

Исследование гетерогенных равновесий в системе ураносиликат $MHSiUO_6 \cdot nH_2O$ –водный раствор ($M = Li, Na, K$)

© Н. Г. Черноруков, О. В. Нипрук, А. В. Князев, Е. Ю. Пегеева

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород

Получено 09.01.2003

УДК 546.791.6

Исследовано состояние минералоподобных соединений ряда $MHSiUO_6 \cdot nH_2O$ ($M = Li, Na, K$) в водных растворах при 298 К. На основании экспериментальных данных о растворимости предложена количественная модель системы кристаллический ураносиликат–водный раствор. Эта модель положена в основу расчета произведений растворимости и функций Гиббса образования указанных соединений. Рассчитаны функции Гиббса образования кремниевой кислоты и других ионно-молекулярных форм существования Si(IV) в растворе. С помощью предложенной модели предсказана растворимость ураносиликатов в водных растворах (в экспериментально не изученной области).

Поиск новых форм связывания радионуклидов, способных ограничить их свободную миграцию в окружающей среде, вызывает интерес к исследованию состояния труднорастворимых соединений урана в водных растворах. Ранее в работах [1–5] экспериментально исследованы и количественно охарактеризованы гетерогенные равновесия в водно-солевых системах уранованадатов, уранофосфатов и ураноборатов различных элементов. Одной из наиболее вероятных форм связывания урана в окружающей среде являются его соединения с кремнием – ураносиликаты состава $M^k(HSiUO_6)_k \cdot nH_2O$, где M^k – различные одно-, двух- и трехвалентные элементы. Однако известные в литературе данные о растворимости ураносиликатов натрия и кальция в водных растворах [6] не позволяют получить полную информацию об изменении устойчивости в ряду соединений $M^k(HSiUO_6)_k \cdot nH_2O$ и прогнозировать их образование в окружающей среде.

В данной работе экспериментально исследованы гетерогенные равновесия в водных растворах соединений $MHSiUO_6 \cdot nH_2O$ ($M = Li, Na, K$) при 25°C.

Экспериментальная часть

Образцы соединений $MHSiUO_6 \cdot nH_2O$ синтезировали по методикам, изложенным в работах [7–9]. Все используемые реактивы соответствовали квалификации х.ч. Фазовую индивидуальность соединений устанавливали рентгенометрически с помощью дифрактометра ДРОН-3.0. Элементный состав определяли с использованием электронного микроскопа SEM 515 фирмы Philips с энергодисперсионным анализатором EDAX 9900. Для определения растворимости соединений в водных растворах навеску вещества (600 мг) заливали раствором хлорной кислоты или соответствующей щелочи (100 мл). Растворение проводили в полиэтиленовой посуде при температуре 25°C. Раствор

с осадком периодически перемешивали в течение нескольких суток до установления равновесия и после отделения от осадка центрифугированием анализировали на содержание Si(IV) и U(VI). Контроль за содержанием элементов осуществляли фотометрическим методом. Концентрацию Si(IV) определяли по светопоглощению восстановленной формы кремниймолибденовой гетерополикислоты ($\lambda_{\text{макс}} = 810$ нм, восстановитель – аскорбиновая кислота) [10]. Анализ растворов на содержание U(VI) проводили по реакции с арсеназо III ($\lambda_{\text{макс}} = 650$ нм, pH 3) [11].

При построении градуировочных графиков использовали стандартные растворы Si(IV) и U(VI), которые готовили следующим образом. Для приготовления исходного раствора кремния (10^{-2} моль/л) навеску силиката натрия растворяли в растворе 0.1 моль/л щелочи. Концентрацию полученного раствора устанавливали титрованием восстановленной формы кремниймолибденовой (КМК) гетерополикислоты перманганатом калия [10]. Раствор U(VI) (10^{-2} моль/л) готовили растворением UO_3 в 3.5 моль/л H_2SO_4 . Стандартизацию раствора проводили титрованием раствором бихромата калия после восстановления U(VI) до U(IV) на висмутовом редуторе [11]. Растворы с концентрацией менее 10^{-2} моль/л готовили последовательным разбавлением непосредственно перед использованием. Для приготовления всех растворов использовали бидистиллированную воду (удельная электропроводность 0.480 мСм/м).

В работе использовали спектрофотометр СФ-46, рН-метр-милливольтметр рН-121. Математическое моделирование растворимости и статистическую обработку результатов проводили с помощью программы Mathcad 8.0.

Результаты и обсуждение

Равновесие в исследуемых гетерогенных системах устанавливается в течение 7–10 сут. При

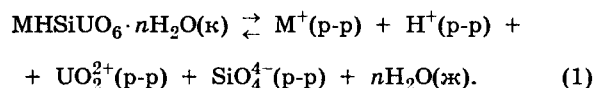
Таблица 1. Растворимость соединений $MHSiUO_6 \cdot nH_2O$ при 25°C

Растворитель	M	pH	C_{Si} , моль/л	C_U , моль/л	S , моль/л
$1 \cdot 10^{-2}$ моль/л $HClO_4$	Li	4.70	$(2.43 \pm 0.12) \cdot 10^{-3}$	$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(2.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
	Na	4.30	$(1.24 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(1.41 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
	K	3.30	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(3.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(2.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $HClO_4$	Li	6.20	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
	K	3.80	$(5.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(7.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	$(6.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $HClO_4$	Li	7.05	$(3.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(4.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$
	Na	6.30	$(5.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(6.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(6.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$
	K	4.80	$(3.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(6.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	$(5.1 \pm 0.8) \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-6}$ моль/л $HClO_4$	Na	7.30	$(2.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(3.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(2.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$
	K	6.80	—	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
Вода	K	6.40	$(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(1.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(1.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-6}$ моль/л КОН	K	7.10	—	$(3.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$	$(3.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$

pH 3–7 в равновесии с раствором находится кристаллический ураносиликат щелочного металла, что подтверждается рентгенографическим анализом донной фазы. При контакте с более кислыми растворами соединения $MHSiUO_6 \cdot nH_2O$ подвергаются деструкции с образованием полимерных форм кремниевой кислоты. В слабокислых и нейтральных растворах (pH 3–7) в равновесии с кристаллической фазой, как было установлено нефелометрическим методом, находится истинный раствор, в котором могут содержаться наряду с мономерными формами димеры, тримеры и другие формы Si(IV), не образующие коллоидных частиц. Концентрации Si(IV) и U(VI) в насыщенных водных растворах ураносиликатов лития, натрия и калия при различных значениях кислотности приведены в табл. 1. Количества U(VI) и Si(IV) в растворах, равновесных с осадком кристаллических ураносиликатов, совпадают в пределах погрешности эксперимента, что свидетельствует об эквивалентном переходе всех структурообразующих элементов в раствор. В целом растворимость ураносиликатов щелочных элементов $S = 0.5(C_{Si} + C_U)$ уменьшается с увеличением pH раствора в интервале pH 3–7. В кислой среде она находится на уровне концентраций 10^{-3} моль/л, а в нейтральных растворах уменьшается до 10^{-6} моль/л. Природа щелочного элемента не оказывает определенного влияния на растворимость соединений.

Приведенные в табл. 1 экспериментальные данные по растворимости соединений $MHSiUO_6 \cdot nH_2O$ использованы для создания количественной физико-химической модели, отвечающей состоянию системы кристаллический ураносиликат-водный раствор. Для наиболее полной и достоверной характеристики исследуемой системы в предложенной модели учитывается не только гетерогенный процесс растворения, но и гомогенные равновесия, в которых Si(IV) и U(VI) существуют в различных ионно-молекулярных формах. В соответ-

ствии с принятыми в литературе представлениями о произведении растворимости процесс растворения труднорастворимых ураносиликатов представлен нами следующим образом:



Константа равновесия этой гетерогенной реакции с учетом того, что $K_{Sa}\{MHSiUO_6 \cdot nH_2O(к)\} = PP$, определяется выражением (2) и представляет собой произведение растворимости, величиной которого принято характеризовать растворимость труднорастворимого соединения [12]

$$PP = a[M^+(p-p)]a[H^+(p-p)]a[UO_2^{2+}(p-p)] \times a[SiO_4^{4-}(p-p)]a^n[H_2O(ж)], \quad (2)$$

где a — активность соответствующего иона или молекулы.

При расчете активностей ионных форм в уравнении (2) учитывали, что U(VI) и Si(IV) в водных растворах существуют в виде различных ионов и молекул. По многочисленным литературным данным были установлены наиболее вероятные формы существования Si(IV) и U(VI) в водных растворах (табл. 2). Ионы щелочных металлов в водных растворах независимы от кислотности среды находятся в форме M^+ . С учетом этого аналитические концентрации кремния C_{Si} , урана C_U и щелочного элемента $C_M = S$ были представлены следующими выражениями:

$$C_{Si} = a(SiO_4^{4-})/\gamma_4 + \sum v_c a(H_b Si_c O_d)^{[2d - (4c + b)]^-} / \gamma_{n\pm} + a[UO_2OSi(OH)_3^+]/\gamma_1,$$

$$C_U = a(UO_2^{2+})/\gamma_2 + \sum v_e a[(UO_2)_e (OH)_f]^{[2e - \eta]^+} / \gamma_{n\pm} + a[UO_2OSi(OH)_3^+]/\gamma_1,$$

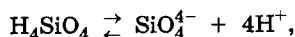
$$C_M = a(M^+)/\gamma_1,$$

Таблица 2. Константы равновесия реакций (3), (4) и стандартные функции Гиббса образования ионно-молекулярных форм Si(IV) и U(VI) в водных растворах

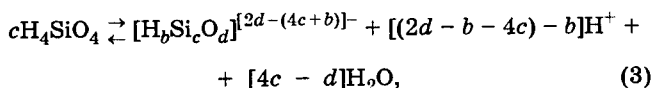
Ион (молекула)	lg K	$-\Delta_f G^0(298)$, кДж/моль
SiO_4^{4-}	-45.40	1003±5
H_4SiO_4^0	-	1260±6
H_3SiO_4^-	-9.70	1205±6
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	-21.40	1138±6
HSiO_4^{3-}	-33.40	1071±9
$\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$	-19.00	2176±13
$\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$	-8.10	2238±12
$\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^-$	-27.50	3152±21
$\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3^{3-}$	-28.60	2909±20
$\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_5^{3-}$	-25.50	3955±26
$\text{H}_6(\text{H}_2\text{SiO}_4)_4^{2-}$	-13.45	4967±25
$\text{H}_4(\text{H}_2\text{SiO}_4)_4^{4-}$	-35.75	4841±28
$\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3^+$	-1.67	2202±6
UO_2^{2+}	-	951.5±3 [13]
UO_2OH^+	-5.08	1160±3 [13]
$\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$	-12.28	1356±3 [13]
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	-5.72	2345±5 [13]
$(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$	-3.95	2117±5 [13]
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	-15.07	3955±8 [13]

где ν_c , ν_e – количество атомов кремния и урана в формульной единице ионной или молекулярной формы; $\gamma_{n\pm}$ – коэффициенты активности соответствующих ионов с зарядом ($n\pm$).

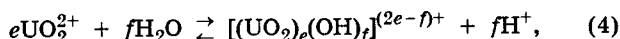
Приведенные под знаком суммы активности всех ионно-молекулярных форм Si(IV) и U(VI) были выражены через активности ионов SiO_4^{4-} , UO_2^{2+} , H^+ и молекул воды, как в общем виде показано ниже



$$a(\text{H}_4\text{SiO}_4) = K^{-1} a(\text{SiO}_4^{4-}) a^4(\text{H}^+);$$



$$a[\text{H}_b\text{Si}_c\text{O}_d]^{[2d-(4c+b)]-} = K_i K^{-c} a^{(8c+b-2d)}(\text{H}^+) a^c(\text{SiO}_4^{4-});$$



$$a[(\text{UO}_2)_e(\text{OH})_f]^{(2e-f)+} = K_j a^e(\text{UO}_2^{2+}) a^{-f}(\text{H}^+).$$

Для создания количественной модели исследуемой системы известные в литературе данные о гомогенных равновесиях Si(IV) в водных растворах были систематизированы и на основании наиболее достоверных из них рассчитаны константы равновесия соответствующих реакций [6, 14–16] (табл. 2). Константы равновесия реакций с участием U(VI) рассчитаны с использованием значений функций Гиббса образования $\Delta_f G^0(298)$ ионов и комплексов, приведенных в справочнике [13] (табл. 2). Ионная сила исследуемых растворов не

превышала 0.01 и по этой причине коэффициенты активности ионов вычисляли по формуле Дебая-Хюккеля во втором приближении.

В результате подобных преобразований получены уравнения следующего вида:

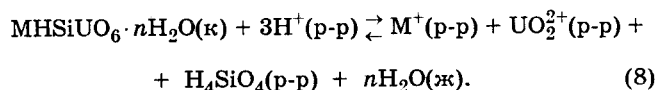
$$C_{\text{Si}} = a(\text{SiO}_4^{4-})/\gamma_4 + \sum \nu_c K_i K^{-c} a^{[8c+b-2d]}(\text{H}^+) a^c(\text{SiO}_4^{4-})/\gamma_{n\pm} + a[\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3^+]/\gamma_1, \quad (5)$$

$$C_{\text{U}} = a(\text{UO}_2^{2+})/\gamma_2 + \sum \nu_e K_j a^e(\text{UO}_2^{2+}) a^{-f}(\text{H}^+)/\gamma_{n\pm} + a[\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3^+]/\gamma_1, \quad (6)$$

$$C_{\text{M}} = a(\text{M}^+)/\gamma_1. \quad (7)$$

Активности $a(\text{SiO}_4^{4-})$, $a(\text{UO}_2^{2+})$, $a(\text{M}^+)$ в водных растворах над осадками кристаллических ураносиликатов были вычислены решением системы уравнений (5)–(7) для заданных значений pH, C_{Si} , C_{U} и концентрации щелочного элемента C_{M} [$C_{\text{M}} = 0.5(C_{\text{Si}} + C_{\text{U}})$]. С использованием этих данных по уравнению (2) рассчитаны значения ПР. Для расчета ПР использованы данные о растворимости соединений только при pH 3–6. Значения величин рПР = $-\lg \text{ПР}$ приведены в табл. 2. Судя по полученным данным, растворимость ураносиликатов при одинаковых условиях уменьшается в ряду производных Li–Na–K.

Следует отметить, что уравнение (1) является лишь стандартной формой записи гетерогенного процесса растворения и весьма условно передает химизм процесса растворения. Рассчитанные на основании предложенной модели диаграммы состояния Si(IV) и U(VI) в водном растворе (рис. 1, 2) свидетельствуют о том, что в насыщенных растворах в условиях эксперимента при pH 3–5 U(VI) преимущественно существует в форме UO_2^{2+} . Однако наибольшая доля Si(IV) в водном растворе находится в виде ортокремниевой кислоты и доля SiO_4^{4-} мала. Образование полимерных форм кремния в исследуемых системах в водной фазе также маловероятно. В этой связи химизм процесса растворения соединений в слабокислых растворах наиболее достоверно передает уравнение (8)



Константа равновесия этой реакции определяется следующим выражением:

$$K_S = a[\text{M}^+(\text{p-p})] a[\text{UO}_2^{2+}(\text{p-p})] a[\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{p-p})] a^{-3}[\text{H}^+(\text{p-p})]. \quad (9)$$

В пользу данной реакции растворения свидетельствует и значительное уменьшение кислотности водного раствора в процессе достижения равновесия в гетерогенной системе. Это происходит за счет связывания H^+ и образования в рас-

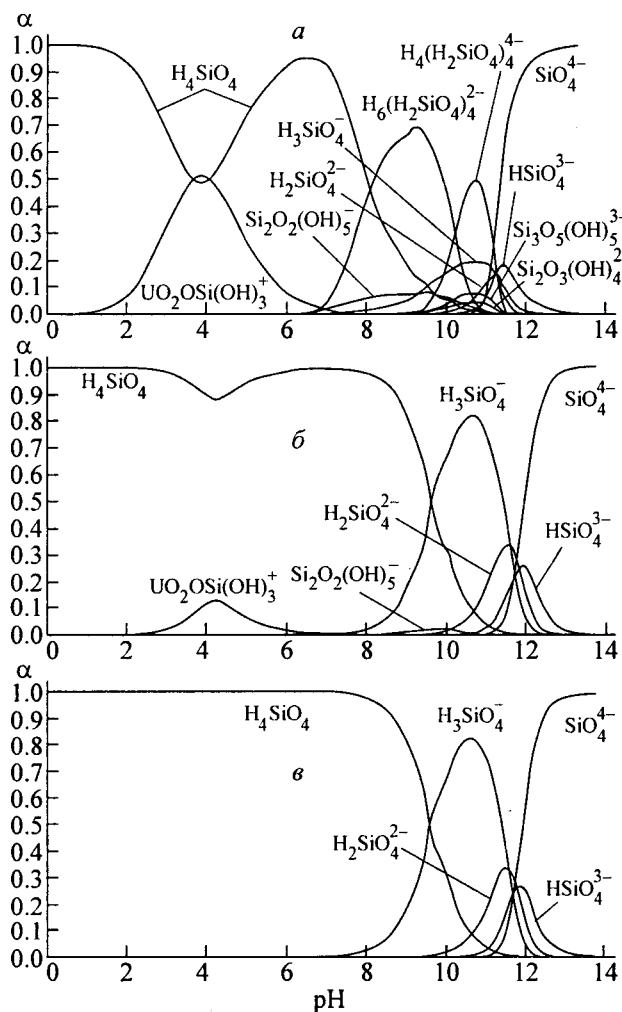


Рис. 1. Формы нахождения Si(IV) в водном растворе. а - $C_{Si} = C_U = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л; б - $C_{Si} = C_U = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; в - $C_{Si} = C_U = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л; α - мольная доля соответствующей ионно-молекулярной формы в растворе; то же для рис. 2.

творе слабого электролита H_4SiO_4 . Константы равновесия этой гетерогенной реакции для исследуемых ураносиликатов, рассчитанные с учетом существования в растворе всех указанных выше форм Si(IV) и U(VI), приведены в табл. 2.

Полученные значения ПР использованы нами для расчета неизвестных ранее функций Гиббса образования различных ионно-молекулярных форм Si(IV) в водных растворах. Вычисления проводили по следующим уравнениям:

$$\Delta_f G^0(298, SiO_4^{4-}, p-p) = \Delta_f G^0(298, KHSiUO_6 \cdot H_2O, \kappa) - \Delta_f G^0(298, M^+, p-p) - \Delta_f G^0(298, UO_2^{2+}, p-p) - n \Delta_f G^0(298, H_2O, \text{ж}) + \Delta_f G^0(298),$$

$$\Delta_f G^0(298) = -RT \ln \text{ПР для реакций (1);}$$

$$\Delta_f G^0(298, H_4SiO_4, p-p) = \Delta_f G^0(298, SiO_4^{4-}, p-p) - \Delta_f G^0(298),$$

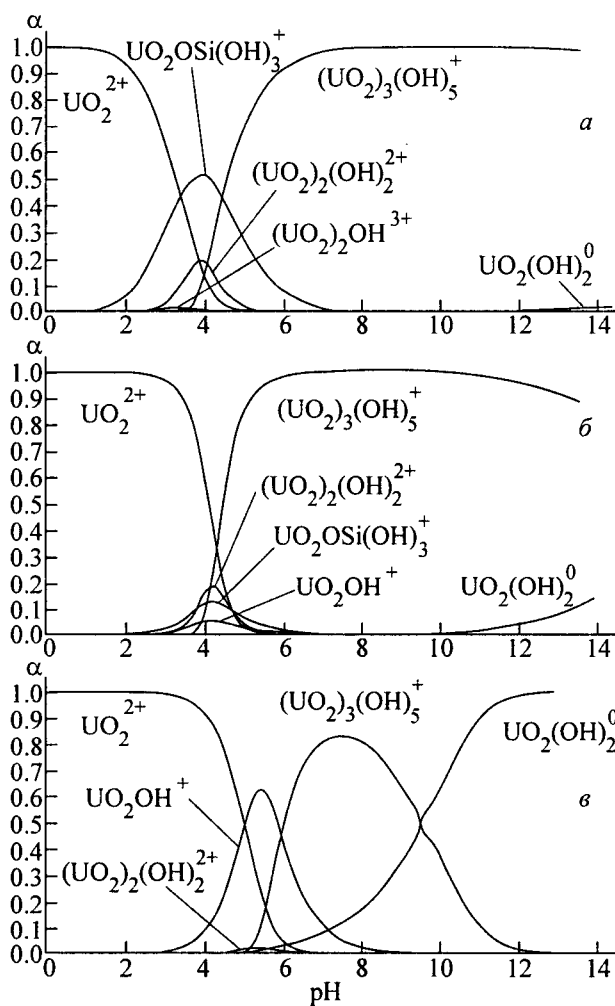


Рис. 2. Формы нахождения U(VI) в водном растворе.

$$\Delta_f G^0[298, H_b Si_c O_d^{[2d-(4c+b)]-}, p-p] = \Delta_f G^0(298) + c \Delta_f G^0(298, H_4SiO_4, p-p) - (4c - d) \Delta_f G^0(298, H_2O, \text{ж}),$$

$$\Delta_f G^0(298) = -RT \ln K_f \text{ для реакций (3).}$$

Стандартные функции Гиббса образования различных ионов и молекул кремния в водном растворе рассчитаны с использованием значения ПР ураносиликата калия и величины $\Delta_f G^0(298, KHSiUO_6 \cdot H_2O, \kappa)$, приведенной в работе [17]. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Расчетные термодинамические функции позволили вычислить $\Delta_f G^0(298)$ ураносиликатов лития и натрия (табл. 3). Для сравнения в табл. 3 приведены значения $\Delta_f G^0(298)$, полученные авторами работ [6, 17]. Хорошее совпадение наших данных с литературными значениями подтверждает правильность предлагаемой количественной физико-химической модели состояния гетерогенной системы.

Предложенная модель состояния системы ураносиликат-водный раствор позволяет прогнозировать

Таблица 3. Произведения растворимости и функции Гиббса образования соединений $\text{MHSiUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Соединение	pIP	$\text{p}K_S$	$-\Delta_f G^0$, кДж/моль
$\text{LiHSiUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	40.4 ± 0.6	$-(4.5 \pm 0.6)$	2833 ± 20
$\text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	41.5 ± 0.5	$-(3.5 \pm 0.5)$	$2691 \pm 20 (2691 \pm 20 [6])$
$\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	43.5 ± 0.5	$-(1.5 \pm 0.5)$	$2723 \pm 20 (2723 \pm 5 [17])$

вать растворимость ураносиликатов лития, натрия и калия в различных условиях. В частности, нами исследована растворимость ураносиликатов в зависимости от кислотности среды. В соответствии с предложенной моделью может быть составлена система следующих уравнений:

$$\text{IP} = a(\text{M}^+)a(\text{H}^+)a(\text{UO}_2^{2+})a(\text{SiO}_4^{4-}),$$

$$S = C_{\text{Si}} = a(\text{SiO}_4^{4-})/\gamma_4 + \\ + \sum \nu_c K_i K_j^{-c} a^{[8c+b-2d]}(\text{H}^+)a^c(\text{SiO}_4^{4-})/\gamma_{n\pm} + \\ + a[\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3]^+/\gamma_1,$$

$$S = C_{\text{U}} = a(\text{UO}_2^{2+})/\gamma_2 + \sum \nu_c K_j a^e(\text{UO}_2^{2+})a^{-f}(\text{H}^+)/\gamma_{n\pm} + \\ + a[\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3]^+/\gamma_1,$$

$$S = C_{\text{M}} = a(\text{M}^+)/\gamma_1.$$

При решении данной системы уравнений относительно величин S , $a(\text{SiO}_4^{4-})$, $a(\text{UO}_2^{2+})$ и $a(\text{M}^+)$ для серии значений pH в интервале от 2 до 14 (шаг 0.1) были получены теоретические кривые растворимости, которые представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что ураносиликаты хорошо растворяются в кислых средах; при увеличении pH растворимость падает, а в сильнощелочных растворах вновь возрастает. Присутствие в растворе

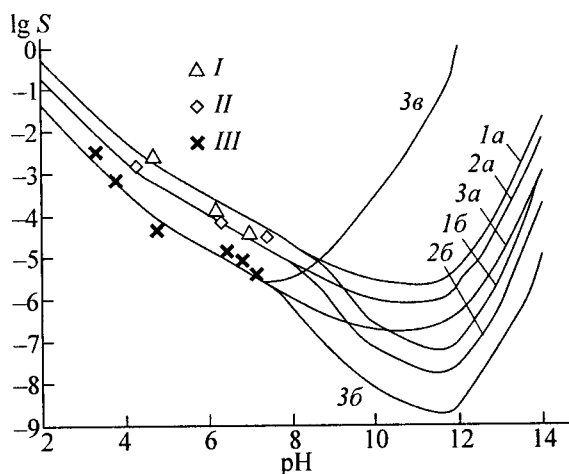


Рис. 3. Экспериментальные значения растворимости $\text{LiHSiUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III); расчетные кривые растворимости $\text{LiHSiUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) в отсутствие (а, б) и в присутствии (а) углекислого газа [рН устанавливали раствором HClO_4 и индифферентной щелочью (а) либо раствором MOH (б)].

одноименных ионов за счет добавления щелочи MOH уменьшает растворимость соединений на 2–3 порядка. Экспериментальные данные, представленные на рис. 3 в виде точек, хорошо согласуются с теоретическими кривыми растворения. Минимум растворимости ураносиликатов наблюдается при pH около 11.5, что соответствует оптимальным условиям синтеза соединений [7–9].

Ранее в наших работах [1–5] было показано, что при растворении соединений урана и миграции урана в окружающей среде важную роль играет углекислый газ атмосферы, присутствие которого приводит к образованию устойчивых комплексов U(VI) состава UO_2CO_3 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Расчет с использованием предложенной физико-химической модели показывает, что и в данном случае углекислый газ, который в небольших количествах присутствует в атмосфере, повышает растворимость соединений, начиная с pH 7–8. Особенно его влияние заметно в щелочных средах, где растворимость увеличивается на несколько порядков (рис. 3) (расчет проведен для парциального давления CO_2 в воздухе $P = 6.3 \cdot 10^{-4}$ атм [18]).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования РФ, грант PD02-1.3-110 на проведение молодыми учеными научных исследований в ведущих научно-педагогических коллективах.

Список литературы

- [1] Черноуков Н. Г., Сулейманов Е. В., Нипрук О. В. // ЖОХ. 2001. Т. 71, N 7. С. 1064–1069.
- [2] Черноуков Н. Г., Сулейманов Е. В., Нипрук О. В., Лизунова Г. М. // Радиохимия. 2001. Т. 43, N 2. С. 119–124.
- [3] Черноуков Н. Г., Сулейманов Е. В., Нипрук О. В., Пегеева Е. Ю. // Радиохимия. 2003. Т. 45, N 1. С. 19–23.
- [4] Черноуков Н. Г., Сулейманов Е. В., Нипрук О. В. // Радиохимия. 2003. Т. 45, N 2. С. 108–111.
- [5] Черноуков Н. Г., Нипрук О. В., Князев А. В., Хомякова В. О. // Радиохимия. 2003. Т. 45, N 3. С. 250–252.
- [6] Nguyen S. N., Silva R. J., Weed H. C., Andrews J. E. Jr. // J. Chem. Thermodyn. 1992. Vol. 24. P. 359–376.
- [7] Черноуков Н. Г., Кортиков В. Е. // ЖНХ. 2000. Т. 45, N 7. С. 1110–1112.
- [8] Черноуков Н. Г., Кортиков В. Е. // Радиохимия. 2000. Т. 42, N 5. С. 402–408.
- [9] Черноуков Н. Г., Кортиков В. Е. // Радиохимия. 2001. Т. 43, N 3. С. 206–208.
- [10] Мышляева Л. В., Краснощекоев В. В. Аналитическая химия кремния. М.: Наука, 1972. 212 с.
- [11] Марков В. К., Верный Е. А., Виноградов А. В. и др. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 502 с.
- [12] Кумок В. Н., Кулешова О. Н., Карабин А. А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.
- [13] Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965–1981. Вып. I–X.
- [14] Справочник химика. М.: Химия, 1964. Т. 3. С. 79.
- [15] Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир. 1980.
- [16] Moll H., Geipel G., Brendler V. et al. // J. Alloys Comp. 1998. P. 765–768.
- [17] Карякин Н. В., Черноуков Н. Г., Бондарева А. С., Кортиков В. Е. // ЖФХ. 2002. Т. 76, N 12. С. 2328–2331.
- [18] Гаррелс Р. Минеральные равновесия. М.: Химия, 1962. С. 270.