ПОЛИЭДРЫ ВОРОНОГО-ДИРИХЛЕ АТОМОВ УРАНА И ПРАВИЛО 18-ТИ ЭЛЕКТРОНОВ В ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ УРАНИЛА

В.Н. Серёжкин, Л.Б. Серёжкина

На примере фосфатсодержащих соединений уранила проанализированы возможности модели межатомного взаимодействия, опирающейся на рассмотрение структуры кристалла как разбиения Вороного-Дирихле (ВД). В предлагаемой модели существованию химического взаимодействия между атомами U и O соответствует наличие общей грани у полиэдров ВД, отвечающих этим атомам, а трехмерным геометрическим образом одной "химической связи" U-O является бипирамида, в экваториальной плоскости которой находится общая грань полиэдров ВД, а в двух аксиальных позициях - сами атомы. Показано, что телесный угол между гранями этой бипирамиды, пересекающимися в точке, соответствующей положению атома, может быть использован для количественной оценки электронодонорной способности кислородсодержащих лигандов, координированных атомами урана, в приближении, что взаимодействие U-O обусловлено стремлением атомов урана к образованию 18-ти электронной конфигурации валентной оболочки. На основании указанной модели интерпретирован ряд экспериментальных фактов и продемонстрирована тесная взаимосвязь между электронодонорными характеристиками лигандов, составом и строением образующихся координационных соединений уранила.

Кристаллохимический анализ соединений, в структуре кристаллов которых атомы $U(VI)$ образуют координационные полиэдры состава UO_n (n=6, 7 или 8), показал, что объём полиэдров Вороного-Дирихле ($V_{n\,в\,д}$) атомов урана практически не зависит от их координационного числа (КЧ$_U$) и для 354 кристаллографических сортов атомов U составляет 9.2(3)Å[1]. В рамках предложенной в [2] модели межатомного взаимодействия $U-O$ в координационном полиэдре UO_n указанное постоянство $V_{n\,в\,д}$ при разных КЧ$_U$ интерпретируется как следствие образования атомами $U(VI)$ в структуре кристаллов однотипной 18-ти электронной конфигурации валентной оболочки. В этой модели атомы кислорода (в виде ионов O^{2-} или в составе некоторых многоатомных ацидо- или электронейтральных лигандов, в том числе и полидентатных) рассматриваются по отношению к атомам урана только как доноры электронов. При этом количество электронов (x_i), предоставляемых в валентную оболочку атома урана одним атомом кислорода лиганда, определяется соотношением

$$x_i = 0.18 \cdot \ \Omega_i(U-O), \tag{1}$$

где $\Omega_i(U-O)$ – телесный угол, соответствующий общей грани полиэдров Вороного-Дирихле атомов U и O_i и выраженный в процентах от полного телесного угла (4π стерадиан) атома урана [1]. В свою очередь, атомы урана (в виде U^{6+}) рассматриваются только как акцепторы электронов, стремящиеся за счет взаимодействия с кислородсодержащими лигандами разной природа (в случае полидентатных лигандов – и разного типа координации) образовать в структуре кристалла координационные полиэдры такого состава UO_n (n=6, 7 или 8) и с таким сочетанием лигандов с разной электронодонорной способностью x_i, которые обусловливают возникновение стабильной 18-ти электронной конфигурации валентной оболочки атома урана.

На основе указанной модели к настоящему времени рассмотрены сульфат- и нитратосодержащие комплексы уранила [2,3], в которых соответственно КЧ$_U$=7 и 8. Данная работа была предпринята в связи с тем, что в фосфатсодержащих соединениях уранила, многие из которых к тому же известны в виде природных минералов, атомы урана проявляют все три характерных для них значения КЧ$_U$. Поскольку используемая модель межатомного взаимодействия $U-O$, а также все необходимые сведения о полиэдрах Вороного-Дирихле атомов в структуре кристаллов достаточно подробно обсуждены в [1,2], в рамках данной работы рассмотрим только полученные результаты.

Кристаллоструктурные характеристики фосфатсодержащих соединений уранила были извлечены нами из базы данных [4]. Расчет геометрических характеристик полиэдров Вороного-Дирихле атомов урана в структуре кристаллов проводили с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS [5], при этом рассматривали только такие соединения, которые одновременно удовлетворяли следующим требованиям: а) в их структуре содержатся изолированные друг от друга ионы PO_4^{3-}; б) определение структуры выполнено с $R \leq 0,10$; в) отсутствует статистическое размещение атомов по позициям одной или нескольких правильных систем точек. Вышеуказанным условиям удовлетворяли данные о структуру 13 соединений, содержащих в общей сложности 29 кристаллографических сортов атомов урана, десять из которых (согласно первоисточникам) имели КП состава UO_6, одиннадцать – UO_7 и восемь – UO_8. Отметим, что почти для всех кристаллов КЧ$_U$, рассчитанное в соответствии с [1-3] как общее число граней полиэдра Вороного-Дирихле атома урана (табл.1), полностью совпало со значением КЧ$_U$, приведенным в соответствующих первоисточниках. При этом всем межатомным контактам U-O, которые при классическом описании структуры соединений рассматривались как валентные взаимодействия (им отвечали межатомные расстояния (далее r$_i$(U-O)) в области 1.74-2.70Å), соответствовали телесные углы (Ω_i) граней, общих для полиэдров Вороного-Дирихле атомов урана и кислорода, в области от 22.6 до 6.9% полного телесного угла атома урана. Единственным исключением является структура $Al[UO_2PO_4]_2(OH)\cdot 8H_2O$, в которой согласно автором [13], оба кристаллографических сорта атомов урана проявляют КЧ$_U$=6, тогда как геометрические характеристики полиэдров Вороного-Дирихле этих атомов свидетельствуют о наличии у каждого из них еще одного дополнительного невалентного контакта (соответственно с r$_i$(U-O)=3.735 и 3.804$\AA$ и Ω_i(U-O)=0.02 и 0.01%, табл.1), с учетом которого КЧ$_U$=7 или 6+1.

В обсуждаемых соединениях 21 кристаллографический сорт тетраэдрических фосфат-ионов по отношению к атомам урана проявляет четыре типа координации (рис.1), обозначения которых (как и опирающихся на них кристаллохимических формул комплексов) даны в соответствии с методом, подробно изложенным в работах [19,20]. Наиболее часто реализуются типы координации фосфат-ионов K^4 и T^{31} (по 9 кристаллографических сортов), остальным типам (K^{41} и B^2) отвечает соответственно 2 и 1 сорт анионов. В общем случае один фосфат-ион может содержать атомы кислорода трех сортов, а именно: некоординированные (далее O^0), связанные с одним (O^1) или двумя (O^2) атомами урана. Соотношение атомов O^0:O^1:O^2

для реально проявляющихся типов координации групп PO_4 (рис.1) равно 2:2:0 (тип B^2), 1:1:2 (T^{31}), 0:4:0 (K^4) и 0:2:2 (K^{41}). Общее число использованных для координации к урану атомов кислорода фосфат-иона (D) определяет общую дентатность аниона, который при D=1, 2, 3 или 4 играет соответственно роль моно- (M), би- (B), три- (T) или квадридентатного (K) лиганда. При фиксированной дентатности лиганда изменение соотношения атомов типа O^1 и O^2 влияет на общее число координационных связей (N_b), образованных одним фосфат-ионом. В общем случае для лиганда типа D^{mb} N_b=m+2b [19,20]. Например, для фосфатогрупп типа K^{41} N_b=4+2·1=6. Как уже отмечалось [3], важной характеристикой полидентатного лиганда, характеризующей его координационные возможности, является отношение N_b/D, представляющее собой среднее число связей, образованных одним "активным" атомом лиганда, которое для реализующихся типов координации фосфат-ионов (B^2, T^{31}, K^4 и K^{41}) равно соответственно 1, 1.67, 1 и 1.5.

В структуре обсуждаемых соединений уранилсодержащие комплексные группировки имеют состав $[UO_2(PO_4)_2]^{4-}$, $[UO_2PO_4]^-$ или $[(UO_2)_3(PO_4)_2(O_{2-x}OH_x)]^{(4-x)-}$ $(0 \leq x \leq 2)$ и характеризуются слоистым строением, которое схематически изображено соответственно на рис.2а, б, в. В структуре первых двух комплексов, в которых отношение U:P=0.5 или 1, фосфат-ионы по отношению к урану играют роль соответственно лигандов типа B^2 или K^4. При этом атомы урана образуют КП в виде тетрагональной бипирамиды UO_6 с атомами кислорода иона уранила на главной оси и четырьмя атомами кислорода фосфат-ионов в экваториальной плоскости (рис.2а, б). В структуре соединений группы фосфуранилита [21], характеризующихся отношением U:P=1.5, фосфат-ионы координированы ураном по типу T^{31}, и в структуре уранилфосфатных слоев одновременно присутствуют атомы урана с $КЧ_U = 7$ и 8 (рис.2в). Заметим, что структуру алтоупита (табл.1), в котором U:P=7:4, также можно рассматривать как производную от структуры фосфуранилита, если учесть, что каждый седьмой ион уранила в этом минерале находится между слоями $[(UO_2)_3(PO_4)_2(O)(OH)]^{3-}$. Именно из-за того, что межслоевые ионы уранила монодентатно координируют атомы типа O^0 у половины фосфат-ионов соседних фосфуранилитных слоев, эти группы PO_4 изменяют свой тип координации от T^{31} до K^{41}, что и отражено в альтернативной кристаллохимической формуле минерала (табл.1).

Для каждого кристаллографического сорта атомов урана в изученных соединениях были определены геометрические характеристики полиэдров Вороного-Дирихле и по уравнению (1) рассчитан электронный вклад (x_i) атомов кислорода всех координированных лигандов. Статистический анализ полученных данных (табл.1), результаты которого приведены в табл.2, показывает следующее:

1. Во всех изученных соединениях по отношению к атомам урана атомы кислорода групп UO_2 выступают только в роли монодентатных концевых лигандов (тип M^1). Электронный вклад таких атомов кислорода колеблется от x_i=3,53 в структуре алтоупита, до x_i=4,07 в структуре тредголдита (табл.1), при этом в среднем один "уранильный" атом кислорода предоставляет атому урана 3.84(11) электрона. Как и в случае сульфат- [2] и нитратсодержащих комплексов уранила [3] (табл.2), этот результат хорошо согласуется с классическим взглядом на электронное строение ионов уранила [22-24], согласно которому каждую связь U=O образуют две обобществленные электронные пары, т.е. 4 электрона. Как и ранее [2,3], при расчете x_i учитывали только кристаллографически разные связи U–O, общее количество которых в структуре кристаллов определяло объем (m) соответствующих выборок в табл.2.

2. Для фосфат-ионов средний электронный вклад атома кислорода в валентную оболочку одного атома урана оказался равен 2.10(45), т.е. почти совпал с таковым для сульфат-ионов, имеющих x_i=2.08(13) [2]. Следует однако отметить, что при почти одинаковом объеме выборок (для связей типа $U \cdots OXO_3$, где X=P или S, соответственно m= 85 и 100, табл.2)

в случае фосфат-ионов значение $\sigma(x_i)$=0.45 более чем в три раза превышает таковое для сульфат-ионов. Как видно из табл.2, этот факт связан с резким различием величин x_i и $\sigma(x_i)$ для фосфат-ионов типа K^4 или B^2 ($x_i \approx$2.6, $\sigma(x_i)$=0.14), с одной стороны и K^{41} или T^{31} ($x_i \approx$ 1.9, $\sigma(x_i)\approx$0.4) - с другой. В связи с этим заметим, что группы PO_4 типа K^4 и B^2, как и сульфат-ионы любого типа координации, содержат только атомы кислорода O^1 и поэтому для них N_b/D=1, тогда как для типов координации K^{41} или T^{31} из-за наличия атомов O^2 $N_b/D > 1$ (табл.2). Вследствие этого величина X_O

$$X_O = x_i \cdot N_b/D, \tag{2}$$

характеризующая среднее значение электронодонорной способности одного атома кислорода по отношению к атомам урана [3] для типов K^4 и B^2 совпадает с x_i, а для K^{41} или T^{31} равна 1.5·x_i и 1.67·x_i (соответственно 3.08(55) и 2.94(54) при m=27 и 8). Именно одновременное наличие двух сортов атомов кислорода (O^1 и O^2) в фосфат-ионах типа K^{41} и T^{31} обусловливает большие значения $\sigma(x_i)$ и $\sigma(X_O)$ как для этих типов координации лигандов, так и для среднего значения x_i фосфат-ионов. Примечательно, что в группах PO_4 среднее значение X_O для атомов кислорода типа O^1 и O^2 равно соответственно 2.50(16) и 3.46(12) при m=41 и 22, при этом их значения $\sigma(X_O)$ сопоставимы с таковыми для других лигандов (табл.2).

3. Для ионов O^{2-} и OH^-, играющих по отношению к атомам урана роль лигандов M^3 (табл.1), средние значения x_i оказались равны соответственно 2.24(8) и 1.90(8). Отметим, что авторы определения структуры фуралумита (табл.1) рассматривали оба лиганда M^3 как ионы гидроксила, тогда как, по нашим данным, эти атомы кислорода (O7 и O10 по [14]) в среднем имеют x_i соответственно 2.23 и 1.89, что дает основания считать первый из них ионом O^{2-}, а не OH^-. В связи с этим в табл.1 для фуралумита нами дана уточненная координационная формула комплекса. Заметим также, что, следуя данным авторов [25] о структуре $Zn[(UO_2)_2SO_4(OH)_2](OH)_2 \cdot 1,5H_2O$, ранее [2] мы рассматривали атомы кислорода лигандов типа M^3 в этом соединении как ионы гидроксила. Поскольку рассчитанное для них значение x_i=2.29(17) хорошо согласуется с найденным в фосфатоуранилатах именно для O^{2-}, а не OH^-, то координационную формулу вышеуказанного сульфатоуранилата цинка следует, на наш взгляд, представить в виде $Zn[(UO_2)_2SO_4(O)_2] \cdot 3,5H_2O$.

Располагая информацией о x_i для кислородсодержащего лиганда любого состава, строения и типа координации можно легко определить как X_O (уравнение (2)), так и общую электронодонорную способность одного лиганда (X_L), которая согласно [3] определяется соотношением

$$X_L = x_i \cdot N_b = X_O \cdot D. \tag{3}$$

Для рассмотренных к настоящему времени лигандов средние значения x_i, X_O и X_L указаны в последних колонках табл.2. Отметим, что в рамках использованной модели межатомного взаимодействия [2] величину x_i можно рассматривать как удвоенное значение кратности одной химической связи U–O в структуре кристалла. Поэтому с учетом общепринятых представлений о взаимосвязи между кратностью и прочностью химических связей непосредственное сопоставление значений x_i любых лигандов дает возможность оценить относительную прочность образованных ими связей U–O. Например, в случае фосфат-ионов наиболее прочную связь с ионом уранила образуют анионы типа B^2 (с x_i=2.62), а наиболее слабую - типа T^{31} (с x_i=1.84), т.к. в первом случае кратность одной связи U–O в среднем равна 1.31, а во втором - всего 0.92.

Значения X_O позволяют сравнить среднюю электронодонорную способность одного активного атома кислорода по отношению ко всем атомам урана в структуре кристалла. Как уже отмечалось [3], кислородсодержащие лиганды, расположенные по мере убывания X_O, образуют последовательность, практически полностью повторяющую известный ряд взаимного

замещения лигандов в координационной сфере ионов уранила (ряд Черняева-Щелокова [24]). Так как фосфат-ионы в этом ряду до сих пор не фигурировали, отметим, что установленные для них значения X_O (2.57÷3.08, табл.2) дают основание поместить этот лиганд в кристаллохимическом ряду электронодонорной способности (ряд (4) в работе [3]) непосредственно за пероксид-ионами, для которых X_O=3.32. Как видно из табл.2, по величине X_O фосфат-ионы кроме O_2^{2-} уступают только ионам O^{2-} и OH^-, для которых в зависимости от типа координации лиганда X_O изменяется от 6.75 до 4.04. В то же время по величине X_O анионы PO_4^{3-} значительно превосходят как аналогичные по составу и геометрии сульфат-ионы, для которых при всех шести известных типах координации [2] X_O=2.08÷1.80, так и молекулы воды с X_O=1.89.

На основании вышеизложенного можно предположить, что именно благодаря большим значениям X_O такие лиганды, как O^{2-}, OH^- и PO_4^{3-}, не только часто содержатся в структуре очень большого числа природных минералов U(VI) [21], но и полностью определяют состав образующихся уранилсодержащих комплексов, вследствие чего молекулы воды в таких минералах играют обычно роль внешнесферных лигандов. Поэтому степень гидратации минералов урана, относящихся к группам простых или смешанных оксид-гидроксидов или фосфатов уранила, практически не влияет на состав и строение комплексов в их структуре. В то же время в случае немногочисленных сульфатсодержащих минералов уранила из-за близких значений $X_O(SO_4^{2-})$ и $X_O(H_2O)$ изменение степени гидратации сульфатсодержащих минералов, как известно [21, с.151], коренным образом меняет их кристаллическую структуру.

Величина X_L позволяет сопоставлять суммарную электронодонорную способность лигандов, рассматриваемых как единое целое. Поскольку для наиболее часто встречающихся монодентатных концевых лигандов (тип M^1) $D=N_b=1$ и, согласно (3), $X_L=X_O=x_i$, то значения X_L представляют интерес главным образом для анализа роли многоатомных полидентатно-мостиковых лигандов. В частности, использование значений X_L упрощает расчет общего числа электронов в валентной оболочке атомов урана (N_U) в реально существующих и гипотетических комплексах. Учитывая, что два уранильных атома кислорода в среднем предоставляют атомам урана 2·3.89=7.78 электрона, в общем случае для комплексов состава $[UO_2\sum(L_i)]$

$$N_U = 7.78 + \sum_i^n \nu_{L(i)} \cdot X_{L(i)}, \tag{4}$$

где ν_L – стехиометрические коэффициенты, указывающие количество лигандов L_i со среднестатистическим значением X_L, приходящихся на один ион уранила в составе комплекса.

Рассмотрим в качестве примера комплексы $[(UO_2)_3(PO_4)_2(O)(OH)]^{3-}$, присутствующие в минералах группы фосфуранилита. Для упрощения расчетов приведем состав комплекса к одному иону уранила: $[UO_2(PO_4)_{2/3}(O)_{1/3}(OH)_{1/3}]^-$. Учтем также, что в структуре комплекса фосфат-ионы координированы по типу T^{31}, а ионы O^{2-} и OH^- – по типу M^3. Используя значения X_L указанных лигандов (табл.2), в соответствии с уравнением (4), получим, что N_U=7.78+(2/3)·($X_L(PO_4^{3-}//T^{31})$ + (1/3)·$X_L(O^{2-}//M^3)$ + (1/3)·$X_L(OH^-//M^3)$ = 7.78 + (2/3)·9.24 + (1/3)·6.75 + (1/3)·5.70 = 18.09. Поскольку рассчитанное значение N_U попадает в область 18.0±0.3, согласно [3], можно утверждать, что комплексы указанного состава и строения (заданного типами координации всех лигандов) устойчивы, т.к. для них выполняется правило 18-ти электронов.

В качестве другого примера попытаемся ответить на вопрос: "Каким строением должны обладать наиболее стабильные комплексы, если они имеют состав $[UO_2PO_4]^-$?" При поиске ответа на этот вопрос будем считать, что в составе комплекса содержится один кристаллохи-

мический сорт ионов уранила и фосфат-ионы только одного из четырех реально возможных для них типов координации (рис.1). При указанных ограничениях теоретически возможны четыре комплекса состава $[UO_2PO_4]^-$, имеющие соответственно кристаллохимические формулы $AM_2^1K^{41}$ (I), $AM_2^1K^4$ (II), $AM_2^1T^{31}$ (III) и $AM_2^1B^2$ (IV). Рассчитанные на основании этих формул по методу [19,20] КЧ$_U$ для I (2·1+1·[4+2·1]), II (2·1+1·4), III (2·1+[1·3+2·1]) и IV (2·1+1·2) равны соответственно 8, 6, 7 и 4. Рассчитанные по уравнению (4) значения N_U тех же комплексов равны соответственно 19.55 для I (7.78+11.77), 18.07 для II (7.78+10.29), 17.02 для III (7.78+9.24) и 13.02 для IV (7.78+5.24). Поскольку III и IV имеют $N_U \ll 18.0$, то, согласно [3], они неустойчивы и относятся к электронодефицитным комплексам. Комплекс I с $N_U \gg 18.0$ также неустойчив и относится к электроноизбыточным комплексам. И только комплексы II с N_U=18.07, удовлетворяющие правилу 18-ти электронов, должны быть стабильными, что и подтверждается экспериментальными данными о строении многочисленных минералов группы урановых слюдок [21] и их синтетических аналогов, содержащих такие комплексы в своей структуре. Заметим, что замещение фосфат-ионов в слоях урановых слюдок (рис.2б) сульфат-ионами, которые также способны играть роль лигандов K^4 по отношению к атомам U(VI) [2], приведет к нарушению правила 18-ти электронов, т.к. в гипотетическом $[UO_2SO_4]$ (для $SO_4^{2-}//K^4X_L \approx 8.32$, табл.2) со структурой урановых слюдок N_U=7.78+8.32=16.10$\ll$18.0. Вследствие этого атомы урана, стремясь повысить N_U до 18-ти, будут стремиться координировать "подходящие" по значению X_L лиганды (в частности, атомы кислорода соседних ионов уранила с X_L=1.66 или молекулы воды с X_L=1.89), легко образуя уже на первой стадии гидратации более устойчивые (чем для безводного соединения) аквакомплексы с N_U=16.10+1.89=17.99$\approx$18.0 и КЧ$_U$=7.

Таким образом, результаты данной работы показывают, что модель структуры кристалла как разбиения Вороного-Дирихле [2] позволяет не только определять КЧ атомов комплексообразователей без учета каких-либо их кристаллохимических радиусов, но и открывает принципиально новые возможности использования уже имеющихся структурных данных для количественного прогноза взаимосвязи между составом и строением еще не изученных координационных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08583).

Рис. 1. Схематическое изображениие типов координации фосфат-ионов атомами урана (VI). Черные кружки – ионы уранила, пунктирные линии – координационные связи, атомы кислорода фосфат-ионов находятся в вершинах тетраэдров

Рис. 2. Схематическое строение слоистых фосфатоуранилатных группировок состава: а) $[UO_2(PO_4)_2]^{4-}$; б) $[UO_2PO_4]^{-}$; в) $[(UO_2)_3(PO_4)_2\{O_{2-X}(OH)_X\}]^{(4-X)-}$ $(0 \leq x \leq 2)$. На всех рисунках черные кружки – атомы U(VI) с наложившимися на них в проекции атомами кислорода ионов уранила; светлые кружки – ионы O^{2-} или OH^{-}; пунктирные линии – координационные связи U–O

Литература

[1] Сережкин В.Н., Блатов В.А., Шевченко А.П. Координац. химия. 1995. Т.21. N 3. С.163.

[2] Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Журн. неорган. химии. 1996. Т.41. N 3. С.427.

[3] Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Журн. неорган. химии. 1996. Т.41. N3. С.438.

[4] Блатов В.А., Сережкин В.Н. Деп. ВИНИТИ 08.12.89, N 7303-В89.

[5] Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н. Журн. структур. химии. 1993. Т.34. N5. С.183.

[6] Линде С.А., Горбунова Ю.Е. , Лавров А.В. Журн. неорган. химии. 1980. Т.25. С. 1992.

[7] Morosin B. Acta Crystallogr. 1978. V.B34. N . P. 3732.

[8] Fitch A.N., Fender B.E.F. Compt. rend. Acad. Sci. 1983. V.39. P.162.

[9] Fitch A.N., Cole M. Mater. Res. Bull. 1991. V.26. N 5. P. 407.

[10] Cole M., Fitch A.N., Prince E. J. Mater. Chem. 1993. V.3. N5. P.519.

[11] Miller S.A., Taylot J.C. Z. Kristallogr. 1986. V.177. N3-4. P.247.

[12] Khosrawan-Sazedj F. TMPM. Tschermaks Miner. Petrograph. Mitt. 1982. V.29. N 3. P.193.

[13] Khosrawan-Sazedj F. TMPM. Tschermaks Miner. Petrograph. Mitt. 1982. V.30. P.111.

[14] Piret P., Piret-Meunier J., Declercq J.P. Acta Crystallogr. 1979. V.B35. N 8. P. 1880.

[15] Piret P., Declercq J.P. Bull. Miner. 1983. V.106. P.383.

[16] Piret P., Deliens M. Bull. Miner. 1987. V.110. N 1. P. 65.

[17] Piret P., Deliens M., Piret-Meunier J. Czech. J. Phys. 1988. V.111. P. 443.

[18] Piret P., Piret-Meunier J. Czech. J. Phys. 1988. V.111. P. 439.

[19] Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б. Координац. химия. 1988. Т.14. N 7. С. 906.

[20] Порай-Кошиц М.А., Сережкин В.Н. Журн. неорган. химии. 1994. Т.39. N 7. С.1109.

[21] Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат. 1978. 214 С.

[22] Комплексные соединения урана. Под ред. И.И. Черняева. М.:Наука. 1964. 502 С.

[23] Суглобов Д.Н., Маширов Л.Г. Радиохимия. 1975. Т.17. 5. С.699.

[24] Щелоков Р.Н. Химия платиновых и тяжелых металлов. М.: Наука. 1975. С.110.

[25] Спицын В.И., Ковба Л.М., Табаченко В.В. и др. Изв. АН СССР. Серия химич. 1982. N 4. С. 807.

Поступила в редакцию
10.10.95