

На правах рукописи

Баева Евгения Эдуардовна

**Синтез и физико-химическое исследование
оксалато- и селенатоуранилатов лития и натрия**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Самара - 2005

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении
высшего профессионального образования
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сережкина Лариса Борисовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Данилов Вячеслав Петрович

доктор химических наук, профессор
Егунов Виктор Павлович

Ведущая организация: Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва)

Защита состоится 30 ноября 2005 г. в 15 часов на заседании
диссертационного совета ДМ 212.218.04 при ГОУ ВПО «Самарский
государственный университет» по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика
Павлова, 1, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО
«Самарский государственный университет».

Автореферат разослан 29 октября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Бахметьева Л.М.

2006-4
19230

2195665

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Определение взаимосвязи между составом, строением и свойствами соединений, в том числе и координационных соединений урана (VI), являющееся одной из важнейших задач современной химии, возможно в результате систематического исследования химически родственных веществ. В связи с этим следует отметить, что сравнительно детально изучено строение и ряд свойств сульфатоуранилатов щелочных металлов, тогда как данные о селенатоуранилатах щелочных металлов ограничены сведениями о растворимости и комплексообразовании в системах $M_2SeO_4 - UO_2SeO_4 - H_2O$ с участием селенатов калия, рубидия и цезия. Какие-либо данные о селенатоуранилатах лития и натрия к началу нашей работы отсутствовали. Исходя из этого и учитывая особенности химии лития и натрия в сравнении с тяжелыми щелочными металлами, первой группой объектов исследования явились селенатоуранилаты лития и натрия.

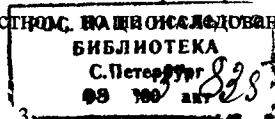
Как известно, оксалаты трансурановых элементов благодаря низкой растворимости уже находят использование в качестве одной из форм хранения отходов ядерного топливного цикла. Поиск новых форм хранения и захоронения урансодержащих радиоактивных отходов (РАО), перспективных реагентов для селективного осаждения урана из растворов сложного химического состава при переработке РАО требует расширения знаний о составе, строении и растворимости новых оксалатсодержащих координационных соединений уранила. Поэтому другой группой объектов исследования в данной работе выбраны малоизученные к настоящему времени оксалатоуранилаты натрия.

Целью работы явилось изучение трехкомпонентных водно-солевых диаграмм растворимости $Li_2XO_4 - UO_2XO_4 - H_2O$ ($X = S, Se$), $Na_2SeO_4 - UO_2SeO_4 - H_2O$ и $Na_2C_2O_4 - UO_2C_2O_4 - H_2O$ при $25^\circ C$, а также исследование состава, строения и некоторых физико-химических свойств образующихся соединений.

Основными новыми научными результатами и положениями, которые автор выносит на защиту, являются:

- данные о фазовых равновесиях и растворимости в четырех трехкомпонентных системах: $Li_2XO_4 - UO_2XO_4 - H_2O$, где $X = S$ или Se , $Na_2SeO_4 - UO_2SeO_4 - H_2O$ и $Na_2C_2O_4 - UO_2C_2O_4 - H_2O$, изученных в полном концентрационном интервале при $25^\circ C$;
- сведения о составе, кристаллографических, термографических, ИК и КР спектроскопических характеристиках восьми полученных соединений уранила, семь из которых синтезированы впервые;
- результаты рентгеноструктурного исследования пяти комплексов уранила;
- данные о влиянии природы внешнесферных катионов и лигандов на состав и строение селенато- и оксалатоуранилатов.

Практическая значимость работы определяется совокупностью полученных сведений о растворимости в воде при $25^\circ C$, кристаллоструктурных, термографических, ИК и КР спектроскопических характеристиках для семи впервые синтезированных и одним известным ранее, со-



единениях уранила. Установленные характеристики необходимы для надежной идентификации соединений и заполнения ряда существующих пробелов в области химии и кристаллохимии координационных соединений U(VI). Часть полученных данных уже включена в международные компьютерные базы данных «Inorganic crystal structure database», «Cambridge structural database system» и базу «Уран» комплекса структурно-топологических программ «ТОПОС», а также может быть использована в лекционных курсах «Неорганическая химия», «Кристаллохимия» и спецкурсах специализации «Неорганическая химия».

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы докладывались на XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001 г.), Уральской конференции по радиохимии (Екатеринбург, 2001 г.), III Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2001 г.), III Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2003 г.), а также на ежегодных научных конференциях Самарского госуниверситета. По теме диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 6 статей в журналах «Радиохимия», «Журнал неорганической химии» и тезисы 4 докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список использованных источников (111 наименований) и приложение. Текст диссертации изложен на 137 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка и 44 таблицы (в том числе 21 таблицу в приложении).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, сформулирована основная цель исследования, указана значимость и новизна полученных результатов.

Глава 1. Обзор литературы

В главе дана краткая характеристика иона уранила, обсуждены основные положения метода кристаллохимического анализа координационных соединений с полидентатно-мостиковыми σ -лигандами, приведены сведения о строении известных на сегодняшний день селенат- и оксалатсодержащих комплексов уранила, рассмотрены условия синтеза и рентгенографические характеристики кристаллогидратов селената и оксалата уранила, представлены сведения о взаимодействии и характере растворимости в тройных водно-солевых системах с участием селенатов или оксалатов уранила и щелочных металлов. Кроме того, указаны основные понятия метода кристаллохимического анализа неорганических и координационных соединений с помощью полиэдров Вороного-Дирихле (ВД).

Глава 2. Экспериментальная часть

Во второй главе приведены сведения об используемых в работе реагентах, описаны методы исследования, которыми являлись: метод изотермической растворимости, химический, рентгенофазовый (РФА), рентгеноструктурный (РСА), дифференциальный термический (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА), ИК и КР спектроскопия, а также представлены результаты, полученные при исследовании методом изотермической растворимости при 25°C четырех трехкомпонентных систем: $\text{Li}_2\text{XO}_4 - \text{UO}_2\text{XO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$), $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Приведены сведения о характере растворимости и составе образующихся твердых фаз, а также термографические, рентгенографические, ИК и КР спектроскопические характеристики синтезированных комплексов.

Автор выражает свою глубокую признательность за помощь в проведении рентгеноструктурного эксперимента сотрудникам лаборатории рентгеноструктурного анализа ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва): зав. лабораторией, к.х.н. Михайлову Ю.Н. и к.х.н. Горбуновой Ю.Е., сотрудникам лаборатории кристаллохимии ИНХ им. И.О. Николаева СО РАН (г. Новосибирск): к.х.н. Вировцу А.В. и к.х.н. Пересыпкиной Е.В.

Диаграммы растворимости систем: $\text{Li}_2\text{XO}_4 - \text{UO}_2\text{XO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C

Полученные данные о взаимной растворимости и составе фаз, образующихся в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, изображены на рис. 1а. Как видно из рис. 1а, система является простой эвтонической. Изотерма растворимости состоит из двух ветвей, ограничивающих поля кристаллизации $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Взаимная растворимость компонентов и состав равновесных фаз в системе $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ приведены на рис. 1б. Как видно из полученных данных, в системе образуются два конгруэнтно растворимых соединения: $\text{Li}_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Li}_4(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (II), растворимость которых в воде при 25°C составляет соответственно 65,7 и 67,0 мас. %.

Рентгенографическое исследование $\text{Li}_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, кристаллы которого были выделены из насыщенного раствора, содержащего эквимольные количества исходных реагентов, показало, что I кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа симметрии $\text{P}\bar{1}$, параметры элементарной ячейки: $a=8.212(7)$, $b=11.587(9)$, $c=8.069(6)\text{\AA}$, $\alpha=99.37(2)$, $\beta=120.29(2)$, $\gamma=86.77(2)^\circ$, $Z=2$; $d_{\text{выч}}=3.35$, $d_{\text{эсп}}=3.31$ г/см³. Комплекс $\text{Li}_4(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ оказался изотипен с ранее изученным $\text{Mg}_2(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, что позволило проиндентифицировать порошкограмму II в моноклинной сингонии и определить параметры элементарной ячейки: $a=19.64(1)$, $b=10.339(6)$, $c=17.96(1)\text{\AA}$, $\beta=91.55(1)^\circ$, $Z=4$, пр. гр. C2/c, $d_{\text{выч}}=3.35$, $d_{\text{эсп}}=3.23$ г/см³.

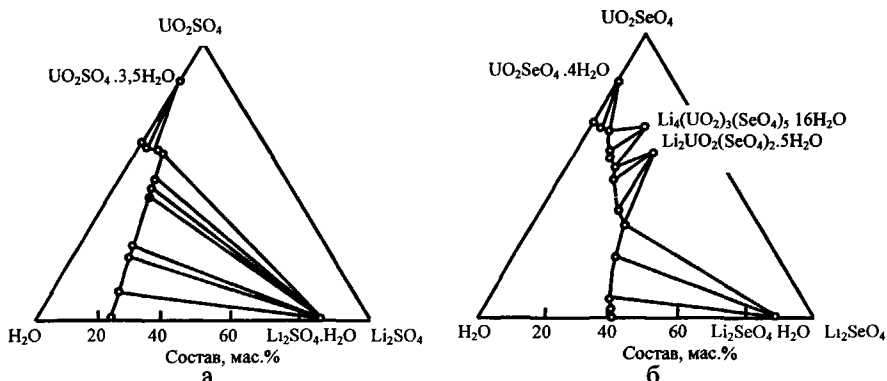


Рис. 1. Диаграммы растворимости при 25°C систем:
 а) $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

В системе $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, согласно полученным результатам, образуется два комплексных соединения: $\text{Na}_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III) и $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (IV). Изотерма растворимости (рис. 2а) имеет четыре ветви, ограничивающие поля кристаллизации $\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, III, IV и $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Растворимость III в воде при 25°C составляет 48,4 мас.%, а IV растворим инконгруэнтно. Монокристаллы III отбирали непосредственно из твердой фазы. Монокристаллы триселенатодиуранилата получали при перемешивании селената натрия и селената уранила в контакте с насыщенным раствором, причем было установлено, что образующийся вначале декагидрат триселенатодиуранилата натрия частично дегидратируется до $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ (V). Следует также отметить, что кристаллизация нагретых растворов, содержащих селенаты уранила и натрия, приводит к выделению индивидуальной фазы, имеющей по данным химического и рентгеноструктурного анализа состав $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{SeO}_4)_2]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (VI).

Как видно из рис. 2б, изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ имеет четыре ветви, ограничивающие поля кристаллизации тригидрата оксалата уранила, оксалата натрия, $\text{Na}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (VII) и $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (VIII), причем растворимость VII составляет 8,51 %, в то время как VIII растворим инконгруэнтно. Монокристаллы VII были получены нами при взаимодействии предварительно нагретых до 70°C растворов, содержащих эквимольные количества оксалата натрия и оксалата уранила. Монокристаллы VIII были синтезированы взаимодействием оксалатов натрия и уранила при исходном мольном соотношении реагентов 1 : 3.

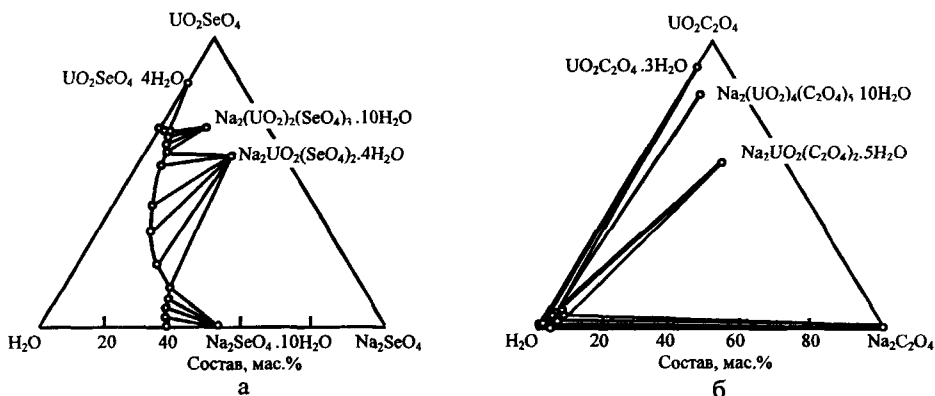
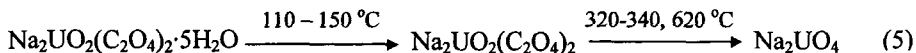
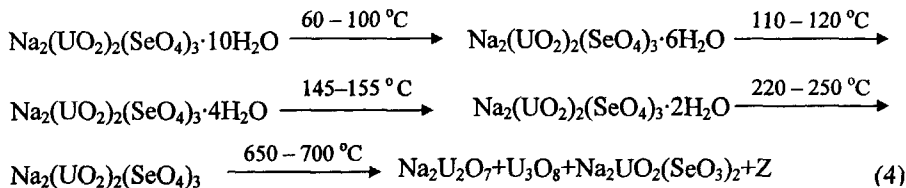
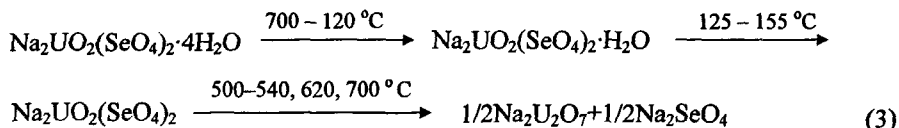
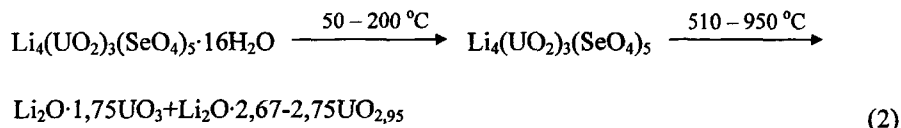
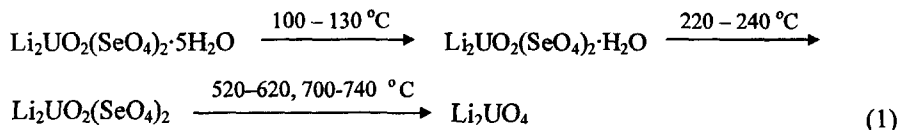


Рис. 2. Изотермы растворимости при 25°C систем:
 а) $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Схемы термического разложения соединений I – IV и VII, полученные в результате проведения РФА, ДТА и ТГА, можно представить в виде (1) – (5) соответственно.



В КР спектрах всех синтезированных соединений наблюдаются полосы в области 814-863 см^{-1} , которые соответствуют полностью симметричным валентным колебаниям $\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$, в ИК спектрах всех комплексов обнаружены полосы поглощения в области 894-947 см^{-1} , отвечающие антисимметричным валентным колебаниям UO_2^{2+} . Определение $\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$ дало возможность рассчитать значения межатомных расстояний $\text{U}=\text{O}$ в уранильной группировке по известному эмпирическому соотношению $R_{\text{U}=\text{O}} = 1,236 + 50,02 \nu_3^{-2/3}$. Значения $\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$, экспериментальные и рассчитанные $R_{\text{U}=\text{O}}$ для исследованных селенато- и оксалоуранилатов натрия приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, наблюдается приемлемая корреляция между рассчитанными из результатов исследования колебательных спектров и установленными по данным РСА значениями $R_{\text{U}=\text{O}}$.

Для соединений I - III и V отсутствует простая корреляция между характером расщепления полос $\nu_3(\text{SeO}_4^{2-})$ и $\nu_4(\text{SeO}_4^{2-})$ и типом координации SeO_4^{2-} -группы, что очевидно связано с наличием в их структурах кристаллографически различных групп SeO_4^{2-} . В ИК спектре соединения VI в области полос поглощения $\nu_3(\text{SeO}_4^{2-})$, отвечающей трижды вырожденному валентному колебанию группы SeO_4^{2-} , наблюдаются две составляющие при 840 и 910 см^{-1} , что согласуется с понижением симметрии точечной группы T_d до C_{3v} , происходящем при тридентатной координации селенат-ионов. Для соединения VII в ИК спектрах обнаружены полосы поглощения в области 1280 и 1410 см^{-1} , которые отвечают симметричным колебаниям карбонильных группировок оксалат-ионов, что свидетельствует об их бидентатноциклической координации. Наличие полос в области 1315-1360 см^{-1} подтверждает данные рентгеноструктурного эксперимента о тетрадентатномостиковоциклической координации $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в комплексе VIII.

Таблица 1. Структурные и спектроскопические данные для изученных селенато- и оксалоуранилатов натрия

Соединение	$\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$, см^{-1}	$R_{\text{U}=\text{O}}(\text{эксп})$, Å	$R_{\text{U}=\text{O}}(\text{выч})$, Å
$\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III)	905*	1.77; 1.77	1.77
$\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ (V)	929*	1.74; 1.77 1.73; 1.79	1.76
$\text{Na}_6[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{SeO}_4)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (VI)	894*	1.78; 1.79 1.80; 1.77	1.77
$\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (VII)	925	1.78; 1.73 1.82; 1.75	1.76
$\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (VIII)	930	1.71; 1.73 1.74; 1.75	1.76

* Установлено по данным спектров КР.

Рентгеноструктурное исследование синтезированных комплексов уранила

В табл. 2 приведены кристаллографические параметры и характеристики рентгеноструктурного эксперимента для впервые изученных в данной работе соединений III, V-VIII.

Na₂[UO₂(SeO₄)₂]·4H₂O (III). Координационными полиэдрами (КП) атомов урана в структуре III являются незначительно искаженные пентагональные бипирамиды UO₇, на главной оси которых находятся атомы кислорода ионов уранила. В экваториальной плоскости каждого иона уранила размещаются 5 атомов кислорода от трех тридентатно-мостиковых (тип T³) и двух бидентатно-мостиковых (тип B²) селенат-ионов. В структуре кристаллов III каждый ион уранила связан пятью селенат-ионами с пятью соседними атомами урана, в результате чего возникают слои состава [UO₂(SeO₄)₂]²⁻ (рис. 3), относящиеся к кристаллохимической группе AT³B² (A=UO₂²⁺, T³=SeO₄²⁻, B²=SeO₄²⁻) комплексов уранила, между которыми располагаются ионы натрия и координированные ими молекулы воды.

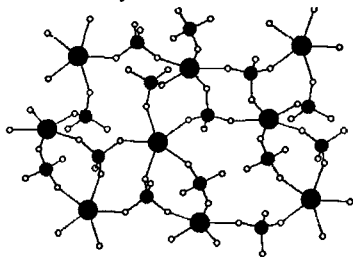


Рис. 3. Строение слоя [UO₂(SeO₄)₂]²⁻ в структуре III. Для упрощения рисунка атомы кислорода ионов уранила не приведены.

Здесь и далее: черные кружки – ионы уранила, серые – атомы Se, а светлые – атомы кислорода.

Na₂[(UO₂)₂(SeO₄)₃(H₂O)₂]²⁻·6,5H₂O (V). Согласно полученным данным, КП атомов урана в структуре V являются пентагональные бипирамиды UO₇, на главной оси которых находятся атомы кислорода иона уранила, а в экваториальной плоскости атомов урана размещаются 5 атомов кислорода от четырех тридентатномостиковых (T³) селенат-ионов и одной молекулы воды либо 5 атомов кислорода от двух тридентатно-мостиковых (тип T³) и двух бидентатно-мостиковых (B²) селенат-ионов, а также одной молекулы воды. В структуре кристаллов V каждый ион уранила связан четырьмя селенат-ионами с пятью соседними атомами урана, в результате чего образуется каркас состава [(UO₂)₂(SeO₄)₃(H₂O)₂]²⁻ (рис. 4), относящийся к кристаллохимической группе A₂T³B²M¹₂ (A = UO₂²⁺, T³=SeO₄²⁻, B²=SeO₄²⁻, M¹=H₂O) комплексов уранила. Как видно из рис. 4, в указанном каркасе существуют пустоты, образующие бесконечные каналы, распространяющиеся вдоль [010].

Na₆[(UO₂)₃O(OH)₃(SeO₄)₂]²⁻·10H₂O (VI). Согласно полученным данным, КП атомов урана в структуре VI являются пентагональные бипирамиды UO₇, на главной оси которых находятся атомы кислорода иона уранила, а в экваториальной плоскости атомов урана в *cis*-положении друг к другу располагаются по два атома кислорода двух селенат-ионов (тип координации T³), ион O²⁻ (M³)

Таблица 2. Кристаллографические параметры и характеристики рентгеноструктурного эксперимента синтезированных комплексов уранила

№	Состав и кристаллохимическая формула комплекса	Простр. группа	a, Å A, град.	b, Å β, град.	c, Å γ, град.	Z	Число независимых отражений	R _f (R _m)	№ рис.
III	Na ₂ [UO ₂ (SeO ₄) ₂]·4H ₂ O AT ³ B ²	P2 ₁ /c	8.650(2) 90	11.003(2) 108.08(3)	13.879(3) 90	4	2281	0.0313 (0.0357)	3
V	Na ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) ₃ (H ₂ O) ₂]·6,5H ₂ O A ₂ T ³ B ² M ¹ ₂	P2 ₁ /c	19.737(8) 90	10.821(4) 103.43(1)	21.358(8) 90	4	9958	0.0379 (0.1065)	4
VI	Na ₆ [(UO ₂) ₃ O(OH) ₃ (SeO ₄) ₂]·10H ₂ O A ₃ M ³ M ³ T ³ T ² ₂	Cmcm	14.222(7) 90	18.360(7) 90	16.541(6) 90	4	3103	0.0406 (0.1133)	5
VII	Na ₂ [UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)]·4H ₂ O AB ⁰¹ ₂ M ¹	P 1	6.938(1) 94.76(3)	7.566(2) 96.38(3)	15.409(3) 111.67(3)	2	2709	0.0565 (0.0675)	6
VIII	Na ₂ [(UO ₂) ₄ (C ₂ O ₄) ₅ (H ₂ O) ₂]·8H ₂ O A ₄ K ⁰² ₅ M ¹ ₂	P 1̄	5.585(1) 98.03(3)	11.359(4) 99.00(2)	14.624(5) 103.86(3)	1	2769	0.0471 (0.0547)	7

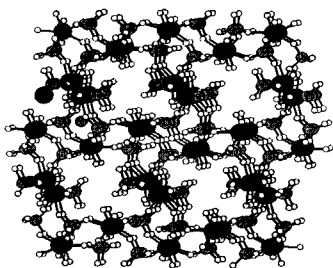


Рис. 4. Фрагмент каркаса $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ структуры V вдоль $[010]$.

и два атома кислорода гидроксогрупп, которые по отношению к атомам урана играют роль лигандов с типом координации M^2 и располагаются в *транс*-положении друг к другу (рис. 5). В структуре кристаллов VI каждый ион уранила связан атомами кислорода ионов O^{2-} и OH^- с двумя соседними ионами уранила, что ведет к образованию тримеров состава $[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3]^+$, которые в свою очередь соединяются тридентатно-мостиковыми селенат-ионами в слои состава $[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{SeO}_4)_2]^{2-}$, относящиеся к кристаллохимической группе $\text{A}_3\text{M}^2\text{T}_3$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{M}^2 = \text{O}^{2-}$, $\text{M}^2 = \text{OH}^-$, $\text{T}^3 = \text{SeO}_4^{2-}$) (рис. 5), перпендикулярные трансляции *c*. Указанные слои соединяются в трехмерный каркас за счет связей, образованных атомами натрия с атомами кислорода ионов уранила и селенатогрупп, принадлежащих разным слоям.

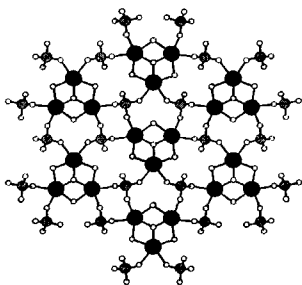


Рис. 5. Фрагмент слоя $[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{SeO}_4)_2]^{2-}$ структуры VI вдоль $[010]$.

$\text{Na}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (VII). Согласно полученным данным, КП двух кристаллохимически разных атомов урана в структуре VII являются пентагональные бипирамиды UO_7 , на главной оси которых находятся атомы кислорода иона уранила. В экваториальной плоскости каждого иона уранила размещаются пять атомов кислорода, четыре из которых принадлежат двум оксалато-группам, связанным с ураном бидентатно-циклически (тип координации V^{01}), а пятый входит в состав молекулы воды (тип M^1). Структура VII построена из моноядерных урансодержащих комплексов $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, относящихся к кристаллохимической группе $\text{AB}^{01}_2\text{M}^1$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{02} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$), которые объединяются атомами Na(1) или Na(2) (за счет связей Na - O с участием атомов кислорода ионов уранила и оксалатогрупп) в слои состава $\{\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}^-$ (рис. 6), лежащие в плоскости xy . За счет связей, возникающих между остальными атомами натрия (Na(3), Na(4)) и атомами ки-

слорода оксалато-групп, такие слои попарно соединены в электронейтральные двойные пакеты.

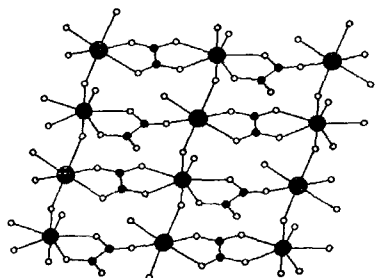


Рис. 6. Строение слоя $\{Na[UO_2(C_2O_4)_2H_2O] \cdot H_2O\}^-$ в VII. Здесь и далее: черные кружки – атомы урана, маленькие черные кружки – атомы углерода, большие серые кружки – атомы натрия, а маленькие светлые кружки – атомы кислорода.

$Na_2(UO_2)_4(C_2O_4)_5 \cdot 10H_2O$ (VIII). Согласно полученным данным, в структуре VIII содержится два кристаллографических сорта ионов уранила и четыре сорта оксалат-ионов. По отношению к ионам уранила все оксалатогруппы являются тетрадентатными лигандами, которые бидентатно-циклически связаны с каждым из двух атомов урана (тип координации K^{02}). Атомы урана в структуре VIII кристаллохимически различаются. Так, координационными полиэдрами атомов U(1) являются пентагональные бипирамиды UO_2O_5 , на главной оси которых находятся атомы кислорода иона уранила. В экваториальной плоскости каждой группы $U(1)O_2$ размещаются 5 атомов кислорода, четыре из которых попарно принадлежат двум оксалато-группам, а пятый входит в состав молекулы воды, играющей роль монодентатного лиганда с типом координации M^1 . Координационными полиэдрами атомов U(2) являются гексагональные бипирамиды UO_2O_6 , на главной оси которых находятся атомы кислорода иона уранила, а в экваториальной плоскости размещаются шесть атомов кислорода от трех различных оксалато-групп. Ионы уранила, оксалат-ионы и координированные атомами U(1) молекулы воды совместно образуют слои состава $[(UO_2)_4(C_2O_4)_5(H_2O)_2]^{2-}$, принадлежащие к кристаллохимической группе $A_2K^{02}_2M^1_2 \cdot A_2K^{02}_3 \equiv A_4K^{02}_3M^1_2$ ($A=UO_2^{2+}$, $K^{02}=C_2O_4^{2-}$, $M^1=H_2O$) комплексов уранила и состоящие из десятичленных металлоциклов (рис. 7), включающих чередующиеся ионы уранила и оксалат-ионы. Указанные слои соединены друг с другом в трехмерный каркас $\{Na(H_2O)_3\}_2[(UO_2)_4(C_2O_4)_5(H_2O)_2]$ за счет связей, образованных атомами натрия с уранильным кислородом одного слоя и атомами кислорода двух различных оксалатогрупп, принадлежащих другому слою.

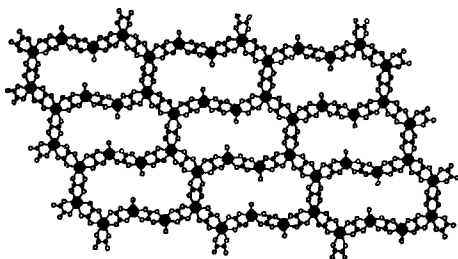


Рис. 7. Строение слоев $[(UO_2)_4(C_2O_4)_5(H_2O)_2]^{2-}$ в структуре VIII.

Глава 3. Обсуждение результатов

Комплексообразование в системах с участием селената уранила и селенатов щелочных металлов

В ходе работы нами были построены диаграммы растворимости двух трехкомпонентных систем $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 16, 2а), что позволило закрыть пробел в изучении диаграмм селенат щелочного металла - селенат уранила - вода. В обеих системах в отличие от сульфатных наблюдалась высокая вязкость растворов, вследствие чего время установления равновесия составляло не менее 40 ч, а в ряде случаев, было увеличено до 150 ч. Данные о составе, растворимости и степени гидратации селенатоуранилатов щелочных металлов систематизированы в табл. 3. Анализ представленных данных свидетельствует, что в системах $\text{R}_2\text{SeO}_4 - \text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (R – щелочной металл) образуются три типа селенатоуранилатов с отношением $\text{SeO}_4:\text{UO}_2$, равным 2, 1.67 и 1.5. Диселенатоуранилаты образуются во всех изученных системах, в то время как комплексы с отношением $\text{SeO}_4:\text{UO}_2 = 1.5$ образуются, начиная с $\text{R} = \text{Na}^+$. Отношение $\text{SeO}_4:\text{UO}_2 = 1.67$ реализуется лишь в комплексе, содержащем катион с наименьшим радиусом - Li^+ . Все диселенатоуранилаты щелочных металлов, являются конгруэнтно растворимыми. Увеличение ионного радиуса катиона повышает устойчивость комплексов $\text{R}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, изменяющих характер растворения от инконгруэнтного ($\text{R} = \text{Na}^+$ и K^+) к конгруэнтному ($\text{R} = \text{Rb}^+$ и Cs^+). Литий в отличие от остальных щелочных металлов образует не триселенатоуранилат, а комплекс, изотипный по строению и аналогичный по составу комплексной группировки $([(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5]^{4-})$ комплексу магния, с которым литий имеет диагональное сходство. Таким образом, полученные результаты (табл. 3) позволяют заключить, что наиболее устойчивыми комплексами являются диселенатоуранилаты: их образуют все щелочные металлы. Устойчивость комплексов уранила с отношением $\text{SeO}_4 : \text{UO}_2$, равным 1.5, зависит от размера внешнесферного катиона. Увеличение размеров внешнесферных катионов сопровождается повышением устойчивости триселенатоуранилатов (изменение характера растворения от инконгруэнтного к конгруэнтному (табл. 3)).

Таблица 3. Состав и растворимость селенатоуранилатов щелочных металлов

Катион R^+		$\text{R}_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		$\text{R}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Природа	Ионный радиус, Å	Растворимость, мас. %	n	Растворимость мас. %	n
Li*	0.68	65.7	5	-	-
Na	0.98	48.4	4	Инконгруэнтно	10
K	1.33	11.7	4	Инконгруэнтно	6
Rb	1.49	10.2	2	15.4	6
Cs	1.65	3.7	2	5.8	0

*Образует конгруэнтно растворимый комплекс состава $\text{Li}_4(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ с растворимостью 67.0 %.

Особенности строения синтезированных селенатуранилатов натрия

В результате проведенного нами PCA определено строение трех селенатуранилатов: III, V и VI.

$\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III). В соответствии с полученными нами экспериментальными данными основными структурными единицами кристаллов III являются слои состава $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2]^{2-}$ (рис. 3), относящиеся к кристаллохимической группе AT^3B^2 комплексов уранила. Кроме исследованного нами диселенатуранилата натрия, к настоящему времени изучено строение еще одного диселенатуранилата щелочного металла ($\text{Cs}_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), поэтому, на наш взгляд, было целесообразно рассмотреть и другие тетрацидоуранилаты состава $\text{R}_2\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где R - щелочной металл, X - S, Se или Mo. Полученные результаты показывают, что в кристаллах тетрацидоуранилатов могут возникать только два типа структурных группировок: $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (моногидраты) и $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2]^{2-}$ (безводные), которые принадлежат соответственно к кристаллохимическим группам AB^2_2M^1 и AT^3B^2 комплексов уранила. Для изученных к настоящему времени комплексов характерно слоистое строение, при этом во всех случаях $\text{KЧ}(\text{U})=7$. При этом в моногидратах каждый атом урана координирует одну молекулу воды, а в "безводных" - все молекулы воды являются внешнесферными. Из-за указанного различия все тетраэдрические оксоанионы XO_4^{2-} в комплексах $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ являются бидентатно-мостиковыми лигандами B^2 , тогда как в безводных комплексах $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2]^{2-}$ только половина групп XO_4^{2-} относится к лигандам B^2 , а другая выступает в роли тридентатно-мостиковых лигандов типа T^3 .

Разное строение $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ дает основание считать, что "выбор" тетрацидоуранилатами $\text{R}_2\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 1$) одного из двух возможных типов комплексов не зависит от природы анионов XO_4^{2-} . Поэтому можно допустить, что состав и строение образующихся комплексов - $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ или $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2]^{2-}$ - определяется как природой внешнесферных катионов R, которые, взаимодействуя с атомами кислорода ионов уранила, влияют на электронодонорную способность атомов кислорода по отношению к атомам урана, так и прочностью возникающей системы водородных связей, в том числе и внутрикомплексных в случае моногидратов. Отметим, что в структурах III, $\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IX) с кристаллохимической формулой (КХФ) AT^3B^2 , $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (X) (AB^2_2M^1) и $\text{Cs}_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XI) (AB^2_2M^1) полиэдры ВД атомов кислорода групп UO_2^{2+} имеют в среднем 18 граней, причем самая большая из них всегда эквивалентна связи $\text{O}=\text{U}$. Среди остальных граней, большинство которых отвечает невалентным взаимодействиям $\text{O}-\text{O}$, имеется также от 2 до 4 граней, соответствующих связям $\text{O}-\text{R}$. Наличие этих связей позволяет предполагать, что в группировке $\text{U}=\text{O}-\text{R}$ электронодонорная способность атома кислорода по отношению к атому урана будет зависеть и от атомов R, поскольку взаимное размещение атомов R вокруг атома O влияет на все характеристики его полиэдра ВД. В рамках стереоатомной модели перенос электронной плотности ($\Delta\Pi$) к атому U(VI) от атома O^{2-} в общем случае пропорционален разности

$$\Delta\Pi = r_s(U) \times R_{\text{сд}}(O) - R_{\text{сд}}(U) \times r_s(O), \quad (6)$$

где r_s - слейтеровский радиус атома, $R_{\text{сд}}$ - радиус сферы, совпадающей по объему с полиздром ВД соответствующего атома, а парные произведения типа $r_s(U) \times R_{\text{сд}}(O)$ или $R_{\text{сд}}(U) \times r_s(O)$ численно равны объему пересечения указанных сфер двух атомов. Анализ структуры четырех изученных $R_2\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ показывает, что несмотря на большую разность между самым коротким и наиболее длинным расстоянием U-O в пентагональных бипирамидах UO_7 (составляет от 0.62 до 0.83 Å), значения $R_{\text{сд}}$ атомов урана отличаются менее, чем на 0.02 Å. В то же время, несмотря на примерное постоянство $r(U=O)$, значения $R_{\text{сд}}$ атомов кислорода ионов уранила заметно различаются, составляя в среднем для моногидратов и безводных комплексов соответственно 1.67(3) и 1.79(2) Å. В результате для соединений X и XI, образующих комплексы $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, величина $\Delta\Pi(U=O)$ лежит в области 7.0-7.8 Å³, тогда как в III и IX, реализующих комплексы $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2]^{2-}$, она составляет всего 5.9-6.5 Å³. Уменьшение $\Delta\Pi(U=O)$ при дегидратации комплексов указывает, что электронодонорная способность атомов кислорода ионов уранила по отношению к атомам урана в структурах III и IX ниже, чем в кристаллах X или XI. Именно это понижение и обуславливает, на наш взгляд, вытеснение молекулы воды из координационной сферы атома урана атомом кислорода иона XO_4^{2-} , поскольку электронодонорная способность одного атома кислорода любого иона XO_4^{2-} (X=S, Se, Cr, Mo) больше, чем электронодонорная способность атома кислорода молекулы воды. Поэтому превращение $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2]^{2-}$ (или вытеснение молекулы воды атомом кислорода оксоаниона) за счет увеличения его дентатности можно трактовать как способ компенсации снижения электронной плотности атомов U(VI), вызванного взаимодействием атомов кислорода ионов уранила с атомами R.

$\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (V) является представителем кристаллохимической группы $\text{A}_2\text{T}^3\text{B}^2\text{M}^1_2$ комплексов уранила и имеет каркасное строение урансодержащей группировки $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. V представляет собой первый изученный пример селенатуранилата, содержащего комплексы $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (далее С1). В кристаллах остальных известных акватриселенатодуранилатов $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (XII) и $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (XIII) с КХФ $\text{A}_2\text{T}^3_3\text{M}^1 = \text{AT}_{4/3}\text{M}_{1/1} \cdot \text{AT}_{5/3}$, обнаружены комплексы $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (далее С2) только с одной молекулой воды, при этом все селенат-ионы являются тридентатно-мостиковыми лигандами. Синтезированный нами селенатсодержащий комплекс С1 по стехиометрическому составу аналогичен известным хроматуранилатным комплексам $[(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (далее С3), обнаруженным в структуре соединений $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XIV), $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XV) и $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XVI) с КХФ $\text{A}_2\text{T}^3_2\text{B}^2\text{M}^1_2 = 2\text{AT}_{3/3}\text{B}_{1/2}\text{M}_{1/1}$. Отметим, что комплексам С1 и С3 отвечает одинаковая краткая, но разные полные КХФ. Этот факт обусловлен разным распределением связей атомов урана с бидентатно- и тридентатно-мостиковыми ионами XO_4^{2-} (X=Se или Cr). В структуре С3 все атомы урана кристаллохимически эквивалентны и поэтому

каждый уран связан с тремя лигандами типа T^3 и одним B^2 . В случае же $C1$ половина атомов урана вообще не связана с лигандами типа B^2 , поэтому остальные атомы урана вынуждены координировать не по одному (как в $C3$), а уже по два лиганда B^2 . Естественно, что одновременно в $C1$ меняется и число связей с тридентатными лигандами – для первой половины атомов урана оно увеличивается, а для другой – уменьшается на 1, т.е. происходит своеобразное «кристаллохимическое диспропорционирование». В результате, несмотря на однотипный состав комплексам $C1$ и $C3$ отвечают разные полные КХФ и они являются топологическими изомерами. Поэтому комплекс $C3$ имеет не каркасное, как $C1$, а слонское строение.

Установлено, что $Na_6[(UO_2)_3O(OH)_3(SeO_4)_2]_2 \cdot 10H_2O$ (VI) является представителем кристаллохимической группы $A_3M^3M^2_3T^3_2$ комплексов уранила и имеет слоистое строение урансодержащих группировок состава $[(UO_2)_3O(OH)_3(SeO_4)_2]^{2-}$. Наличие в структуре VI трехъядерных уранилсодержащих катионов хорошо согласуется с данными, согласно которым именно ионы $[(UO_2)_3O(OH)_3]^+$ являются доминирующим типом гидроксокомплексов уранила в системе $UO_2^{2+} - OH - H_2O$ в области pH 5-6. В связи с этим отметим, что трехъядерные группировки $[(UO_2)_3O(OH)_3]^+$, аналогичные найденным нами в VI, существуют в структуре еще двух известных к настоящему времени соединений уранила - $(H_3O)_3[(UO_2)_3O(OH)_3(SeO_4)_2]$ (XVII) и $[(UO_2)_3O(OH)_3(H_2O)_6]NO_3 \cdot 4H_2O$ (XVIII). Интересно сравнить структуры соединений VI, XVII, XVIII, с $\alpha - UO_2(OH)_2$ (XIX), содержащим слои $[UO_2(OH)_2]$, в которых OH-группы по отношению к U(VI) играют роль лигандов M^3 . Изменение природы лигандов типа M^3 (OH вместо O^{2-}) приводит к существенному увеличению расстояния $U \dots U$ (от 3.80(2) Å в VI, XVII и XVIII до 4.24 Å в XIX). Другими словами, "стягивающий" эффект гидроксо-группы намного меньше, чем оксо-. При этом $V_{пвд}$ атомов урана имеет значение, практически не отличающееся от наблюдаемых в VI, XVII и XVIII (9.2 Å³), тогда как значение $V_{пвд}(OH - M^3) = 15.1 \text{ Å}^3$ заметно больше, чем $V_{пвд}(O - M^3) = 14.4(3) \text{ Å}^3$.

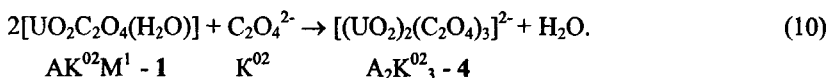
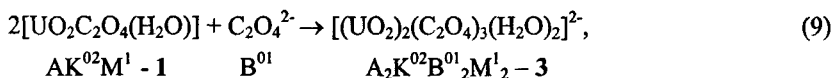
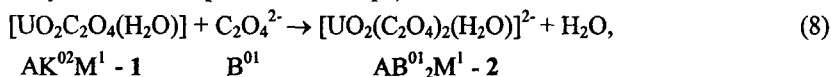
Оксалатуранилаты одновалентных катионов – состав и особенности строения

В ходе работы впервые методом изотермической растворимости при 25°C в полном концентрационном интервале изучена система $Na_2C_2O_4 - UO_2C_2O_4 - H_2O$ (рис. 2б). Установлено, что в данной системе образуется два комплекса: $Na_2UO_2(C_2O_4)_2 \cdot 5H_2O$ (VII) и $Na_2(UO_2)_4(C_2O_4)_5 \cdot 10H_2O$ (VIII). Выяснено, что добавление небольшого количества оксалата уранила в насыщенный раствор оксалата натрия, также как и добавление оксалата натрия в раствор, насыщенный оксалатом уранила, приводит к увеличению растворимости второго компонента. Принимая во внимание тот факт, что в насыщенном водном растворе оксалата уранила присутствуют одноядерные комплексы $[UO_2(C_2O_4)(H_2O)_3]$ с кристаллохимической формулой $AB^0M^1_3$, образование в VII комплексных группировок состава $[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]^{2-}$ можно рассматривать как результат замещения двух молекул воды в координационной сфере иона уранила одной окса-

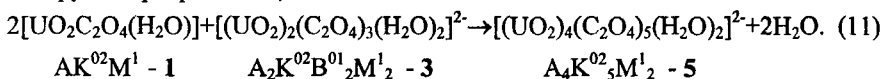
лато-группой, стоящей в ряду замещения лигандов в комплексах уранила значительно левее молекулы воды.

Из всех соединений U(VI), для которых установлено строение, комплексные группировки $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ кроме VII обнаружены в структуре еще трех соединений: $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Ba}_2(\text{CN}_3\text{H}_6)[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Во всех случаях урансодержащая группировка имеет островное моноядерное строение, отвечающее кристаллохимической формуле $\text{AB}^{01}_2\text{M}^1$.

Рассматривая $[\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, принадлежащий к комплексам уранила типа AK^{02}M^1 (рис. 8а), в качестве исходного соединения при синтезе оксалатуранилатов, можно допустить, что в насыщенном водном растворе, содержащем оксалат- и уранил-ионы в мольном отношении $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}:\text{UO}_2^{2+} > 1$, могут происходить реакции комплексообразования как с понижением (схемы 8 и 9), так и с сохранением (10) дентатности оксалат-ионов (в указанных схемах и далее $\text{A} = \text{UO}_2$, за кристаллохимическими формулами комплексов арабскими цифрами указаны их порядковые номера):



Из образующихся одноядерных (комплекс 2, рис. 8б), двухъядерных (3, рис. 8в) или слоистых (4, рис. 8г) оксалатуранилатов, к настоящему времени экспериментально зафиксированы только 2 и 4. Полагая, что исходный оксалат уранила способен взаимодействовать не только с квазиизолированными ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, но и с островными комплексами 1 и 2, содержащими в своей структуре лиганды типа B^{01} , кроме реакций (8-10) можно допустить реализацию целого ряда других превращений, в том числе и



Согласно полученным нами данным, в водном растворе при исходном мольном отношении $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1$ взаимодействие происходит по схеме (8) и образуется комплекс VII. Если же указанное отношение увеличено до 3.5, то образуется комплекс VIII с кристаллохимической формулой 5 (схема 11, рис. 7).

Хотя описанная выше генетическая взаимосвязь цепочечного комплекса 1 со слоистыми 4 и 5 имеет достаточно формальный характер, тем не менее она проявляется в метрике уранилоксалатных группировок в структуре кристаллов. В связи с этим обозначим в цепочечном комплексе 1 (рис. 8а) период повторяемости символом Т, а диэдрический угол между плоскостями соседних окса-

лат-ионов, координированных одним и тем же атомом урана, знаком ϕ . В слоях комплексов 4 (рис. 8г) и 5 (рис. 7) последовательно чередующиеся ионы $C_2O_4^{2-}$ и UO_2^{2+} также образуют бесконечные цепочечные фрагменты, топология которых полностью совпадает с таковой для цепей $[UO_2C_2O_4(H_2O)]$ на рис. 8а, если из их состава исключить молекулы воды. Значения T для указанных фрагментов в комплексах 1, 5 и 4 равны соответственно 11.68, 11.39 и 10.47Å, а $\phi = 12.2, 17.4$ и 44.7° . Наблюдающееся достаточно закономерное уменьшение значения T в ряду комплексов $1 \rightarrow 5 \rightarrow 4$ вызвано увеличением степени гофрировки обсуждаемых цепей, которая определяется величиной ϕ , растущей в том же ряду.

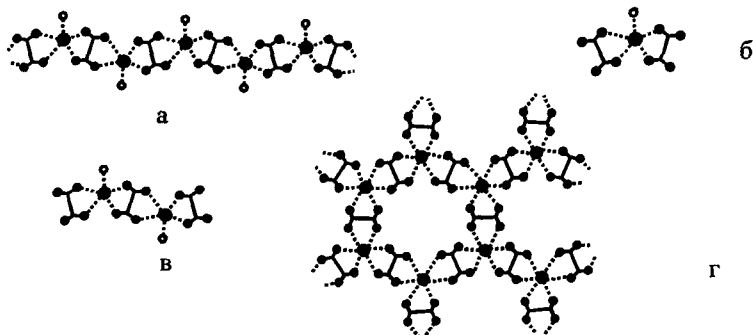


Рис. 8. Схематическое строение некоторых уранилоксалатных комплексов: а) цепи $[UO_2(C_2O_4)(H_2O)]$, б) одноядерные группировки $[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]^{2-}$, в) двухядерные группировки $[(UO_2)_2C_2O_4)_3(H_2O)_2]^{2-}$, г) слои $[(UO_2)_2(C_2O_4)_3]^{2-}$.

Пунктиром изображены координационные связи U-O, а сплошными линиями – связи C-S или C-O в оксалат-ионах.

С учетом полученных в данной работе результатов к настоящему времени структурно охарактеризованы 13 соединений уранила, в которых роль экваториальных лигандов, координированных группами UO_2^{2+} , играют лишь оксалат-ионы и молекулы воды или только оксалат-ионы. В этих оксалатуранилатах отношение $C_2O_4 : UO_2^{2+}$ равно 1, 1.5, 2, 2.5 или 3, и в зависимости от размерности комплексных группировок они могут быть разделены на три группы. Для соединений первой группы – $(N_2H_5)_2[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]$, $Va_2(CN_3H_6)[(UO_2)_2(C_2O_4)_4(NCS)(H_2O)] \cdot 7H_2O$, $Va[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 4H_2O$, $K_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_3] \cdot 10H_2O$, $(N_2H_5)_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5] \cdot 2H_2O$, $(CN_3H_6)_4(NH_4)_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_4[UO_2(C_2O_4)_3]$ и исследованного нами VII – основными структурными единицами кристаллов являются островные одно- или двухядерные комплексные уранилоксалатные группировки, соединенные внешнесферными катионами. Кристаллы веществ второй группы – $[UO_2C_2O_4(H_2O)] \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3]$ и $(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2]$ – имеют цепочечное строение уранилоксалатных комплексов, а структуры представителей третьей группы – $K_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ и изученного нами VIII – характери-

зуются слоистым строением комплексных группировок. Координационными полиэдрами атомов урана во всех этих соединениях являются пентагональные (UO_2O_5) или гексагональные (UO_2O_6) бипирамиды, координационные числа атомов урана соответственно равны семи и восьми.

Таким образом, структура VIII, характеризующаяся редким, встречающимся из оксалатуранилатов щелочных металлов только в натриевом комплексе, отношением $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} : \text{UO}_2^{2+} = 1.25$, является первым изученным примером оксалатуранилатов, в которых сосуществуют атомы U(VI) с разными значениями КЧ (7 и 8). Этот факт дает основание полагать, что общее число реально возможных оксалатсодержащих комплексов уранила, различающихся отношением $\text{UO}_2^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} : \text{H}_2\text{O}$, значительно больше, чем считалось до последнего времени.

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены фазовые равновесия и построены изотермы растворимости при 25°C четырех трехкомпонентных систем: $\text{Li}_2\text{XO}_4 - \text{UO}_2\text{XO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$.
2. Установлены состав, кристаллографические, термографические, ИК и КР-спектроскопические характеристики восьми соединений уранила: $\text{Li}_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_4(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{SeO}_4)_2]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, из которых 7 синтезированы впервые. Для пяти полученных соединений проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов.
3. Показано, что в системах $\text{R}_2\text{SeO}_4 - \text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ наиболее устойчивым типом комплексов являются конгруэнтно растворимые диселенатуранилаты $\text{R}_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, у которых при уменьшении ионного радиуса щелочного металла увеличивается степень гидратации ($n=2$ для Rb и Cs, 4 для Na и K и 5 для Li) и закономерно повышается растворимость соединений.
4. Выяснено, что при уменьшении ионного радиуса щелочного металла в системах $\text{R}_2\text{SeO}_4 - \text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ закономерно снижается устойчивость $\text{R}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые конгруэнтно растворимы при $\text{R} = \text{Cs}$ или Rb, инконгруэнтно растворимы при $\text{R} = \text{K}$ или Na, тогда как в случае лития вместо триселенатоуранилата образуется $\text{Li}_4(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.
5. Установлено, что изученный $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ является первым оксалатуранилатом, в структуре которого одновременно присутствуют атомы урана с пента- и гексагональнобипирамидальной координацией. Этот факт дает основание считать, что общее число возможных оксалатсодержащих комплексов уранила, различающихся отношением $\text{UO}_2^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} : \text{H}_2\text{O}$ и строением возникающих комплексов, значительно больше, чем считалось до последнего времени.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Серезкина Л.Б., Татарина Е.Э., Серезкин В.Н. Рентгенографическое исследование $Cs_2UO_2(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$. // Радиохимия. 1988. Т. 30. № 1. С. 141-142.
2. Серезкина Л.Б., Татарина Е.Э., Серезкин В.Н. Растворимость в системах $Li_2XO_4 - UO_2XO_4 - H_2O$ ($X = S, Se$). // Журн. неорган. химии 1989. Т. 34. № 8. С. 2157-2159.
3. Татарина Е.Э., Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н. Система $Na_2SeO_4 - UO_2SeO_4 - H_2O$ при $25^\circ C$. // Радиохимия. 1990. Т. 32. № 4. С. 1-3.
4. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Баева Е.Э. и др. Кристаллическая структура $Na_2[UO_2(SeO_4)_2] \cdot 4H_2O$. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 12. С. 2017-2021.
5. Баева Е.Э., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е. и др. Кристаллическая структура $Na_2[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 4H_2O$. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 9. С. 1475-1479.
6. Баева Е.Э., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е. и др. Кристаллическая структура $Na_2[(UO_2)_4(C_2O_4)_5(H_2O)_2] \cdot 8H_2O$. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 11. С. 1801-1807.
7. Шишкина О.В., Баева Е.Э., Михайлов Ю.Н. и др. Особенности строения оксалат-, сульфат- и селенатсодержащих комплексов уранила. // Тез. докл. III Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. М.: ИК РАН. 2001. С. 177.
8. Шишкина О.В., Баева Е.Э., Артемьева М.Ю. и др. Особенности строения оксалат-, сульфат- и селенатсодержащих комплексов уранила. // Тез. докл. XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Ростов-на-Дону. Ростовский университет. 2001. С. 510-511.
9. Баева Е.Э., Артемьева М.Ю., Шишкина О.В. и др. Синтез и строение новых оксалатуранилатов. // Тез. докл. Уральской конференции по радиохимии. Екатеринбург. Уральский государственный технический университет. 2001. С. 20-21.
10. Баева Е.Э., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е. и др. Кристаллическая структура оксалатуранилатов натрия. // Тез. докл. III Национальной кристаллохимической конференции. Черноголовка. 2003. С. 175.

Подписано в печать 17 октября 2005 г.

Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 1208

443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, !

Отпечатано УОП СамГУ