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

Boul

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

· Лоахь Бахметьева Л.М.

219566.5

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

<u>Актуальность работы</u>. 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.

<u>Целью работы</u> явилось изучение трехкомпонентных водно-солевых диаграмм растворимости $Li_2XO_4 - UO_2XO_4 - H_2O$ (X = S, Se), Na₂SeO₄ - UO₂SeO₄ - H₂O и Na₂C₂O₄ - UO₂C₂O₄ - H₂O при 25°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°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°С, кристаллоструктурных, термографических, ИК и КР спектроскопических характеристиках для семи впервые синтезированных и одном известнос, но цвоисследованном ранее, со-

БИБЛИОТЕКА C. Terepypr 100 any 3

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 «TOPOS», а также может быть использована в лекционных курсах «Неорганическая химия», «Кристаллохимия» и спецкурсах специализации «Неорганическая химия».

<u>Апробация работы и публикации</u>. 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.

<u>Структура и объем работы.</u> 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 о-лигандами, приведены сведения о строении известных на сегодняшний день селенат- и оксалатсодержащих комплексах 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**).

4

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: Li₂XO₄ - UO₂XO₄ - H₂O (X=S, Se), Na₂SeO₄ -UO₂SeO₄ - H₂O и Na₂C₂O₄ - UO₂C₂O₄ - H₂O. 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: $Li_2XO_4 - UO_2XO_4 - H_2O$ (X = S, Se), Na₂SeO₄ - UO₂SeO₄ - H₂O и Na₂C₂O₄ - UO₂C₂O₄ - H₂O при 25 °C

Полученные данные о взаимной растворимости и составе фаз, образующихся в системе $Li_2SO_4 - UO_2SO_4 - H_2O$, изображены на рис. 1а. Как видно из рис. 1a, система является простой эвтонической. Изотерма растворимости состоит из двух ветвей, ограничивающих поля кристаллизации $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ и $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$. Взаимная растворимость компонентов и состав равновесных фаз в системе $Li_2SeO_4 - UO_2SeO_4 - H_2O$ приведены на рис. 16. Как видно из полученных данных, в системе образуются два конгруэнтно растворимых соединения: $Li_2UO_2(SeO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (I) и $Li_4(UO_2)_3(SeO_4)_5 \cdot 16H_2O$ (II), растворимость которых в воде при 25°C составляет соответственно 65,7 и 67,0 мас.%.

Рентгенографическое исследование Li₂UO₂(SeO₄)₂·5H₂O, кристаллы которого были выделены из насыщенного раствора, содержащего эквимолярные количества исходных реагентов, показало, что I кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа симметрии Р1, параметры элементарной $b=11.587(9), c=8.069(6)Å, \alpha=99.37(2),$ a=8.212(7), $\beta = 120.29(2),$ ячейки: у=86.77(2)°, Z=2; d_{вкл}=3.35, d_{эксл}=3.31 г/см³. Комплекс Li₄(UQ₂)₃(SeO₄)₅·16H₂O оказался изотипен с ранее изученным Mg₂(UO₂)₃(SeO₄)₅·16H₂O, что позволило проиндицировать порошкограмму II в моноклинной сингонии и определить элементарной ячейки: параметры a=19.64(1), b=10.339(6), c=17.96(1)Å, $\beta=91.55(1)^{\circ}$, Z=4, пр. гр. C2/c, $d_{BHY}=3.35$, $d_{3KCH}=3.23$ г/см³.



Рис. 1. Диаграммы растворимости при 25°С систем: a) $Li_2SO_4 - UO_2SO_4 - H_2O$; б) $Li_2SeO_4 - UO_2SeO_4 - H_2O$.

В системе Na₂SeO₄ - UO₂SeO₄ - H₂O, согласно полученным результатам, образуется два комплексных соединения: Na₂UO₂(SeO₄)₂·4H₂O (III) И Na₂(UO₂)₂(SeO₄)₃·10H₂O (IV). Изотерма растворимости (рис. 2a) имеет четыре ветви, ограничивающие поля кристаллизации UO2SeO4·4H2O, III, IV и Na₂SeO₄·10H₂O. Растворимость III в воде при 25°C составляет 48,4 мас.%, а IV растворим инконгрузнтно. 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 ДΟ $Na_2(UO_2)_2(SeO_4)_3 \cdot 8,5H_2O$ (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 Na₆[(UO₂)₃O(OH)₃(SeO₄)₂]₂·10H₂O (VI).

Как видно из рис. 26, изотерма растворимости системы $Na_2C_2O_4 - UO_2C_2O_4 - H_2O$ имеет четыре ветви, ограничивающие поля кристаллизации тригидрата оксалата уранила, оксалата натрия, $Na_2UO_2(C_2O_4)_2$ (VII) и $Na_2(UO_2)_4(C_2O_4)_5$ 10H₂O (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 эквимолярные количества оксалата натрия и оксалата уранила. Монокристаллы VIII были синтезированы взаимодействием оксалатов натрия и уранила при исходном мольном соотношении реагентов 1 : 3.



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

$$Li_{2}UO_{2}(SeO_{4})_{2} \cdot 5H_{2}O \xrightarrow{100 - 130 \ ^{\circ}C} Li_{2}UO_{2}(SeO_{4})_{2} \cdot H_{2}O \xrightarrow{220 - 240 \ ^{\circ}C} Li_{2}UO_{2}(SeO_{4})_{2} \cdot H_{2}O \xrightarrow{220 - 240 \ ^{\circ}C} Li_{2}UO_{2}(SeO_{4})_{2} \xrightarrow{520 - 620, 700 - 740 \ ^{\circ}C} Li_{2}UO_{4} (1) (1) Li_{4}(UO_{2})_{3}(SeO_{4})_{2} \xrightarrow{510 - 950 \ ^{\circ}C} Li_{4}(UO_{2})_{3}(SeO_{4})_{5} \xrightarrow{510 - 950 \ ^{\circ}C} Li_{4}(UO_{2})_{3}(SeO_{4})_{5} \xrightarrow{510 - 950 \ ^{\circ}C} (2) Li_{2}O^{-1,75}UO_{3} + Li_{2}O^{-2,67 - 2,75}UO_{2,95} (2) Li_{4}(UO_{2})_{3}(SeO_{4})_{2} \cdot H_{2}O \xrightarrow{125 - 155 \ ^{\circ}C} (2) Na_{2}UO_{2}(SeO_{4})_{2} \cdot 4H_{2}O \xrightarrow{500 - 540, 620, 700 \ ^{\circ}C} 1/2Na_{2}UO_{2}(SeO_{4})_{2} \cdot H_{2}O \xrightarrow{110 - 120 \ ^{\circ}C} Na_{2}UO_{2}(SeO_{4})_{2} \cdot GH_{2}O \xrightarrow{110 - 120 \ ^{\circ}C} Na_{2}(UO_{2})_{2}(SeO_{4})_{3} \cdot 10H_{2}O \xrightarrow{60 - 100 \ ^{\circ}C} Na_{2}(UO_{2})_{2}(SeO_{4})_{3} \cdot GH_{2}O \xrightarrow{110 - 120 \ ^{\circ}C} Na_{2}(UO_{2})_{2}(SeO_{4})_{3} \cdot 4H_{2}O \xrightarrow{145 - 155 \ ^{\circ}C} Na_{2}(UO_{2})_{2}(SeO_{4})_{3} \cdot 2H_{2}O \xrightarrow{220 - 250 \ ^{\circ}C} Na_{2}(UO_{2})_{2}(SeO_{4})_{3} \cdot 4H_{2}O \xrightarrow{110 - 150 \ ^{\circ}C} Na_{2}U_{2}O_{7} + U_{3}O_{8} + Na_{2}UO_{2}(SeO_{3})_{2} + Z$$

$$Na_{2}(UO_{2})_{2}(SeO_{4})_{3} \xrightarrow{650 - 700 \ ^{\circ}C} Na_{2}U_{2}O_{7} + U_{3}O_{8} + Na_{2}UO_{2}(SeO_{3})_{2} + Z$$

$$Na_{2}UO_{2}(C_{2}O_{4})_{2} \cdot 5H_{2}O \xrightarrow{110 - 150 \ ^{\circ}C} Na_{2}UO_{2}(C_{2}O_{4})_{2} \xrightarrow{320 - 340, \ 620 \ ^{\circ}C} Na_{2}UO_{4}$$

$$(5)$$

В КР спектрах всех синтезированных соединений наблюдаются полосы в области 814-863 см⁻¹, которые соответствуют полносимметричным валентным колебаниям v₁(UO₂²⁺), в ИК спектрах всех комплексов обнаружены полосы поглощения в области 894-947 см⁻¹, отвечающие антисимметричным валентным колебаниям UO₂²⁺. Определение v₃ (UO₂²⁺) дало возможность рассчитать значения межатомных расстояний U=O в уранильной группировке по известному эмпирическому соотношению $R_{U=O} = 1,236+50,02 v_3^{-2/3}$. Значения v₃ (UO₂²⁺), экспериментальные и рассчитанные $R_{U=O}$ для исследованных селенато- и оксалатоуранилатов 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 $R_{U=O}$.

Для соединений I - III и V отсутствует простая корреляция между характером расщепления полос $v_3(\text{SeO}_4^{2^\circ})$ и $v_4(\text{SeO}_4^{2^\circ})$ и типом координации $\text{SeO}_4^{2^\circ}$ группы, что очевидно связано с наличием в их структурах кристаллографически различных групп $\text{SeO}_4^{2^\circ}$. В ИК спектре соединения VI в области полос поглощения $v_3(\text{SeO}_4^{2^\circ})$, отвечающей трижды вырожденному валентному колебанию группы $\text{SeO}_4^{2^\circ}$, 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 $C_2O_4^{2^\circ}$ в комплексе VIII.

Соединение	v ₃ (UO ₂ ²⁺), см ⁻¹	R _{U=O(эксп.)} , Å	R _{U=O(выч}), Å
$Na_2[UO_2(SeO_4)_2] \cdot 4H_2O$ (III)	905*	1.77; 1.77	1.77
$Na_{2}[(UO_{2})_{2}(SeO_{4})_{3}(H_{2}O)_{2}] \cdot 6,5H_{2}O(V)$	929*	1.74; 1.77 1.73; 1.79	1.76
$Na_{6}[(UO_{2})_{3}O(OH)_{3}(SeO_{4})_{2}]_{2} \cdot 10H_{2}O(VI)$	894*	1.78; 1.79 1.80; 1.77	1.77
Na ₂ [UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)]·4H ₂ O (VII)	925	1.78; 1.73 1.82; 1.75	1.76
Na ₂ [(UO ₂) ₄ (C ₂ O ₄) ₅ (H ₂ O) ₂]·8H ₂ O (VIII)	930	1.71; 1.73 1.74; 1.75	1.76

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

* 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[**UO**₂(**SeO**₄)₂]-**4H**₂**O** (**III**). Координационными полиэдрами (**KII**) 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 бидентатномостиковых (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 $[UO_2(SeO_4)_2]^{2-}$ 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]·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 бидентатномостиковых (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 $A_2T^3_2B^2M_2^1$ ($A = UO_2^{2+}$, T^3 =SeO₄²⁻, B^2 =SeO₄²⁻, M^1 =H₂O) комплексов уранила. Как видно из рис. 4, в указанном каркасе существуют пустоты, образующие бесконечные каналы, распространяющиеся вдоль [010].

 $Na_6[(UO_2)_3O(OH)_3(SeO_4)_2]_2$ ·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 *цис*-положении друг к другу располагаются по два атома кислорода двух селенат- ионов (тип координации T³), ион O²⁻ (M³)

N₂	Состав и кристаллохимическая формула комплекса	Простр. группа	а, Å А, град.	b, Å β, град.	с, Å ү, град.	Z	Число не- зависимых отражений	R _f (R _m)	№ рис.
ш	Na ₂ [UO ₂ (SeO ₄) ₂]·4H ₂ O AT ³ B ²	P21/c	8.650(2) 90	11.003(2) 108.08(3)	13.879(3) 90	4	2281	0.0313 (0.0357)	3
v	$Na_{2}[(UO_{2})_{2}(SeO_{4})_{3}(H_{2}O)_{2}]\cdot 6,5H_{2}O$ $A_{2}T^{3}_{2}B^{2}M^{1}_{2}$	P21/c	19.737(8) 90	10.821(4) 103.43(1)	21.358(8) 90	4	9958	0.0379 (0.1065)	4
VI	$Na_{6}[(UO_{2})_{3}O(OH)_{3}(SeO_{4})_{2}]_{2} \cdot 10H_{2}O$ $A_{3}M^{3}M^{2}_{3}T^{3}_{2}$	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	$\frac{Na_{2}[(UO_{2})_{4}(C_{2}O_{4})_{5}(H_{2}O)_{2}]\cdot 8H_{2}O}{A_{4}K^{02}{}_{5}M^{1}{}_{2}}$	PĪ	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

Таблица 2. Кристаллографические параметры и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

синтезированных комплексов уранила



Рис. 4. Фрагмент каркаса $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)_2]^{2^-}$ 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 O²⁻ и OH с двумя соседними ионами уранила, что ведет к образованию тримеров состава [(UO₂)₃O(OH)₃]⁺, которые в свою очередь соединяются тридентатно-мостиковыми селенат-ионами в слои состава [(UO₂)₃O(OH)₃(SeO₄)₂]²⁻, относящиеся к кристаллохимической группе A₃M³M²₃T³₂ (A = UO₂²⁺, M³ = O²⁻, M² = OH, T³ = SeO₄²⁻) (рис. 5), перпендикулярные трансляции с. 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 $[(UO_2)_3O(OH)_3(SeO_4)_2]^{2-}$ структуры VI вдоль [010].

Na₂UO₂(C₂O₄)₂·5H₂O (VII). Согласно полученным данным, КП двух кристаллохимически разных атомов урана в структуре VII являются пентагональные бипирамиды UO₇, 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 B⁰¹), а пятый входит в состав молекулы воды (тип M¹). Структура VII построена из моноядерных урансодержащих комплексов [UO₂(C₂O₄)₂H₂O]²⁻, относящихся к кристаллохимической группе $AB^{01}2M^1$ ($A = UO_2^{2+}$, $B^{02}=C_2O_4^{2-}$, $M^1=H_2O$), которые объединяются атомами Na(1) или Na(2) (за счет связей Na - O с участием атомов кислорода ионов уранила и оксалатогрупп) в слои состава {Na[UO₂(C₂O₄)₂H₂O]·H₂O}⁻ (рис. 6), лежащие в плоскости ху0. 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 ${Na[UO_2(C_2O_4)_2H_2O]} H_2O$ 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.

 $Na_2(UO_2)_4(C_2O_4)_5$ ·10H₂O (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 К⁰²). Атомы урана в структуре VIII кристаллохимически различаются. Так, координационными полиэдрами атомов U(1) являются пентагональные бипирамиды UO₂O₅, на главной оси которых находятся атомы кислорода иона уранила. В экваториальной плоскости каждой группы U(1)O₂ 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 M¹. Координационными полиэдрами атомов U(2) являются гексагональные бипирамиды UO₂O₆, 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 U(1) совместно образуют атомами молекулы воды слои состава $[(UO_2)_4(C_2O_4)_5(H_2O)_2]^{2-}$ принадлежащие к кристаллохимической группе $A_2K_2^{02}M_2^{12} \cdot A_2K_3^{02} \equiv A_4K_2^{02}M_2^{12}$ (A=UO2²⁺, K⁰²=C₂O4²⁻, M¹=H₂O) 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(H₂O)₃}₂[(UO₂)₄(C₂O₄)₅(H₂O)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 Li2SeO4 - UO2SeO4 - H2O и Na2SeO4 - UO2SeO4 - H2O (рис. 16, 2а), что позволило закрыть пробел в изучении лиаграмм селенат шелочного 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 R₂SeO₄ - UO₂SeO₄ - H₂O (R щелочной металл) образуются три типа селенатоуранилатов с отношением SeO₄:UO₂, равным 2, 1.67 и 1.5. Диселенатоуранилаты образуются во всех изученных системах, в то время как комплексы с отношением SeO₄:UO₂ = 1.5 образуются, начиная с $R = Na^+$. Отношение SeO₄:UO₂ = 1.67 реализуется лишь в комплексе, содержащем катион с наименьшим радиусом - Li⁺. Все диселенатоуранилаты щелочных металлов, являются конгрузнтно растворимыми. Увеличение радиуса катиона повышает устойчивость ионного комплексов R₂(UO₂)₂(SeO₄)₃:nH₂O, изменяющих характер растворения от инконгрузнтного $(R = Na^+ и K^+)$ к конгрузнтному $(R = Rb^+ u Cs^+)$. Литий в отличие от остальных щелочных металлов образует не триселенатодиуранилат, а комплекс, изотипный по строению и аналогичный по составу комплексной группировки ([(UO₂)₃(SeO₄)₅]⁴⁻) комплексу магния, с которым литий имеет диагональное сходство. Таким образом, полученные результаты (табл. 3) позволяют заключить, что наиболее устойчивыми комплексами являются диселенатодиуранилаты: их образуют все щелочные металлы. Устойчивость комплексов уранила с отношением SeO₄: UO₂, равным 1.5, зависит от размера внешнесферного катиона. Увеличение размеров внешнесферных катионов сопровождается повышением устойчивости триселенатодиуранилатов (изменение характера растворения от инконгруэнтного к конгруэнтному (табл. 3)).

Катион R ⁺		$R_2UO_2(SeO_4)_2 \cdot nH_2O$		$R_2(UO_2)_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$	
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

Таблица 3. Состав и растворимость селенатоуранилатов щелочных металлов

*Образует конгруэнтно растворимый комплекс состава $Li_4(UO_2)_3(SeO_4)_5$ ·16H₂O с растворимостью 67.0 %.

Особенности строения синтезированных селенатоуранилатов

натрия

В результате проведенного нами РСА определено строение трех селенатоуранилатов: III, V и VI.

Na₂[UO₂(SeO₄)₂]·4H₂O (III). В соответствии с полученными нами экспериментальными данными основными структурными единицами кристаллов III являются слои состава [UO₂(SeO₄)₂]²⁻ (рис. 3), относящиеся к кристаллохимической группе AT³B² комплексов уранила. Кроме исследованного нами диселенатоуранилата натрия, к настоящему времени изучено строение еще одного диселенатоуранилата щелочного металла (Cs₂UO₂(SeO₄)₂·2H₂O), поэтому, на наш взгляд, было целесообразно рассмотреть и другие тетрацидоуранилаты состава R₂UO₂(XO₄)₂·nH₂O, где R - щелочной металл, X - S, Se или Mo. Полученные результаты показывают, что в кристаллах тетрацидоуранилатов могут возникать только два типа структурных группировок: [UO₂(XO₄)₂(H₂O)]²⁻ (моногидраты) и [UO₂(XO₄)₂]²⁻ (безводные), которые принадлежат соответственно к кристаллохимическим группам AB²₂M¹ и AT³B² комплексов уранила. Для изученных к настоящему времени комплексов характерно слоистое строение, при этом во всех случаях КЧ(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 XO₄²⁻ в комплексах [UO₂(XO₄)₂(H₂O)]²⁻ являются бидентатно-мостиковыми лигандами В², тогда как в безводных комплексах [UO₂(XO₄)₂]² только половина групп $XO_4^{2^2}$ относится к лигандам B², а другая выступает в роли тридентатномостиковых лигандов типа T³.

Разное строение Na₂[UO₂(SeO₄)₂]·4H₂O и Cs₂[UO₂(SeO₄)₂(H₂O)]·H₂O дает основание считать, что "выбор" тетрацидоуранилатами R₂UO₂(XO₄)₂ nH₂O (n≥1) одного из двух возможных типов комплексов не зависит от природы анионов XO₄². Поэтому можно допустить, что состав и строение образующихся комплексов - $[UO_2(XO_4)_2(H_2O)]^2$ или $[UO_2(XO_4)_2]^2$ - 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, Rb₂[UO₂(MoO₄)₂]·H₂O (IX) с кристаллохимической (X) $(AB^2 M^1)$ $AT^{3}B^{2}$, $K_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ формулой (KXQ) $Cs_2[UO_2(SeO_4)_2(H_2O)]$ ·H₂O (XI) (AB²₂M¹) полиэдры ВД атомов кислорода групп UO₂²⁺ имеют в среднем 18 граней, причем самая большая из них всегда эквивалентна связи О=U. Среди остальных граней, большинство которых отвечает невалентным взаимодействиям О-О, имеется также от 2 до 4 граней, соответствующих связям O-R. Наличие этих связей позволяет предполагать, что в группировке U=O-R электронодонорная способность атома кислорода по отношению к атому урана будет зависеть и от атомов R, поскольку взаимное размещение атомов R вокруг атома О влияет на все характеристики его полиэдра ВД. В рамках стереоатомной модели перенос электронной плотности (ДП) к атому U(VI) от атома O²⁻ в общем случае пропорционален разности

 $\Delta \Pi = r_{s}(U) \times R_{CII}(O) - R_{CII}(U) \times r_{s}(O), \qquad (6)$

ł

где rs - слейтеровский радиус атома, R_{CД} - радиус сферы, совпадающей по объему с полиэдром ВД соответствующего атома, а парные произведения типа r_s(U)×R_{CЛ}(O) или R_{CЛ}(U)×r_s(O) численно равны объему пересечения указанных сфер двух атомов. Анализ структуры четырех изученных R₂UO₂(XO₄)₂ nH₂O показывает, что несмотря на большую разность между самым коротким и наиболее длинным расстоянием U-O в пентагональных бипирамидах UO₇ (составляет от 0.62 до 0.83Å), значения R_{CЛ} атомов урана отличаются менее, чем на 0.02Å. В то же время, несмотря на примерное постоянство r(U=O), значения R_{CЛ} 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 [UO₂(XO₄)₂(H₂O)]², величина ΔП(U=O) лежит в области 7.0-7.8Å³, тогда как в III и IX, реализующих комплексы $[UO_2(XO_4)_2]^2$, она составляет всего 5.9-6.5Å³. 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 обусловливает, на наш взгляд, вытеснение молекулы воды из координационной сферы атома урана атомом кислорода иона XO42-, 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 $[UO_2(XO_4)_2(H_2O)]^{2-} \rightarrow [UO_2(XO_4)_2]^{2-}$ (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.

Na₂[(UO₂)₂(SeO₄)₃(H₂O)₂]·6,5H₂O (V) является представителем кристаллохимической группы A₂T³₂B²M¹₂ комплексов уранила и имеет каркасное строение урансодержащей группировки [(UO₂)₂(SeO₄)₃(H₂O)₂]². V представляет собой первый изученный пример селенатоуранилата, содержащего комплексы $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)_2]^{2^2}$ (далее C1). В кристаллах остальных известных акватри- $((H_{3}O)_{2}[(UO_{2})_{2}(SeO_{4})_{3}(H_{2}O)] \cdot 5H_{2}O$ селенатодиуранилатов (XII) И $Rb_{2}[(UO_{2})_{2}(SeO_{4})_{3}(H_{2}O)] \cdot 5H_{2}O$ (XIII) c KX Φ A₂T³₃M¹ = AT_{4/3}M_{1/1}·AT_{5/3},) обнаружены комплексы [(UO₂)₂(SeO₄)₃(H₂O)]²⁻ (далее C2) только с одной молекулой воды, при этом все селенат-ионы являются тридентатно-мостиковыми лигандами. Синтезированный нами селенатсодержащий комплекс С1 по стехиометрическому составу аналогичен известным хроматоуранилатным комплексам $[(UO_2)_2(CrO_4)_3(H_2O)_2]^{2-}$ (далее C3), обнаруженным в структуре соединений (NH₄)₂[(UO₂)₂(CrO₄)₃(H₂O)₂]·4H₂O (XIV), K₂[(UO₂)₂(CrO₄)₃(H₂O)₂]·4H₂O (XV) и $Rb_{2}[(UO_{2})_{2}(CrO_{4})_{3}(H_{2}O_{2})_{2}]^{4}H_{2}O$ (XVI) c $KX\Phi$ $A_{2}T^{3}_{2}B^{2}M^{1}_{2} = 2AT_{3/3}B_{1/2}M_{1/1}$. 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 XO₄²⁻ (X=Se или Cr). В структуре СЗ 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 слоистое строение.

Установлено, что Na₆[(UO₂)₃O(OH)₃(SeO₄)₂]₂·10H₂O (VI) является представителем кристаллохимической группы A₃M³M²₃T³₂ комплексов уранила и урансодержащих группировок слоистое строение состава имеет $[(UO_2)_3O(OH)_3(SeO_4)_2]^2$. 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 - H₂O в области рН 5-6. В связи с этим отметим, что трехъядерные группировки [(UO₂)₃O(OH)₃]⁺, аналогичные найденным нами в VI, существуют в структуре еще двух известных к настоящему времени соеди- $(H_3O)_3[(UO_2)_3O(OH)_3(SeO_4)_2]$ нений уранила (XVII) И [(UO₂)₃O(OH)₃(H₂O)₆]NO₃·4H₂O (XVIII). Интересно сравнить структуры соединений VI, XVII, XVIII, с α- UO₂(OH)₂ (XIX), содержащим слои [UO₂(OH)₂], в которых ОН-группы по отношению к U(VI) играют роль лигандов M³. Изменение природы лигандов типа M³ (ОН вместо О²⁻) приводит к существенному увеличению расстояния U...U (от 3.80(2) Å в VI, XVII и XVIII до 4.24 Å в XIX). Другими словами, "стягивающий" эффект гидроксо-группы намного меныше, чем оксо-. При этом V_{пвл} атомов урана имеет значение, практически не отличающееся от наблюдаемых в VI, XVII и XVIII (9.2 Å³), тогда как значение V_{ngg} (OH - M³)=15.1 Å³ заметно больше, чем V_{ngg} (O - M³) = 14.4(3) Å³.

Оксалатоуранилаты одновалентных катионов – состав и особенности строения

В ходе работы впервые методом изотермической растворимости при 25°С в полном концентрационном интервале изучена система $Na_2C_2O_4 - UO_2C_2O_4 - H_2O$ (рис. 26). Установлено, что в данной системе образуется два комплекса: $Na_2UO_2(C_2O_4)_2$ ·5H₂O (VII) и $Na_2(UO_2)_4(C_2O_4)_5$ ·10H₂O (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 $AB^{01}M_3^1$, образование в VII комплексных групнировок 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 $[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]^2$ кроме VII обнаружены в структуре еще трех соединений: $(N_2H_5)_2[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]$, $Ba_2(CN_3H_6)[(UO_2)_2(C_2O_4)_4(NCS)(H_2O)] \cdot 7H_2O$ и $Ba[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 4H_2O$. Во всех случаях урансодержащая группировка имеет островное моноядерное строение, отвечающее кристаллохимической формуле $AB^{01}_2M^1$.

Рассматривая [UO₂C₂O₄(H₂O)]·2H₂O, принадлежащий к комплексам уранила типа $AK^{02}M^1$ (рис. 8а), в качестве исходного соединения при синтезе оксалатоуранилатов, можно допустить, что в насыщенном водном растворе, содержащем оксалат- и уранил-ионы в мольном отношении C₂O₄²⁻:UO₂²⁺ >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 $A = UO_2$, за кристаллохимическими формулами комплексов арабскими цифрами указаны их порядковые номера):

$$[UO_2C_2O_4(H_2O)] + C_2O_4^{2-} \rightarrow [UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]^{2-} + H_2O,$$
(8)

$$AK^{02}M^1 - 1 \qquad B^{01} \qquad AB^{01}M^1 - 2$$

$$2[UO_2C_2O_4(H_2O)] + C_2O_4^{2-} \rightarrow [(UO_2)_2(C_2O_4)_3(H_2O)_2]^{2-},$$
(9)

$$AK^{02}M^1 - 1 \qquad B^{01} \qquad A_2K^{02}B^{01}_2M^1_2 - 3$$

$$2[UO_2C_2O_4(H_2O)] + C_2O_4^{2-} \rightarrow [(UO_2)_2(C_2O_4)_3]^{2-} + H_2O.$$
(10)
$$AK^{02}M^1 - 1 \qquad K^{02} \qquad A_2K^{02}_3 - 4$$

Из образующихся одноядерных (комплекс 2, рис. 86), двухъядерных (3, рис. 8в) или слоистых (4, рис. 8г) оксалатоуранилатов, к настоящему времени экспериментально зафиксированы только 2 и 4. Полагая, что исходный оксалат уранила способен взаимодействовать не только с квазиизолированными ионами $C_2O_4^{2^2}$, 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

$$2[UO_{2}C_{2}O_{4}(H_{2}O)] + [(UO_{2})_{2}(C_{2}O_{4})_{3}(H_{2}O)_{2}]^{2} \rightarrow [(UO_{2})_{4}(C_{2}O_{4})_{5}(H_{2}O)_{2}]^{2} + 2H_{2}O.$$
(11)
AK⁰²M¹ - 1 A₂K⁰²B⁰¹₂M¹₂ - 3 A₄K⁰²₅M¹₂ - 5

Согласно полученным нами данным, в водном растворе при исходном мольном отношении $Na_2C_2O_4$: $UO_2C_2O_4 = 1$ 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 T, 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 [UO₂C₂O₄(H₂O)] на рис. 8а, если из их состава исключить молекулы воды. Значения Т 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 Т 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. Схематичное 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) двухъядерные 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-C 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 UO2²⁺, играют лишь оксалат ионы и молекулы воды или только оксалат-ионы. В этих оксалатоуранилатах 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 $(N_2H_5)_2[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)],$ $Ba_2(CN_3H_6)[(UO_2)_2(C_2O_4)_4(NCS)(H_2O)] \cdot 7H_2O,$ $Ba[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 4H_2O,$ $(N_2H_5)_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5] \cdot 2H_2O_5$ $K_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5] \cdot 10H_2O_1$ $(CN_{3}H_{6})_{4}(NH_{4})_{2}$ [(UO₂)₂(C₂O₄)₅]·2H₂O, (NH₄)₄[UO₂(C₂O₄)₃] и исследованного нами VII - основными структурными единицами кристаллов являются островные одно- или двухъядерные комплексные уранилоксалатные группировки, соединенные внешнесферными катионами. Кристаллы веществ второй гоуппы [UO₂C₂O₄(H₂O)]·2H₂O, (NH₄)₂[(UO₂)₂(C₂O₄)₃] и (NH₄)₂[UO₂(C₂O₄)₂] - имеют цепочечное строение уранилоксалатных комплексов, а структуры представителей третьей группы - K₂[(UO₂)₂(C₂O₄)₃]·4H₂O 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 оксалатоуранилатов щелочных металлов только в натриевом комплексе, отношением $C_2O_4^{2-}$: $UO_2^{2+} = 1.25$, является первым изученным примером оксалатоуранилатов, 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 UO_2^{2+} : $C_2O_4^{2-}$: H_2O , значительно больше, чем считалось до последнего времени.

выводы

- 1. Впервые изучены фазовые равновесия и построены изотермы растворимости при 25°C четырех трехкомпонентных систем: $Li_2XO_4 - UO_2XO_4 - H_2O(X = S, Se)$, Na₂SeO₄ - UO₂SeO₄ - H₂O и Na₂C₂O₄ - UO₂C₂O₄ - H₂O.
- Установлены состав, кристаллографические, термографические, ИК и КРспектроскопические характеристики восьми соединений уранила: Li₂UO₂(SeO₄)₂·5H₂O, Li₄(UO₂)₃(SeO₄)₅·16H₂O, Na₂[UO₂(SeO₄)₂]·4H₂O, Na₂(UO₂)₂(SeO₄)₃·10H₂O, Na₂[(UO₂)₂(SeO₄)₃(H₂O)₂]·6,5H₂O, Na₆[(UO₂)₃O(OH)₃(SeO₄)₂]₂·10H₂O, Na₂[UO₂(C₂O₄)₂(H₂O)]·4H₂O и Na₂[(UO₂)₄(C₂O₄)₅(H₂O)₂]·8H₂O, из которых 7 синтезированы впервые. Для пяти полученных соединений проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов.
- 3. Показано, что в системах R₂SeO₄ UO₂SeO₄ H₂O наиболее устойчивым типом комплексов являются конгруэнтно растворимые диселенатоуранилаты R₂UO₂(SeO₄)₂·nH₂O, 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 R₂SeO₄ UO₂SeO₄ H₂O закономерно снижается устойчивость R₂(UO₂)₂(SeO₄)₃·nH₂O, которые конгруэнтно растворимы при R = Cs или Rb, инконгруэнтно растворимы при R=К или Na, тогда как в случае лития вместо триселенатодиуранилата образуется Li₄(UO₂)₃(SeO₄)₅·16H₂O.
- 5. Установлено, что изученный Na₂[(UO₂)₄(C₂O₄)₅(H₂O)₂]·8H₂O является первым оксалатоуранилатом, 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 UO₂²⁺ : C₂O₄²⁻ : H₂O и строением возникающих комплексов, значительно больше, чем считалось до последнего времени.

19

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

#20871

54

- 1. Сережкина Л.Б., Татаринова Е.Э., Сережкин В.Н. Рентгенографические исследование Cs₂UO₂(SeO₄)₂·2H₂O. // Радиохимия. 1988. Т. 30. № 1. С. 141-142.
- Сережкина Л.Б., Татаринова Е.Э., Сережкин В.Н. Растворимость в системах Li₂XO₄ - UO₂XO₄ - H₂O (X = S, Se). // Журн. неорган. химии 1989. Т. 34. № 8. С. 2157-2159.
- Татаринова Е.Э., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Система Na₂SeO₄ -UO₂SeO₄ - H₂O при 25°C. // Радиохимия. 1990. Т. 32. № 4. С. 1-3.
- 4. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Баева Е.Э. и др. Кристаллическая структура Na₂[UO₂(SeO₄)₂]·4H₂O. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 12. С. 2017-2021.
- 5. Баева Е.Э., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е. и др. Кристаллическая структура Na₂[UO₂(C₂O₄)₂(H₂O)]·4H₂O. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 9. С. 1475-1479.
- 6. Баева Е.Э., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е. и др. Кристаллическая структура Na₂[(UO₂)₄(C₂O₄)₅(H₂O)₂]·8H₂O. // 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. Ш Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. М.: ИК РАН. 2001. С. 177.
- 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.
- Баева Е.Э., Артемьева М.Ю., Шишкина О.В. и др. Синтез и строение новых оксалатоуранилатов. // Тез. докл. Уральской конференции по радиохимии. Екатеринбург. Уральский государственный технический университет. 2001. С. 20-21.
- Баева Е.Э., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е. и др. Кристаллическая структура оксалатоуранилатов 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