+)/a(H^+)^4]^2, \quad (5)$$

$$K_S(V_2O_5 \cdot H_2O) = a(VO_2^+)^2a(H^+)^{-2} = [K_{V104}a(VO_2^+)/a(H^+)^4]^2a(H^+)^{-2}, \quad (6)$$

$$K_S[A^{II}(OH)_2] = a(A^{2+})a(OH^-)^2, \quad (7)$$

$$K_S(Na_2U_2O_7) = a(Na^+)^2a(UO_2^{2+})^2a(OH^-)^6. \quad (8)$$

Уравнения второго блока (9)–(11) учитывают равновесия между различными ионно-молекулярными формами U(VI), V(V) и A(II) в водных растворах

$$C_U = a(UO_2^{2+})/\gamma_2 + \sum_i \{K_{Uij}a(UO_2^{2+})^i/[a(H^+)^i\gamma_{(2i-j)\pm}]\}, \quad (9)$$

$$C_V = a(VO_2^+)/\gamma_1 + \sum_j \{K_{Vjh}a(VO_2^+)^j/[a(H^+)^{2L-4j-h}\gamma_{(h+5j-2l)\pm}]\}, \quad (10)$$

$$C_A = a(A^{2+})/\gamma_2 + \sum_i \{K_{A2ij}a(A^{2+})^i/[a(H^+)^i\gamma_{(2i-j)\pm}]\}. \quad (11)$$

Третий блок состоит из уравнений баланса (12)–(14), которые учитывают распределение первоначального взятого количества U(VI), V(V) и A(II) между различными компонентами твердой фазы и раствором в равновесной гетерогенной системе

Таблица 1. Константы равновесия реакций U(VI), V(V) и *d*-переходного элемента A^{II} в водных растворах

Уравнение реакции	Константа равновесия		Ссылка
	обозначение	значение	
Гомогенные равновесия			
Общее уравнение реакции $i\text{UO}_2^{2+} + j\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_i(\text{OH})_j^{(2i-j)} + j\text{H}^+$, константа равновесия $K_{\text{U}ij}$			
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	$K_{\text{U}11}$	$5.62 \cdot 10^{-6}$	[15–17]
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	$K_{\text{U}12}$	$7.08 \cdot 10^{-13}$	
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	$K_{\text{U}13}$	$5.62 \cdot 10^{-21}$	
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$K_{\text{U}14}$	$3.98 \cdot 10^{-33}$	
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	$K_{\text{U}21}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	$K_{\text{U}22}$	$2.40 \cdot 10^{-6}$	
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	$K_{\text{U}35}$	$2.82 \cdot 10^{-16}$	
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$	$K_{\text{U}37}$	$6.31 \cdot 10^{-33}$	
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	$K_{\text{U}47}$	$1.26 \cdot 10^{-22}$	
Общее уравнение реакции $j\text{VO}_2^+ + (l - 2j)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_h\text{V}_j\text{O}_l^{(h+5j-2l)} + (2l - 4j - h)\text{H}^+$, константа равновесия $K_{\text{V}jhl}$			
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{VO}_4^0 + \text{H}^+$	$K_{\text{V}134}$	$2.04 \cdot 10^{-3}$	[15, 19]
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{VO}_4^- + 2\text{H}^+$	$K_{\text{V}124}$	$1.61 \cdot 10^{-7}$	
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HVO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	$K_{\text{V}124}$	$2.79 \cdot 10^{-16}$	
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{VO}_4^{3-} + 4\text{H}^+$	$K_{\text{V}104}$	$1.54 \cdot 10^{-30}$	
$2\text{VO}_2^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}^+$	$K_{\text{V}227}$	$4.97 \cdot 10^{-12}$	
$2\text{VO}_2^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + 5\text{H}^+$	$K_{\text{V}217}$	$1.24 \cdot 10^{-21}$	
$2\text{VO}_2^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + 6\text{H}^+$	$K_{\text{V}207}$	$6.48 \cdot 10^{-33}$	
$4\text{VO}_2^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 8\text{H}^+$	$K_{\text{V}4012}$	$2.85 \cdot 10^{-20}$	
$10\text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} + 14\text{H}^+$	$K_{\text{V}10228}$	$1.47 \cdot 10^{-10}$	
$10\text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + 15\text{H}^+$	$K_{\text{V}10128}$	$9.18 \cdot 10^{-15}$	
Общее уравнение реакции $i\text{A}^{2+} + j\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}_i(\text{OH})_j^{(2i-j)} + j\text{H}^+$, константа равновесия $K_{\text{A}2ij}$			
$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnOH}^+ + \text{H}^+$	$K_{\text{A}211}$	$1.80 \cdot 10^{-11}$	[15–18]
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	$K_{\text{A}212}$	$1.07 \cdot 10^{-28}$	
$\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	$K_{\text{A}213}$	$7.12 \cdot 10^{-35}$	
$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$K_{\text{A}214}$	$9.95 \cdot 10^{-51}$	
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	$K_{\text{A}211}$	$1.90 \cdot 10^{-7}$	
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	$K_{\text{A}212}$	$1.07 \cdot 10^{-28}$	
$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoOH}^+ + \text{H}^+$	$K_{\text{A}211}$	$6.54 \cdot 10^{-12}$	
$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	$K_{\text{A}212}$	$1.07 \cdot 10^{-28}$	
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiOH}^+ + \text{H}^+$	$K_{\text{A}211}$	$1.77 \cdot 10^{-11}$	
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	$K_{\text{A}212}$	$1.07 \cdot 10^{-28}$	
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$	$K_{\text{A}211}$	$4.77 \cdot 10^{-8}$	
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	$K_{\text{A}212}$	$1.07 \cdot 10^{-28}$	
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$	$K_{\text{A}211}$	$1.14 \cdot 10^{-9}$	
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	$K_{\text{A}212}$	$1.07 \cdot 10^{-28}$	
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	$K_{\text{A}213}$	$4.38 \cdot 10^{-29}$	
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$K_{\text{A}214}$	$6.98 \cdot 10^{-42}$	
Гетерогенные равновесия			
$\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$		$1.44 \cdot 10^{-13}$	[15–18]
$\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$		$7.33 \cdot 10^{-16}$	
$\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^-$		$1.49 \cdot 10^{-15}$	
$\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$		$5.86 \cdot 10^{-18}$	
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$		$4.39 \cdot 10^{-20}$	
$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$		$2.67 \cdot 10^{-16}$	
$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{т})} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{VO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$		$1.60 \cdot 10^{-2}$	
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_{7(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{Na}^+ + 6\text{OH}^-$		$3.98 \cdot 10^{-57}$	

$$2m^0[\text{A}^{\text{II}}(\text{VUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}] / M[\text{A}^{\text{II}}(\text{VUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}] = C_{\text{U}}V + \sum_{\text{L}} m_{\text{L}\omega_{\text{U,L}}} / M(\text{U}), \quad (12)$$

$$2m^0[\text{A}^{\text{II}}(\text{VUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}] / M[\text{A}^{\text{II}}(\text{VUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}] = C_{\text{V}}V + \sum_{\text{L}} m_{\text{L}\omega_{\text{V,L}}} / M(\text{V}), \quad (13)$$

$$m^0[A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O] / M[A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O] = C_A V + \sum_L m_{L\omega_{A,L}} / M(A), \quad (14)$$

где K_{Uij} , K_{Vihl} , K_{A2ij} , K_S – константы равновесия (табл. 1); $m^0[A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O]$ – начальная масса уранованадата; V – объем раствора $HClO_4$, H_2O или $NaOH$; M – молекулярная масса; m_L – масса вторичной донной фазы; $L = V_2O_5$, $A^{II}U_2O_7$; $\omega_{U,L}$, $\omega_{V,L}$, $\omega_{A,L}$ – массовые доли $U(VI)$, $V(V)$ и элемента $A(II)$ в L .

В целом предложенная нами система, состоящая из трех блоков уравнений, позволяет производить расчеты различных параметров равновесных гетерогенных водно-солевых систем соединений $U(VI)$ в широком интервале кислотности среды. Так, при заданных значениях pH равновесного раствора, его объема V и массы исходного соединения в донной фазе $m^0[A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O]$ были вычислены активности ионно-молекулярных форм $a(UO_2^{2+})$, $a(VO_2^+)$, $a(A^{2+})$ и аналитические концентрации $U(VI)$, $V(V)$ и $A(II)$ в растворе – C_U , C_V , C_A , а также массы компонентов твердой фазы первичного и вторичного происхождения: $m[A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O]$, $m(V_2O_5 \cdot H_2O)$, $m[A^{II}(OH)_2]$, $m(Na_2U_2O_7)$. На базе вычисленных значений масс были построены диаграммы состояния соответствующих элементов в равновесной твердой фазе и установлены кислотно-основные интервалы существования ее отдельных компонентов. Расчетные величины концентраций использованы для построения кривых растворимости. Активности ионов в водных растворах использованы для расчета диаграмм состояния $U(VI)$, $V(V)$ и $A(II)$ в насыщенных водных растворах.

Расчет стандартных функций Гиббса образования. Полученные значения произведений растворимости использовали для расчета стандартных функций Гиббса образования уранованадатов *d*-переходных элементов. Вычисления проводили с использованием следующих уравнений:

$$\Delta G_r = -RT \ln K_S, \quad (15)$$

$$\Delta G_f^0[A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O] = \Delta G_f^0(A^{2+}) + 2\Delta G_f^0(UO_2^{2+}) + 2\Delta G_f^0(VO_4^{3-}) + n\Delta G_f^0[H_2O_{(l)}] - \Delta G_r^0, \quad (16)$$

где ΔG_f^0 – стандартная функция Гиббса образования ионов или молекул [15–19], ΔG_r^0 – стандартная функция Гиббса реакции (2).

Полученные значения и известные стандартные функции Гиббса образования уранованадатов *d*-переходных элементов позволили провести термодинамическую оценку процессов конверсии исследуемых соединений в различные вторичные донные фазы.

Расчеты проводили с помощью следующего уравнения:

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{продукты реакции}) - \sum \Delta G_f^0(\text{исходные вещества}). \quad (17)$$

Таблица 2. Кислотно-основные интервалы существования уранованадатов *d*-переходных элементов $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$ в насыщенных водных растворах

Соединение	Интервал pH	
	граница	ширина
Mn(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	1.6–11.6	10.0
Co(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	1.8–11.2	9.4
Ni(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	2.0–11.0	9.0
Cu(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	1.6–11.0	9.4
Zn(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	1.8–11.2	9.4
Cd(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	1.4–11.8	10.4

Приборы и оборудование. Рентгенограммы исследуемых соединений и равновесных донных фаз записывали на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, излучение CuK_{α}). Элементный анализ твердых образцов проводили с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра с энергетической дисперсией EDX-900 фирмы Shimadzu. Значения pH растворов измеряли pH-метром pH 410 (Аквилон) со стеклянным электродом ЭСК-10601/7. Все синтезированные соединения и реактивы, используемые в данной работе, соответствовали квалификации х.ч. В экспериментах использовали дистиллированную воду и растворы $NaOH$ без примеси CO_2 [19]. Для отделения твердой фазы от насыщенного раствора использовали центрифугу ЦЛН-2. Центрифугирование проводили при скорости 9000 об/мин. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-1650. Интенсивность рассеянного излучения оценивали с помощью нефелометра НФМ (Россия). Статистическую обработку результатов и математическое моделирование состояния гетерогенных систем проводили с помощью программы Mathcad 2000 Professional.

Результаты и обсуждение

Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ ($A^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) в водных растворах. Проведенные исследования гетерогенных систем $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O_{(к)}$ –водный раствор показали, что наиболее существенное влияние на химическую устойчивость уранованадатов *d*-переходных элементов оказывает кислотность водного раствора. В зависимости от pH изменяется состав и структура соединений донной фазы, а также ионно-молекулярные формы и концентрации $U(VI)$, $V(V)$ и *d*-переходных элементов в водном растворе. В целом уранованадаты *d*-переходных элементов сохраняют состав и строение при контакте с водными растворами в широком интервале pH от 2 до 11. При этом устойчивость $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ несущественно зависит от природы межслоевого атома (табл. 2), что обусловлено подобием строения исследуемых соединений и

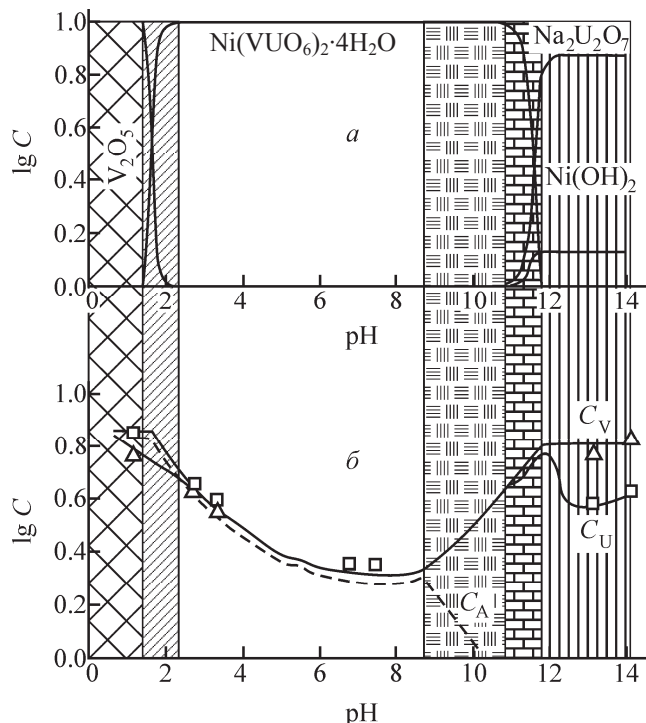


Рис. 1. Состояние равновесной гетерогенной системы $Ni(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O_{(к)}$ –водный раствор (сплошные линии – расчетные кривые, точки – экспериментальные значения). *a* – зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды; *б* – зависимость концентраций U(VI) (квадрат), V(V) (треугольник) в растворе от кислотности среды.

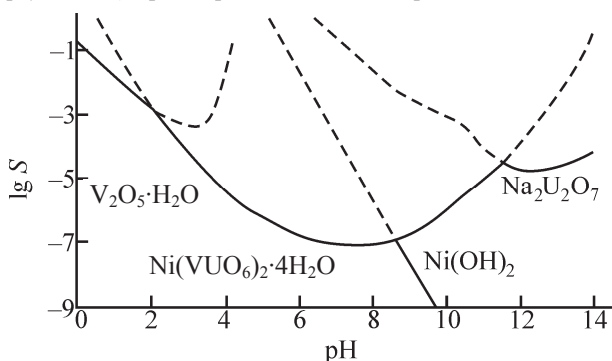


Рис. 2. Расчетные кривые растворимости $Ni(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$, $V_2O_5 \cdot H_2O$, $Ni(OH)_2$, $Na_2U_2O_7$ (расчет проведен без учета конверсии).

близостью кристаллохимических характеристик межслоевых атомов.

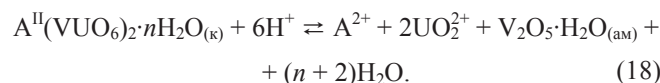
В сильнокислых и сильнощелочных средах за пределами интервала устойчивости уранованадатов их структура разрушается и в донной фазе образуются соединения вторичного происхождения. Диаграммы состояния твердой фазы гетерогенных водно-солевых систем уранованадатов идентичны для всех производных *d*-переходных элементов. На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость массовой доли компонентов твердой фазы от pH насыщенного раствора для соединения Ni.

В кислых средах при $pH < 2$ в равновесии с водным раствором находится аморфная фаза. Исследо-

Таблица 3. Константы равновесия и стандартные функции Гиббса реакции конверсии уранованадатов *d*-переходных элементов $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$

Соединение	Реакция (18)		Реакция (19)	
	K_S	$\Delta_r G^0$, кДж/моль	K_S	$\Delta_r G^0$, кДж/моль
$Mn(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	$5.3 \cdot 10^2$	-15.5	$3.4 \cdot 10^{10}$	-60.1
$Fe(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	$2.6 \cdot 10^3$	-19.5	$3.3 \cdot 10^{13}$	-77.1
$Co(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	$5.1 \cdot 10^3$	-21.2	$3.2 \cdot 10^{13}$	-77.1
$Ni(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	$5.2 \cdot 10^4$	-26.9	$8.2 \cdot 10^{16}$	-96.5
$Cu(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	$3.3 \cdot 10^2$	-14.4	$7.0 \cdot 10^{16}$	-96.2
$Zn(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	$1.0 \cdot 10^4$	-22.9	$3.6 \cdot 10^{14}$	-83.1
$Cd(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	$1.5 \cdot 10^1$	-6.7	$6.9 \cdot 10^9$	-56.1

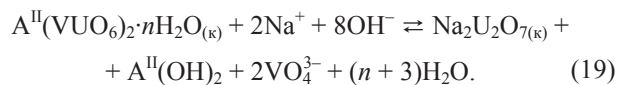
вание этой фазы методом рентгенофлуоресцентного анализа показало отсутствие в ней значительных количеств урана и элемента A^{II} . Это дало основание полагать, что в кислых средах уранованадаты разрушаются с образованием гидратированного оксида V(V) по реакции



В пользу этой реакции свидетельствуют и многочисленные литературные данные о низкой растворимости V_2O_5 в рассматриваемых условиях [13, 20, 21]. В качестве иллюстрации на рис. 2 представлены кривые растворимости $Ni(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$ и $V_2O_5 \cdot H_2O$, которые вычислены из предположения конгруэнтного растворения соединений и устойчивости их структуры в широком интервале кислотности. Из этого рисунка видно, что растворимость оксида V(V) в кислых средах ниже, чем прогнозируемая растворимость уранованадатов. Это и обуславливает протекание процесса конверсии исследуемых соединений по реакции (18).

Возможность образования оксида ванадия в кислых средах в исследуемых гетерогенных системах подтверждают и результаты термодинамических расчетов. Значения констант равновесия и стандартных функций Гиббса реакции (18), представленные в табл. 3, согласуются с экспериментальными данными и интервалами существования уранованадатов в водных растворах (табл. 2, 4).

В щелочных средах исследуемые соединения превращаются в смесь диураната натрия и труднорастворимого гидроксида $A^{II}(OH)_2$ согласно следующему уравнению реакции:



Процесс конверсии начинается уже в слабощелочных растворах, где растворимость соответствующих гидроксидов становится заметно ниже, чем исследуе-

Таблица 4. Концентрации U(VI), V(V) и A(II) в насыщенных водных растворах соединений $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ ($A^{II} = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) (25°C)

Растворитель	Параметр	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
$1 \cdot 10^{-1}$ моль/л $HClO_4$	pH	1.32	1.19	1.17	1.25	1.18	1.22
	$C_U \cdot 10^2$	9.5 ± 0.3	1.98 ± 0.08	5.4 ± 0.3	4.20 ± 0.25	8.6 ± 0.3	1.01 ± 0.04
	$C_V \cdot 10^2$	0.72 ± 0.03	0.91 ± 0.04	0.81 ± 0.04	0.92 ± 0.05	1.15 ± 0.06	1.23 ± 0.05
$1 \cdot 10^{-2}$ моль/л $HClO_4$	pH	2.26	2.61	2.65	2.34	2.52	2.61
	$C_U \cdot 10^3$	1.36 ± 0.07	0.76 ± 0.03	0.52 ± 0.03	0.25 ± 0.02	1.95 ± 0.10	0.20 ± 0.01
	$C_V \cdot 10^3$	0.76 ± 0.04	0.22 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.37 ± 0.04	0.17 ± 0.01	0.12 ± 0.01
$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $HClO_4$	pH	3.24	3.10	3.20	3.19	3.12	3.22
	$C_U \cdot 10^5$	2.29 ± 0.12	5.84 ± 0.23	12.8 ± 0.6	9.3 ± 0.4	7.4 ± 0.4	1.32 ± 0.07
	$C_V \cdot 10^5$	2.51 ± 0.17	5.59 ± 0.22	5.00 ± 0.19	4.88 ± 0.24	5.2 ± 0.3	1.16 ± 0.07
H_2O	pH	6.55	6.21	6.68	6.49	6.92	6.75
	$C_U \cdot 10^7$	1.66 ± 0.17	2.27 ± 0.23	4.7 ± 0.6	1.0 ± 0.3	4.0 ± 0.6	3.9 ± 0.5
$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaOH	pH	7.58	7.18	7.32	7.67	7.68	7.88
	$C_U \cdot 10^7$	2.57 ± 0.20	0.68 ± 0.15	4.8 ± 0.5	3.3 ± 0.3	4.6 ± 0.4	4.7 ± 0.6
$1 \cdot 10^{-2}$ моль/л NaOH	pH	9.23	9.42	9.58	9.33	9.74	9.67
	$C_U \cdot 10^7$	7.7 ± 0.6	3.26 ± 0.16	25.1 ± 2.1	12.6 ± 0.6	21.5 ± 1.7	11.6 ± 0.6
	$C_V \cdot 10^6$	1.00 ± 0.12	1.55 ± 0.14	6.6 ± 0.8	4.47 ± 0.22	8.2 ± 0.4	3.75 ± 0.25
$1 \cdot 10^{-1}$ моль/л NaOH	pH	13.00 ^a	13.00 ^a	13.00 ^a	13.00 ^a	13.00 ^a	13.00 ^a
	$C_U \cdot 10^4$	1.12 ± 0.03	0.83 ± 0.03	0.92 ± 0.05	0.46 ± 0.03	1.12 ± 0.06	1.32 ± 0.06
	$C_V \cdot 10^2$	1.18 ± 0.06	0.96 ± 0.05	0.84 ± 0.04	1.47 ± 0.07	1.45 ± 0.05	1.79 ± 0.09
1 моль/л NaOH	pH	14.00 ^a	14.00 ^a	14.00 ^a	14.00 ^a	14.00 ^a	14.00 ^a
	$C_U \cdot 10^4$	2.16 ± 0.11	1.65 ± 0.08	2.91 ± 0.15	3.26 ± 0.16	4.58 ± 0.25	0.73 ± 0.04
	$C_V \cdot 10^2$	2.48 ± 0.10	2.15 ± 0.10	3.35 ± 0.17	4.73 ± 0.24	2.36 ± 0.12	2.09 ± 0.12

^a Рассчитано по концентрации NaOH.

мых уранованадатов (рис. 2). Однако вследствие незначительной растворимости этих соединений в указанных условиях массовая доля образующегося $A^{II}(OH)_2$ мала (рис. 1, а). Конверсия становится заметной лишь в более щелочных растворах и приводит к полному разрушению структуры уранованадатов при pH 11 и выше. Термодинамическая оценка процесса конверсии исследуемых соединений также свидетельствует о самопроизвольном протекании реакции (19) в щелочной среде и разрушении структуры уранованадатов *d*-переходных элементов в этих условиях (табл. 3).

Растворимость соединений $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ ($A^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$). Концентрации U(VI) и V(V) в насыщенных водных растворах уранованадатов *d*-переходных элементов приведены в табл. 4. Расчетные кривые растворимости исследуемых соединений изображены на рис. 1, б. Из всех представленных результатов видно, что уран и другие структурообразующие элементы переходят в водный раствор в стехиометрическом соотношении в широком интервале кислотности. Это свидетельствует о конгруэнтном растворении соединений и согласуется с устойчивостью структуры уранованадатов в установленных интервалах кислотности.

При образовании в донной фазе соединений вторичного происхождения даже в небольших количествах стехиометрическое соотношение концентраций элементов в растворе нарушается. Так, в кислых средах при pH < 1–2 содержание урана в водном рас-

творе существенно превышает концентрацию ванадия. Это обусловлено образованием труднорастворимого V_2O_5 в кислых средах, растворимость которого и лимитирует концентрацию ванадия в водных растворах. Уран при этом полностью переходит в водный раствор и его концентрация практически не изменяется в зависимости от pH раствора.

В щелочных средах напротив, концентрация ванадия превышает концентрацию урана, что вызвано образованием труднорастворимого диураната натрия в этих условиях. При этом образование даже небольших количеств гидроксида *d*-переходного элемента $A^{II}(OH)_2$ приводит к резкому уменьшению концентрации A(II) в растворе уже в слабощелочных средах.

Растворимость уранованадатов существенно изменяется в зависимости от кислотности среды. Она минимальна в нейтральных растворах при pH 6–8. Увеличение или уменьшение кислотности приводит к возрастанию растворимости исследуемых соединений на несколько порядков до 10^{-4} – 10^{-2} моль/л в сильнокислых и сильнощелочных растворах (табл. 4). При одинаковой кислотности среды растворимость уранованадатов *d*-переходных элементов слабо зависит от природы межслоевого атома и изменяется в ряду исследуемых соединений не более чем в 5–10 раз.

В табл. 5 представлены значения логарифмов произведений растворимости уранованадатов *d*-переходных элементов, вычисленные по эксперименталь-

Таблица 5. Произведения растворимости, стандартные функции Гиббса растворения и образования уранованадатов d -переходных элементов $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$

Соединение	$\lg K_S$	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	$\Delta_r G^0$, кДж/моль
$Mn(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	-58.7 ± 0.5	335 ± 12	5202 ± 30
$Fe(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	-58.0 ± 0.7	331 ± 12	5046 ± 30
$Co(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	-57.7 ± 0.5	329 ± 12	5019 ± 30
$Ni(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	-56.7 ± 0.5	323 ± 12	5005 ± 30
$Cu(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	-58.9 ± 0.5	336 ± 12	4907 ± 30
$Zn(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	-57.4 ± 0.5	328 ± 12	5111 ± 30
$Cd(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	-60.3 ± 0.5	344 ± 12	5057 ± 30

ным данным об их растворимости в водных растворах. Зависимость $\lg K_S$ от ионных радиусов межслоевых атомов показана на рис. 3. Она с достаточно высокой степенью корреляции описывается линейным уравнением, что дало нам возможность оценить произведение растворимости $Fe(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$, экспериментальное исследование которого не проводилось по причине неустойчивости ионов $Fe(II)$ в условиях окислительной атмосферы. Из представленных данных видно, что значения K_S уранованадатов d -переходных элементов уменьшаются с увеличением радиуса межслоевого атома, что хорошо согласуется с увеличением устойчивости соединений в этом направлении. Эта тенденция может быть обусловлена увеличением энергии кристаллической решетки уранованадатов в ряду $Ni < Zn < Co < Mn$ вследствие возрастания ионной составляющей связи $A^{II}-O$. Соединение меди выпадает из этой зависимости в соответствии с эффектом Яна–Теллера [17].

Вычисленные значения произведений растворимости были использованы для расчета термодинамических функций образования и растворения исследуемых уранованадатов. Расчетные данные представлены в табл. 5. Большие положительные значения $\Delta G_r^0(298)$ хорошо согласуются с низкой растворимостью и высокой устойчивостью уранованадатов d -переходных элементов.

Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов соединений $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ ($A^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$). Немаловажным аспектом в изучении состояния соединений является исследование ионно-молекулярного состава водных растворов. На рис. 4 представлены диаграммы состояния $U(VI)$, $V(V)$ и $Ni(II)$ в насыщенном водном растворе уранованадата никеля. Из этого рисунка видно, что в достаточно широком интервале кислотности ванадий присутствует в виде ванадиевой кислоты и ее диссоциированных форм. Образование полимерных ионов и молекул в насыщенных водных растворах не происходит, несмотря на то, что о существовании таких форм известно в литературе и их образование было учтено при расчете диаграммы.

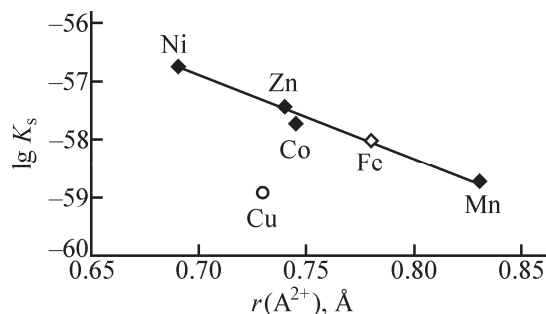


Рис. 3. Зависимость логарифма произведения растворимости $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$ от ионного радиуса A^{2+} . Уравнение регрессии: $y = -14.12x - 47.02$, $R^2 = 0.980$.

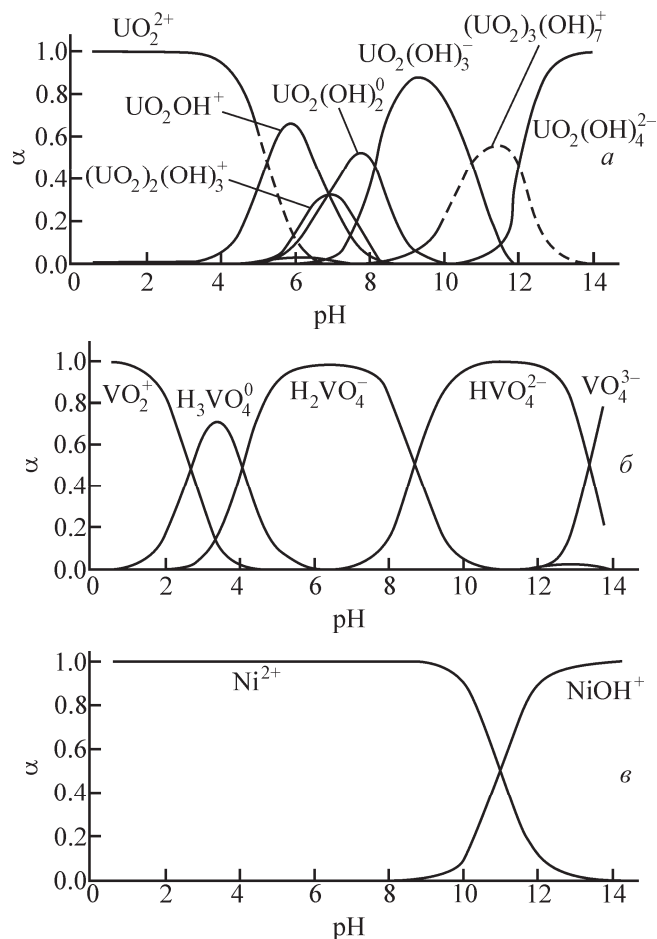


Рис. 4. Диаграммы состояния $U(VI)$, $V(V)$ и $Ni(II)$ в насыщенных водных растворах $Ni(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$.

Отсутствие коллоидных частиц в системе подтверждено результатами нефелометрического и турбидиметрического исследования, которые свидетельствуют об истинности растворов во всем интервале кислотности.

При pH 6–8, где наблюдается минимум растворимости уранованадатов, в растворе одновременно присутствуют ионно-молекулярные формы урана и ванадия с наименьшим зарядом. Это и обуславливает минимальное взаимодействие молекул растворителя с кристаллическим веществом в рассматриваемых ус-

ловиях. При увеличении и уменьшении рН в растворе появляются ионы с бóльшим зарядом и растворимость соединений увеличивается.

Обращает на себя внимание образование ванадил-ионов VO_2^+ в кислых средах. Их наличие является следствием способности H_3VO_4 в данных условиях отщеплять молекулы воды и образовывать устойчивые положительно заряженные частицы VO_2^+ , подобные UO_2^{2+} . Появление этих ионов в водных растворах совпадает с образованием в твердой фазе оксида V(V). Это подтверждает взаимосвязь состава водного раствора и твердой фазы, а также всех процессов, происходящих в гетерогенной системе.

Таким образом, наиболее существенное влияние на состояние исследуемых соединений в гетерогенных водно-солевых системах оказывает кислотность среды. Величина рН водного раствора определяет кислотно-основные границы существования уранованадатов в водных растворах, природу вторичных донных фаз и их растворимость. В целом $\text{A}^{\text{II}}(\text{VUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ характеризуются высокой химической устойчивостью, что подтверждается сохранением состава и строения при контакте с водными растворами в широком интервале рН от 2 до 11. За пределами этого интервала соединения $\text{A}^{\text{II}}(\text{VUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ трансформируются в соединения иного состава и строения. Растворимость уранованадатов *d*-переходных элементов в зависимости от кислотности среды изменяется на несколько порядков. Гораздо меньшее влияние на величину растворимости оказывает природа межслоевого атома. Показано, что ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов уранованадатов во многом обуславливает закономерности растворения и конверсию исследуемых соединений в водных растворах. Экспериментальные данные использованы для расчета произведений растворимости и термодинамических функций образования и растворения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант N 4.5706.2017/БЧ в рамках базовой части государственного задания).

Список литературы

- [1] Нипрук О. В., Черноруков Н. Г., Еремина А. А. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56, N 4. С. 332.
- [2] Нипрук О. В., Черноруков Н. Г., Годованова Н. С., Арова М. И. // Радиохимия. 2012. Т. 54, N 6. С. 514.
- [3] Черноруков Н. Г., Нипрук О. В., Пыхова Ю. П., Годованова Н. С. // ЖОХ. 2012. Т. 82, N 8. С. 1263.
- [4] Черноруков Н. Г., Нипрук О. В., Еремина А. А. // ЖНХ. 2013. Т. 58, N 11. С. 1432.
- [5] Nipruk O. V., Chernorukov N. G., Zakharycheva N. S., Kostrova E. L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 298. P. 519.
- [6] Nipruk O. V., Chernorukov N. G., Zakharycheva N. S., Kostrova E. L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 311, N 1. P. 519.
- [7] Соболева М. В., Пудовкина И. А. Минералы урана. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 407 с.
- [8] Наумов Г. Б. // Химия урана / Под ред. Б. Н. Ласкорина. М.: Наука, 1981. С. 5.
- [9] Черноруков Н. Г., Сулейманов Е. В., Князев А. В., Сучков А. И. // ЖНХ. 1999. Т. 44, N 6. С. 874.
- [10] Tokunaga T. K., Kim Y., Wan J. // Environ. Sci. Technol. 2009. Vol. 43. P. 5467.
- [11] Черноруков Н. Г., Сулейманов Е. В., Князев А. В., Климов Е. Ю. // Радиохимия. 1999. Т. 41, N 6. С. 481.
- [12] Марков В. К., Верный Е. А., Виноградов А. В. и др. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 502 с.
- [13] Музгин В. Н., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Н., Безруков И. Я. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981. 215 с.
- [14] Кумок В. Н. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.
- [15] Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965–1981. Вып. IX.
- [16] Grenthe I., Fuger J., Konig R. et al. Chemical Thermodynamics of Uranium. Amsterdam: Elsevier, 2004. 715 p.
- [17] Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J. et al. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, and Plutonium. Amsterdam: Elsevier, 2003.
- [18] Larson J. W. // J. Chem. Eng. Data. 1995. Vol. 40. P. 1276.
- [19] Киселева Е. К., Сусленикова В. М. Справочное руководство по приготовлению титрованных растворов и установке их титров. Л.: Типолитография ЛКВВИА им. А. Ф. Можайского, 1959. 197 с.
- [20] Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. 592 с.
- [21] Trypus M., Kielkowska U., Chalal M. // J. Chem. Eng. Data. 2002. Vol. 47. P. 765.