

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВОГО КАЛИЕВОГО СЕЛЕНАТА УРАНИЛА

Тюменцева О.С.¹ (circumstance-ol@mail.ru), Гуржий В.В.² (vladgeo17@mail.ru), Кривовичев С.В.² (skrivovi@mail.ru), Тананаев И.Г.¹ (geokhi@mail.ru)

¹ Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва;

² Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW POTASSIUM URANYL SELENATE

Tyumentseva O.S.¹ (circumstance-ol@mail.ru), Gurzhiy V.V.² (vladgeo17@mail.ru), Krivovichev S.V.² (skrivovi@mail.ru), Tananaev I.G.¹ (geokhi@mail.ru)

¹ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow;

² Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University, Chair of Crystallography

Монокристаллы $K_3(H_3O)[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_2](H_2O)_5$ получены методом изотермического испарения при комнатной температуре из 2 мл водного раствора нитрата уранила ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), гидроксида калия (KOH) и селеновой кислоты (H_2SeO_4). Для структурного анализа был отобран кристалл и помещен на дифрактометр Stoe IPDS II, оснащенный плоским детектором типа Image Plate.

Параметры элементарной ячейки определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 24448 рефлексов с 2θ в пределах $3.44-58.48^\circ$. Ячейка имеет моноклинную симметрию, $a = 17.8377(5) \text{ \AA}$, $b = 8.1478(5) \text{ \AA}$, $c = 23.696(1) \text{ \AA}$, $\beta = 131.622(2)^\circ$, $V = 2574.5(2) \text{ \AA}^3$. Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пространственную группу $P2_1/c$. Поправка на поглощение введена с учетом формы кристалла. Структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.0516$ ($wR_2 = 0.1233$) для 4075 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$.

Основу структуры составляют слоистые комплексы состава $[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_2]^{4-}$, состоящие из координационных полиэдров урана и селена, объединенных через мостиковые атомы кислорода. Селенатоуранилатные слои параллельны плоскости (100). В структуре присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атомов урана, каждый из которых образует связи $U^{6+}-O^{2-}$: две короткие ($1.78(2) - 1.81(2) \text{ \AA}$, $1.74(3) - 1.81(2) \text{ \AA}$ для U1 и U2 соответственно), которые формируют уранильный катион $[O^{2-}=U^{6+}=O^{2-}]^{2+}$, и пять более длинных ($2.32(2) - 2.42(2) \text{ \AA}$, $2.30(2) - 2.50(2) \text{ \AA}$ для U1 и U2, соответственно) в экваториальной плоскости, что ведет к формированию пентагональной бипирамиды. Селенатные тетраэдры

SeO₄ (<Se–O> = 1.64, 1.64, 1.64, 1.63 Å для Se1, Se2, Se3 и Se4, соответственно) являются бидентатно-мостиковыми. Образую связи с полиэдрами урана по двум вершинам, селенатные тетраэдры лежат в плоскости неорганического слоя, причем свободные вершины, чередуясь, направлены то вверх, то вниз.

Три кристаллографически независимых атома калия располагаются в межслоевом пространстве и окружены семью атомами кислорода, каждый (2.70(3) – 3.22(2) Å, 2.72(2) – 2.90(2) Å, 2.71(2) – 3.03(2) Å для K1, K2 и K3, соответственно). Наряду с атомами калия в межслоевом пространстве располагаются пять кристаллографически неэквивалентных молекул воды и одна молекула H₃O⁺.

Заряд неорганического слоя [(UO₂)₂(SeO₄)₄(H₂O)₂]⁴⁻ компенсируется атомами калия и молекулами оксония.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН и гранта Президента РФ для молодых докторов наук.