

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(СПбГУ)  
Институт Наук о Земле  
Кафедра кристаллографии

**Задоя Анастасия Игоревна**

**Синтез и кристаллохимические особенности новых соединений  
шестивалентного урана с хромом и теллуром**

Магистерская диссертация  
по направлению 020700 «Геология»

Научный руководитель:  
к.г.-м.н Сийдра О.Й.

« » 2016  
Заведующий кафедрой:  
д.г.м.н. Кривовичев С.В.

« » 2016

Санкт-Петербург  
2016 г.

## Оглавление

|  |    |
|--|----|
| Введение.....  | 3  |
| Глава 1. Проблема захоронения ядерных отходов.....   | 4  |
| Состав отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).....   | 5  |
| Эволюция отработавшего ядерного топлива.....   | 9  |
| Условия захоронения.....   | 10 |
| Миграционная способность радионуклидов.....  | 12 |
| Глава 2. Кристаллохимия кислородных соединений шестивалентного урана и его координация.....  | 13 |
| 2.1 Координация уранил-иона.....   | 13 |
| 2.2 Нетипичные координации урана.....  | 16 |
| 2.3 Структурная иерархия уранильных соединений.....  | 19 |
| 2.4 Высокотемпературные исследования соединений урана.....   | 20 |
| Глава 3. Кристаллохимия уранил-хроматов.....   | 25 |
| 3.2 Структуры соединений уранил-хроматов, содержащие дихроматные комплексы.....  | 29 |
| Глава 4. Кристаллохимия уранил-теллуридов.....   | 36 |
| 4.1 Минералы урана и теллура.....  | 43 |
| Глава 5. Экспериментальная часть.....  | 53 |
| 5.1 Синтез и кристаллические структуры новых соединений<br>$(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ и<br>$(15\text{-crown-5})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{3.5}$ ..... | 54 |
| 5.2 Синтез и кристаллические структура новых соединений $\text{K}_{10}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_4]$ и $ \text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_5 [(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2]$ .....   | 65 |
| 5.3 Синтез, кристаллические структуры и высокотемпературная рентгенография новых соединений $\text{Ca}_2(\text{UO}_3)(\text{TeO}_3)_2$ и $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$ .....   | 74 |
| Заключение.....  | 83 |
| Литература.....  | 85 |

## Введение

В связи с актуальностью темы захоронения токсичных отходов и фундаментальным интересом к кристаллохимии шестивалентного урана передо мной были поставлены следующие цели и задачи:

- 1) Составить литературный обзор по кристаллохимии кислородных соединений  $U^{6+}$ , в особенности, с катионами теллура и хрома. Провести описание известных минералов урана и теллура. Изучить данные по высокотемпературной кристаллохимии минералов и синтетических соединений урана, составить сводную таблицу. Сравнить структуры полученных новых соединений, представленных в экспериментальной части, с уже существующими, провести структурные аналогии. На основании исследованного материала составить подробную схему дальнейших экспериментов и методик синтеза.
- 2) В рамках экспериментальной части работы было запланировано следующее:
  - проведение гидротермального синтеза в системах:
    - $(UO_2)(NO_3)_2 - H_2O - HF - CrO_3 - A$ , где  $A$  = диметиламин, изопропиламин, циклогексиламин;
    - $K_2Cr_2O_7 - CrO_3 - (UO_2)(NO_3)_2 - 6H_2O - H_2O$ ;
    - $(CH_3)_2NH - CrO_3 - (UO_2)(NO_3)_2$ ;
    - $15-crown-5 - CrO_3 - (UO_2)(NO_3)_2 - H_2O_2$ .
  - проведение твердофазного синтеза в системах:
    - $LiCl - CrO_3 - (UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ;
    - $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - H_6TeO_6 - CaO$ ;
    - $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - H_6TeO_6 - KCl$ ;
  - Описание кристаллохимических особенностей структур после проведения монокристалльного рентгеноструктурного анализа, определения параметров элементарной ячейки, расшифровки и уточнения кристаллической структуры в программном комплексе SHELX-97;
  - Проведение дополнительных исследований для уточнения наличия группировок атомов в структуре соединений уранил-хроматов (ИК спектроскопия, электронная микроскопия);
  - Проведение высокотемпературного рентгенографического исследования уранил-теллуридов и изучение термической стабильности, выявление наличия/отсутствия фазовых переходов.

## Глава 1. Проблема захоронения ядерных отходов

Ядерный топливный цикл включает добычу урана (руды), очищение (физическая и химическая экстракция урана из руды), конверсию (в газообразные  $UF_6$ ), обогащение (до 3,5-5 %  $^{235}U$ ), изготовление топлива ( $UO_2$ -гранулы, заключенные в металлические трубы), выработка электроэнергии (путем деления в ядерных реакторах) и захоронение отработанного топлива в глубоких геологических хранилищах (либо его вторичная переработка). Радиоактивные отходы образуются на каждом этапе топливного цикла, но наибольший их объем возникает на стадиях подземной выработки и фабричного обогащения.

Все ядерные топливные циклы существуют за счет устойчивой цепной ядерной реакции урана. Уран состоит из изотопов, два из которых имеют прикладное значение:  $^{235}U$  и  $^{238}U$ . Исходное топливо состоит в основном из урана в виде  $UO_2$  или металлического урана. Топливо менее радиоактивно, чем первоначальная урановая руда, так как все дочерние продукты распада удаляются в ходе химического обогащения до закиси-оксида урана ( $U_3O_8$ ). В свою очередь соединение  $U_3O_8$  преобразуется в газообразный гексафторид таким образом, что он может быть обогащен до  $^{235}U$  методом газовой диффузии или центрифужной сепарации. Оксид урана  $UO_2$  производится путем химического обогащения  $UF_6$ . Для большинства водо-водяных ядерных реакторов (ВВЭР) урановое топливо обогащают до содержания урана от 3 до 5%  $^{235}U$  (низкообогащенное урановое топливо, НОУ). Некоторые исследовательские реакторы используют высокообогащенный уран (ВОУ), содержащий более 20%  $^{235}U$ . В военных целях используется вещество, содержащее более 85%  $^{235}U$ . Его извлекают из демонтированного ядерного оружия, понижают степень обогащения, а затем используют как обычное топливо в ВВЭР (Bruno J., Ewing R C. 2006).

Добыча урана осуществляется тремя основными методами: открытым (карьерным), закрытым (шахтным) и подземным выщелачиванием. Вид процесса экстракции зависит от качества, размера, местоположения и геологии объекта, также принимается во внимание экономическая целесообразность выработки. После извлечения  $U$  из руды отходы производства содержат практически все радионуклиды в ряду распада  $U$ , в частности,  $^{238}U$ . Таким образом, определение геохимических и минералогических характеристик этих радионуклидов является актуальной задачей.

### Состав отработавшего ядерного топлива (ОЯТ)

Ко времени окончания использования топлива в реакторе около 96% ОЯТ оказывается в виде  $UO_2$ . Остаток состоит из продуктов деления, трансурановых элементов и продуктов активации, эти элементы встречаются в виде различных фаз (Konings, et al.,



2015, Kleykamp, 1985): (1) газообразные продукты распада, такие как Xe, I, Kr и Te встречаются в виде мелкодисперсных пузырьков на поверхности зерен; (2) твердые продукты деления, такие как Mo, Tc, Ru, Rh и Pd, образуют несмешивающиеся металлические выделения нанометрового и микрометрового размера; (3) продукты деления могут принимать окисные формы Rb, Cs, Ba и Zr; (4) некоторые элементы, такие как Sr, Zr, Nb и лантаноиды могут образовывать твердые растворы с топливом  $UO_2$ ; (5) трансурановые элементы могут замещать уран в  $UO_2$  (рис. 1).

Распределение элементов носит неоднородный характер из-за ступенчатого распределения градиента температур (от  $1700^\circ C$  в центре гранулы к  $400^\circ C$  на ее краях). Термические колебания при работе реактора могут вызвать укрупнение размеров зерен, а также интенсивную туннелизацию. Летучие элементы, например, Cs, I, Te, могут мигрировать в направлении границ зерен и трещин, а также в полости между топливными таблетками и металлической оболочкой. Степень выгорания гранул также не одинакова. Больше выгорание на краю таблетки приводит к повышению концентрации  $^{239}Pu$ , увеличению пористости и уменьшению размера зерен  $UO_2$  (~ 0,15 до 0,3 нм). Отработавшее ядерное топливо имеет сложный химический состав и неоднородное распределение различных фаз, в зависимости от температурных условий выгорания топлива и его исходного состава. Все эти факторы принимаются во внимание при долгосрочных исследованиях процесса изменения топлива.

При обычном безаварийном окончании топливного цикла ежегодно из водородного энергетического реактора извлекается от 20 до 30 тонн отработавшего топлива. Большинство стран, за исключением Франции, России, Японии и Китая, используют однократный топливный цикл, в котором используемое топливо не подвергается переработке, но вместо этого предназначено для прямого захоронения в геологическом хранилище. Срок, по истечении которого может произойти выброс радионуклидов, составляет от десятков до сотен лет при выдержке в охлажденных бассейнах или бочках для сухого хранения на площадке реактора, и до сотни тысяч лет в геологическом хранилище. Различные временные рамки играют важную роль, потому что с течением времени меняются физические и химические свойства топлива, интенсивность теплового и радиационного поля (Ewing C. 2015).

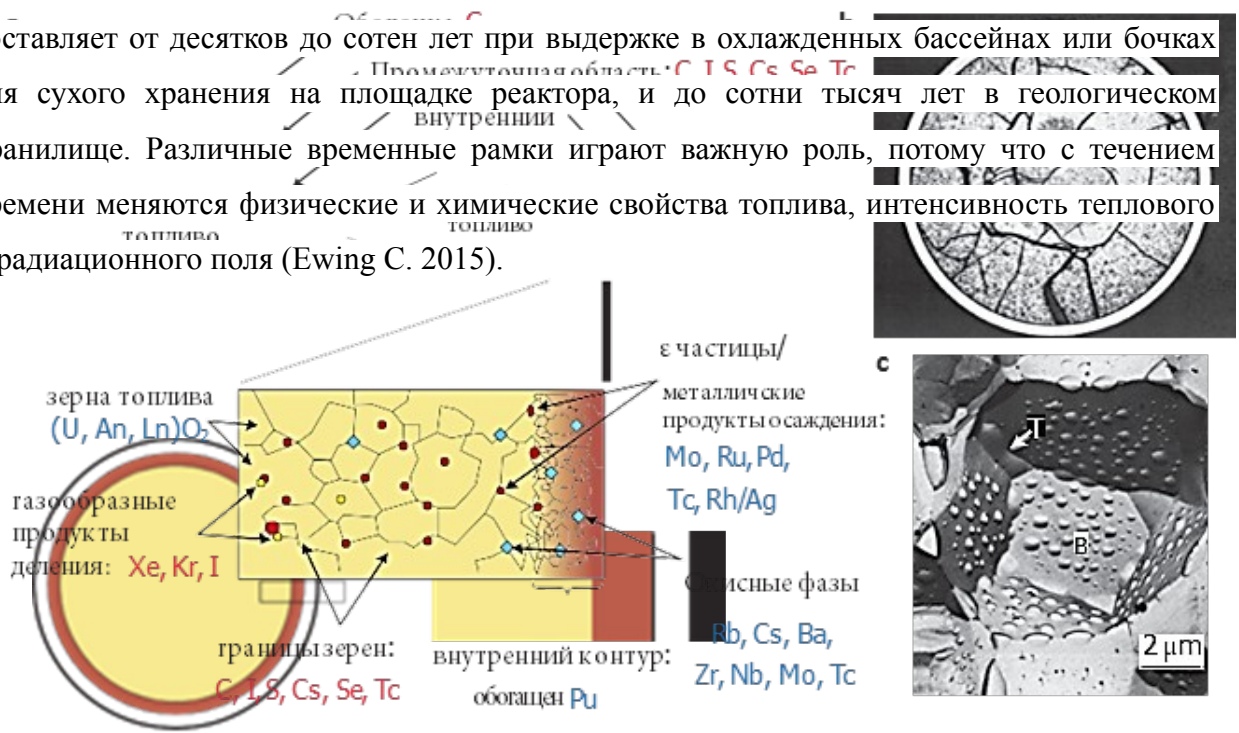


Рис.1

На рисунке 1 показана микроструктура зерна отработавшего топлива и распределение продуктов деления и актинидов после облучения в реакторе. а) Схематичное представление структуры отработавшего топлива. Красным цветом обозначены элементы, которые, при первом контакте с водой, высвобождаются достаточно быстро по сравнению с элементами синего цвета ( $A_n$  = актиноиды и  $L_n$  = лантаноиды в твердом растворе структуры  $UO_2$ ). б) Поперечное сечение топливной таблетки для ядерного реактора диаметром около 1 см. Трещины появляются благодаря неоднородному ступенчатому градиенту температур от центра таблетки к ее краям. Летучие продукты деления элементов скапливаются в трещинах и представляют собой быстро выделяющуюся фракцию. в) Сильно увеличенное изображение отдельного зерна из образца топлива CANDU (канадского тяжеловодного уранового реактора), где продукты распада выделены на поверхности зерна топлива  $UO_2$  в виде капель (Bruno, Ewing 2006, Buck, E. C. et al. 2004).

В ходе разработки месторождений урана во всем мире всего было произведено  $9,38 \times 10^8$  кубических метров отходов. Радиоактивность этих отходов зависит от содержания металла в руде и варьирует от менее чем 1 Бк/г до 100 Бк/г и более. Главными источниками радиационной опасности в урановых хранилищах являются гамма-излучение, вызываемое распадом атомов радия, распространение радиоактивной пыли ветром, а также газ радон и его радиоактивные производные, которые, как известно, вызывают рак легких. Отходы уранового производства также часто сопровождаются повышенными концентрациями высокотоксичных тяжелых металлов, которые являются главными источниками загрязнения земной поверхности и подземных вод. Вследствие высокого содержания сульфидов (несколько десятков масс. %) отходы могут окисляться грунтовыми водами, ускоряя высвобождение радиоактивных и опасных элементов. Обычно содержание U в поровых водах веществ в отходах меняется от менее чем 0,1 мг/л (в восстановительных условиях) до нескольких мг/л (в окислительных условиях). Помимо радионуклидов ряда распада  $^{238}\text{U}$  в отходах содержатся высокие концентрации опасных элементов (таких как As, Pb, V). Выброс U, Th, Ra, Rn и As в окружающую среду напрямую зависит от устойчивости хранилища отходов, включая прочность оболочки, и от химической стабильности минеральных фаз, контролирующей концентрации элементов в растворе. На нескольких стадиях процесса извлечения плутония и урана широко используется нитрат  $\text{NO}_3$  (Siidra O. I et al. 2012, Nash K. L. et al. 2006). Путем изменения концентрации нитрата в первичном растворе можно контролировать процесс деления актиноидов. В ходе изучения процесса экстракции, который выполняется для разных растворенных компонентов отработанного ядерного топлива, было обнаружено, что уранил-нитрат имеет большую способность к экстракции, чем нитраты других металлов (Svantesson I. et al. 1979).

Связанный с нитратом катион металла испытывает воздействие со стороны обессоливающих компонентов. Натриевые, калиевые, рубидиевые, цезиевые щелочные металлы являются наиболее известными компонентами отработавшего ядерного топлива.

Благодаря высокой химической сложности радиоактивные растворы могут содержать различные неорганические кислородсодержащие лиганды, например, сульфаты и молибдаты. В некоторых ситуациях раствор отходов может содержать анионы хрома, которые могут привести к образованию уранил-хроматов. Например,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  используется в качестве эффективного антикоррозионного замедлителя реакции для магниевых сплавов (Muster T. H. et al. 2009, Mahmoud S. S., J., 1995).

Щелочные металлы являются значимыми составляющими отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) (K.L. Nash, et al. 2006, C.W. Forsberg, 2000). В ОЯТ эти металлы представлены в достаточно высоких концентрациях, чтобы образовывать независимые фазы. Сильный окислитель  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  используется в окислительно-восстановительных реакциях для управления состоянием валентности актиноидов (Jones T.E., 2000), а также

как эффективный ингибитор коррозии для магниевых сплавов, используемых в некоторых конфигурациях регулирующих стержней ядерных реакторов (Muster T.H, 2009). Компоненты LiCl и KCl используются в процессе электролитической очистки ОЯТ (Kwon 2009, Phongikaroon S.,2011).

Недавние исследования микроструктуры облученного ядерного топлива из легководяного реактора (ЛВР) проводились с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (Wiss T. et al. 2012). Было обнаружено, что топливо испытывает интенсивное радиационное повреждение от процесса деления (продуктами деления) и альфа-распада, что вызывает появление точечных дефектов, которые могут частично исчезнуть. Точечные дефекты также могут собираться в кластеры и линейные дефекты, что ведет к необратимому повреждению кристаллической решетки. Важной задачей для этой отрасли является сокращение объемов ОЯТ. Этого можно добиться при оптимизации операций перегрузки и повышении степени выгорания топлива. При повышении степени выгорания топлива ЛВР образуется топливо с так называемой структурой высокого выгорания (Rondinella V.V., Wiss T., 2010). Наибольший вклад в безопасность ядерного топлива вносят микроструктурная эволюция при высоком выгорании и реакционная способность топлива при аномальных условиях использования, при изменении температуры и давления. Это касается как топлива  $UO_2$ , так и смешанного уран-плутониевого оксидного топлива.

Высвобождение газообразных и летучих продуктов деления (Xe, Kr, I, Cs, и Te), безусловно, зависит от микроструктуры. Для обоих типов облученного топлива были проведены лабораторные испытания пострадиационного отжига, что выявило усиление реструктуризации и более раннее высвобождение газообразных и летучих продуктов (Xe, Kr, I, Cs и Te) (Hiernaut J.P. et al. 2008). В топливе принимает вид CsI и существует в виде включений в матрице  $UO_2$  или на поверхности гранул. Продукты деления цезия образуются в большом избытке по отношению к йоду (молярное отношение Cs/I составляет примерно 10). Высвобождение изотопов  $^{128}Te$  и  $^{130}Te$  происходит вместе с изотопами йода при температурах 330-1200<sup>0</sup>C. При подробном рассмотрении кристаллов, в состав которых входят летучие продукты деления Te в количестве  $10^{16}$  ионов на см<sup>-2</sup>, было установлено, что эти элементы могут накапливаться в виде твердой фазы в форме маленьких пузырьков на поверхности гранул или частично растворяться в матрице  $UO_2$ . При температурах  $T > 800^0C$  происходит высвобождение  $TeO^+$ . Вполне вероятно, что в низкотемпературном диапазоне температур  $Te^+$  появляется из не окисленной фазы теллура (Cordfunke E.H.P, Konings 1988, 1993). При низком кислородном потенциале в топливе может образовываться  $Cs_2Te$ , который при инконгруэнтном плавлении может выделять газообразный Cs. При высоком кислородном потенциале может происходить окисление до образования  $TeO_2$  или  $Cs_2TeO_3$ .

Исследование поведения изотопов йода, теллура и цезия является важнейшей задачей с точки зрения безопасности при различных аварийных ситуациях (Hiernaut J.P. et al. 2008).

### **Эволюция отработавшего ядерного топлива**

С течением времени радиотоксичность топлива изменяется. В то время как радиоактивность топлива уменьшается, основной вклад в радиотоксичность вносят уже не высокорadioактивные газообразные продукты распада, а более долгоживущие изотопы актиноидов (в первую очередь Pu). Так, после нескольких сотен лет радиотоксичность порождается преимущественно  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Am}$  (Hedin, 1997).

После первичного изъятия из реактора топливо высокорadioактивно ( $10^6$  ГБк Мг $^{-1}$  топлива), что примерно в сто тысяч раз больше, чем у необлученного топлива, загруженного в реактор. При таком значении человек, стоящий в одном метре от ОЯТ, получит летальную дозу облучения менее чем за минуту. Даже после остановки внутриреакторных процессов нагрев будет продолжаться вследствие реакций распада дочерних элементов. Первоначально тепловая мощность радиоактивного распада очень высока (2 милливатта г $^{-1}$ ), хотя составляет всего 10% от нормального значения внутри реактора (Alvarez, R. et al., 2003). Однако за первую сотню лет тепловая мощность быстро снижается до уровня менее 1% от ее исходного значения.

После использования топливо должно быть помещено в надежно экранированное пространство и водный бассейн, который обеспечивает тепловую защиту и охлаждение. Топливо остужается от пяти до десяти лет в зависимости от условий сгорания. Затем может быть перемещено в металлические контейнеры, которые расположены на территории реактора в монолитных бетонных помещениях, называемые сухими контейнерами. Сухое хранение может продолжаться до сотни лет, хотя первоначальные стратегии предполагали прямую транспортировку из бассейна до конечного хранилища. В ходе сухого хранения происходят некоторые физические и химические процессы, включая разрушение под действием собственной радиации и накопление He в результате альфа-распада. Оба процесса ведут к увеличению объема структуры  $\text{UO}_2$  до нескольких процентов, а также к накоплению деформаций в кристаллической структуре (Wiss, T. J. et al., 2014).

Наиболее сложные задачи связаны с захоронением ОЯТ в геологических хранилищах при увеличении сроков утилизации до сотни тысяч лет. После извлечения из реактора общее количество радиоактивности снижается до менее чем 0,001% от исходного значения (Johnson, L. H., Shoesmith, D. W. 1988). Первичная активность обусловлена короткоживущими продуктами распада, такими как  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , период полураспада которых составляет около тридцати лет. Однако присутствуют и долгоживущие продукты распада радионуклидов ( $^{99}\text{Tc}$  (210,000 лет),  $^{79}\text{Se}$  (1,1 млн. лет),  $^{135}\text{Cs}$  (2,3 млн. лет) и  $^{129}\text{I}$  (16

млн. лет). Спустя длительное время наибольший вклад в радиоактивность вносят долгоживущие актиноиды:  $^{238}\text{U}$  (4,5 млрд. лет),  $^{235}\text{U}$  (0,70 млрд. лет),  $^{237}\text{Np}$  (2,1 млн. лет) и  $^{239}\text{Pu}$  (24100 лет).

Содержание различных радионуклидов зависит от их подвижности в пределах участка захоронения. Некоторые элементы, такие как йод, очень подвижны и легко выносятся в окружающую среду, в то время как другие актиноиды сохраняют неподвижность в восстановительных условиях (Grambow, 2008).

### Условия захоронения

Одновременно с изменением свойств отработавшего ядерного топлива меняются и геологические условия в хранилище. При заложении отходов в хранилище происходят существенные изменения свойств вмещающих пород. Строительство тоннелей вызывает образование трещин и разломов, поровые воды приходят в движение в ответ на тепловой импульс, генерируемый при распаде радионуклидов. Таким образом химический состав грунтовых вод может измениться. На воздухе альфа-частица может преодолеть расстояние всего несколько сантиметров, и, следовательно, не обладает большой проникающей способностью. Непосредственный контакт воды с поверхностью топлива может вызвать радиологическое разложение и окисление пород, а в окислительных условиях повышается растворимость актиноидов (Shoesmith, D. W. 2000). После попадания в раствор, актиноиды образуют стабильные комплексы и могут быть вынесены из хранилища.

Существует несколько стратегий по захоронению ОЯТ, и все они предполагают многоступенчатую защиту с использованием различных барьеров, которые имеют различные функции: (1) бентонитовый барьер задерживает воду, достигающую поверхности металлической оболочки отходов; (2) металлическая оболочка служит для предотвращения попадания воды в ОЯТ; и (3) увеличенная загрузка блоков ОЯТ в емкость для упаковки отходов создает тепловой импульс, который оттесняет воду от металлической поверхности упаковки. Конечной целью всех стратегий является предотвращение контакта жидкости (грунтовых вод и солевого раствора) с ОЯТ. На этом этапе растворимость фаз радионуклидов сорбция на поверхностях минералов и разжижение грунтовыми водами определяют концентрацию и подвижность радионуклидов в окружающей среде. Механизмы, скорости растворения и изменения ОЯТ находились в центре подробных исследований, результаты которых обобщены в ряде работ (Grambow, B. et al., 2000, Poinssot, C. et al., 2001, Johnson, L., et al. 2005).

Создание общей модели, характеризующей выброс радиоактивных компонентов ОЯТ из пород, насыщаемых водой (то есть, ниже уровня грунтовых вод), включает оценку многих различных, но взаимосвязанных процессов, которые могут быть отнесены к двум группам: (1) мгновенный выброс, произошедший вследствие дефекта оболочки или заложения и (2) длительное испускание в результате разрушения матрицы  $\text{UO}_2$ .

Мгновенный выброс происходит в случае нарушения защитной оболочки топлива или металлического корпуса. Наиболее быстро высвобождаются газообразные продукты деления, такие как Xe и Kr, и летучие элементы (I, Te, Cs и Cl,) которые мигрируют к границам зерен и в пространство между топливными гранулами и металлом облицовки во время работы реактора. Таким образом, сегрегация газообразных продуктов деления и летучих элементов зависит от многих факторов: условий выгорания топлива в реакторе, градиента температур в топливных гранулах и др. Характер выбросов существенно различается в зависимости от типа топлива и условий выгорания.

Длительное испускание в результате разрушения матрицы  $UO_2$  – это более медленный процесс, который происходит после начального выпуска нестабильных радионуклидов и включает в себя: (1) окисление  $U^{4+}$  до  $U^{6+}$  с образованием структур высших оксидов на поверхности топлива и на границах гранул; (2) объемное растворение  $UO_2$  и вынос радионуклидов (Pu и Np), которые могут замещать уран; (3) растворение сегрегированных оксидов и несмешивающихся металлических сплавов в топливных гранулах и (4) образование вторичных продуктов в восстановительных условиях, например, коффинита ( $USiO_4$ ) или уранильных комплексов ( $UO_2^{2+}$ ) в окислительных условиях.

Важным эффектом является радиолиз - разложение под действием излучения топлива. Гидролитическое разложение воды в такие активные формы как  $H_2O_2$ ,  $H_2$  и  $H_3O^+$  изменяют окислительно-восстановительные условия вблизи поверхности топлива (Shoesmith, D. W. 2000). Роль металлических сплавов в активации водорода состоит в возможности удаления радиолитических окислителей, таким образом реакция может протекать в обратном направлении.

Все эти процессы происходят при изменении температурного или радиационного поля. В свою очередь, химические реакции зависят от состава и скорости течения грунтовых вод. Таким образом, выброс радионуклидов из ОЯТ необходимо рассматривать в совокупности всех процессов, происходящих в непосредственной близости от топлива, продуктов его окисления и окружающих породах.

### **Миграционная способность радионуклидов**

По истечении сотен или тысяч лет утечки ОЯТ, связанные с надежностью разных геологических хранилищ, будут зависеть от конкретных характеристик региональной геологии. В случае, если хранилище расположено выше зоны аэрации (выше уровня грунтовых вод), то возможные климатические флуктуации могут воздействовать на режим и объем инфильтрации воды через окружающую породу. На гидрологию и состав грунтовых вод вблизи хранилища может повлиять оледенение.

Геохимическая подвижность U и Pu, как и некоторых долго живущих продуктов распада ( $^{79}S$  и  $^{99}Tc$  (Chen, F et al. 2000)), в основном зависит от окислительно-

восстановительных условий (Grambow, B. 2014). В обычных приповерхностных условиях уран может существовать в растворе в виде соединений или комплексов в двух степенях окисления  $U^{4+}$  и  $U^{6+}$ . В степени  $6^{+}$  уран более растворим и подвижен, чем в степени  $4^{+}$ . Степень окисления значительно влияет на растворимость, подвижность, биоаккумуляцию и токсичность актиноидов (Maher, K et al. 2013). Для Pu картина более сложная, так как в водных условиях возможны четыре степени окисления. Также в высшей степени окисления у более легких актиноидов возможно образование стабильных карбонатных комплексов, что повышает их концентрацию в растворе. В целом, понижение валентности актиноидов приводит к понижению растворимости и увеличению сорбции поверхностью минералов (Geckeis, H. et al. 2013). Четырехвалентные актиноиды образуют стабильные водные комплексы и плохо растворимые твердые фазы. Хорошо сорбирующиеся актиноиды могут образовать коллоидную суспензию и транспортироваться грунтовыми водами на десятки километров (Novikov, A. P. et al. 2006).

Учитывая сложность взаимосвязанных процессов, описывающих окисление и изменения ОЯТ, можно делать выводы о возможном поведении его компонентов в будущем (Ewing C. 2015).



## Глава 2. Кристаллохимия кислородных соединений шестивалентного урана и его координация

Уран в степени окисления +6 наиболее часто образует две короткие аксиальные связи U-O, образуя уранил-ион  $[UO_2]^{2+}$ , который затем координируется четырьмя, пятью или шестью лигандами в экваториальной плоскости. Однако, в некоторых соединениях обнаружены другие нестандартные координации урана.

### 2.1 Координация уранил-иона

В ионах уранила связи «уран-кислород» имеют строго ковалентный вид и в классической модели истолковываются как двойные, а в квантовой химической модели межатомных соединений – как тройные связи. Структура уранил-иона является близкой к линейной (рис.2), в отличие от других диоксокатионов, таких как  $MoO_2^{2+}$  или  $WO_2^{2+}$ , в которых угол O-A-O  $\approx 102-114^\circ$  (где A = Mo, W). Линейная структура уранил-иона

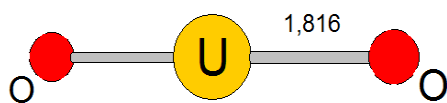


Рисунок. 2 Линейный уранил-ион

является энергетически выгодной и влечет за собой fd-гибридизацию электронных орбиталей урана. Для сравнения, ионы  $MoO_2^{2+}$  и  $WO_2^{2+}$ ,  $A^{2+}$  имеют основное состояние  $(n-1) d^4$  и первое

возбужденное состояние  $(n-1) d^3ns^1$ , что определяет угловую структуру диоксокатионов вследствие ds-гибридизации электронных орбиталей (Peter C. Burns, 2005). Связь  $U^{6+}$ -O в уранил-ионе имеет длину от 1.78 до 1.82 Å.

Внешняя валентность уранил-иона равняется +2, при этом ион всегда координируется многократными лигандами. Эти лиганды обычно располагаются в пределах или около плоскости ориентированной перпендикулярно к уранил-иону, проходя через  $U^{6+}$  катион. Так четыре, пять или шесть лиганд O, OH или  $H_2O$  координируют уранил-ион, с образованием тетрагональной, пентагональной или гексагональной дипирамиды. В каждом случае атомы кислорода, принадлежащие уранил-иону, расположены по двум апикальным вершинам дипирамиды (рис.3). Распределение длин связей внутри пентагональной и гексагональной дипирамид носит бимодальный характер. Среднее значение длин связей U-O в пределах уранил-иона составляет 1,793(35) и 1,783(30) для пентагональной и гексагональной дипирамид, соответственно. Расстояния до экваториальных лиганд существенно длиннее и демонстрируют большой разброс значений: 2.368(100) для пентагональных дипирамид и 2.460(107) Å для гексагональных дипирамид. Для тетрагонально-дипирамидальной координации среднее значение длин связей в пределах уранил-иона и лежащих в экваториальной плоскости составляют: 1.816(50) и 2.264(64) Å, соответственно.

Длина связи в уранил-ионе слабо зависит от числа координирующих лиганд. Длина связи до экваториальных вершин в гексагональной дипирамиде на 0,2 Å длиннее чем в тетрагональной дипирамиде, значение для пентагональной дипирамиды находится между.



## 2.2 Нетипичные координации урана

В некоторых соединениях уран координирован шестью кислородами, формируя октаэдр. Уранаты характеризуются отсутствием ярко выраженного уранил-иона, в, когда атом урана формирует шесть одинаковых по длине связей (рис. 4а). Например, в соединении  $\text{Li}_6\text{UO}_6$  все длины связей составляют 2,086 Å, а в  $\text{K}_2\text{Li}_4(\text{UO}_6) - 2,062\text{Å}$ .

В некоторых соединениях присутствует так называемая «антиуранильная» координация атома  $\text{U}^{6+}$ , при которой образуются 4 короткие связи и 2 длинные, например,  $\text{Na}_4\text{UO}_5$ ,  $\text{Li}_4(\text{UO}_5)$ ,  $\text{Sr}_3(\text{UO}_6)$  (рис. 4б). В других источниках 4 ярко выраженные короткие связи, лежащие в одной плоскости, называют тетраоксидным ядром (Weng, et al., 2012, Wu S. et al., 2009). Структуры актиноидов с тетраоксидным ядром имеют четыре короткие связи  $\text{An}-\text{O}$  и наиболее хорошо известны для соединений  $\text{Np}(\text{VII})$  и  $\text{Pu}(\text{VII})$  (Burns, P et al. 2010, Williams, et al 2001, Bolvin, H. et al. 2001). Для  $\text{An}^{\text{VII}}$  характерно образование четырех коротких и двух длинных связей, как в молекуле  $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ . В подобных соединениях средняя длина четырех наиболее коротких связей U-O составляют 2,00, а двух длинных - 2.22 Å. Координационный полиэдр в этом случае представляет собой тетрагональную дипирамиду.

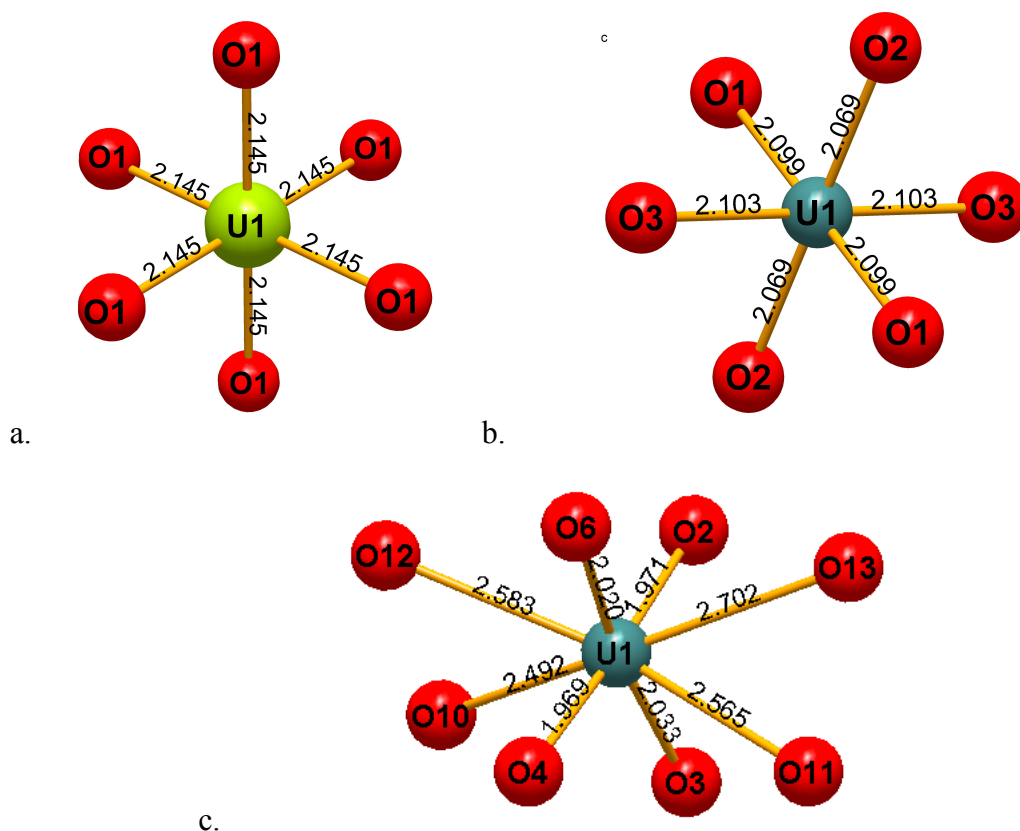


Рисунок 4: а) Координация атома урана U в соединении  $\text{K}(\text{UO}_3)$ , б) координация атома урана в соединении  $\text{Sr}_3(\text{UO}_6)$ , с) в соединении  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2(\text{UO}_4)(\text{OH})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$ .

В соединении  $K[(UO_2)_2(UO_4)(OH)(NO_3)_2](H_2O)$  координационный полиэдр урана образован четырьмя короткими связями U-O с длинами от 1,969 до 2,033 Å и четырьмя длинными - от 2,492 до 2,702 (рис. 4с).

В случае с нестандартной координации урана, наиболее интересной представляется топология слоя  $\beta-U_3O_8$  со смешанной валентностью урана (рис.5). Такая топология состоит из цепочек пентагональных дипирамид, связанных по ребрам. Цепочки объединены в слои при помощи общих вершин между каждой второй дипирамидой соседней цепочки. Тетрагональное пространство между цепочками дипирамид в экваториальной плоскости не может быть замещено пентагональными или гексагональными дипирамидами уранила, из-за геометрических ограничений слоя. В некоторых соединениях эти полости вмещают катион уранила с необычной координацией.

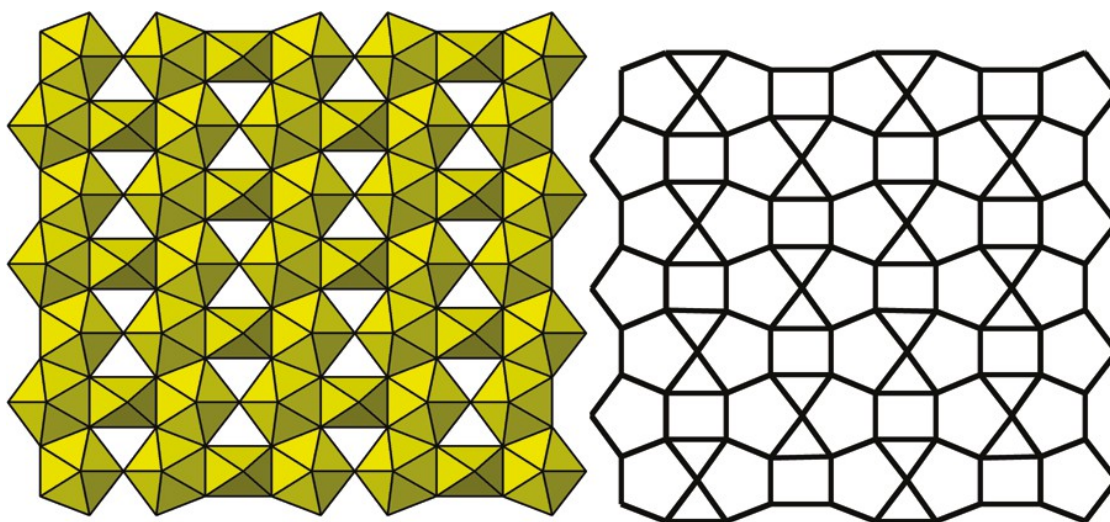


Рисунок 5. Полиэдрическое представление типа слоя  $\beta-U_3O_8$  и соответствующая ему анионная топология (Burns, P.C. et al. 1996).

В соединении  $[U^V(H_2O)_2(U^{VI}O_2)_2O_4(OH)](H_2O)_4$  с подобной топологией слоя пространство между цепочками содержит  $U^{5+}$  в координации четырех атомов кислорода на расстоянии 2.059 Å в экваториальной плоскости и двух атомов кислорода в апикальной на 2.410 и 2.438 Å. Минерал сприггит, содержит топологически идентичный тип слоя, где тетрагональные полости заняты атомом  $U^{6+}$  в сильно искаженной октаэдрической координации, с четырьмя короткими связями длиной от 1.84(4) до 2.07(4) Å и двумя более длинными связями: 2.28(3) и 2.33(3) Å. В соединении  $Cd_2(H_2O)_2[U(OH)(CH_3COO)(UO_2)_5(OH)_2O_8] \cdot 0.5H_2O$  половина тетрагональных позиций содержит атом урана  $U^{6+}$  в виде тетраоксидного ядра с четырьмя короткими связями U-O в экваториальной плоскости длиной от 1.961(7) до 2.000(7) Å и двумя - в апикальной с расстояниями 2.306(8) и 2.340(7) Å. Схожая тетраоксидная координация обнаружена в тетрагональных позициях аналогичного типа слоя в соединениях  $(NH_4)_3(H_2O)_2[(UO_2)_{10}O_{10}(OH)][(UO_4)(H_2O)_2]$  и  $Sr_5(UO_2)_{20}(UO_6)_2O_{16}(OH)_6(H_2O)_6$ . В соединениях  $K[(UO_2)_2(UO_4)(OH)(NO_3)_2] \cdot H_2O$  и  $Ba[(UO_2)_4(UO_4)_2(OH)_2(NO_3)_4] \cdot H_2O$  обнаружены аналогичные слои. Каждый слой содержит

три позиции атома урана, два из которых имеют типичную уранил-ионную координацию, а третий – уранатную. Таким образом, очевидно, что соединения урана со слоями топологии  $\beta$ - $U_3O_8$  являются перспективными областями для изучения необычной координации атома урана.

Новейшие исследования, затрагивающие кристаллохимию ураносодержащих соединений оксидов, обусловлены поиском новых материалов с важными свойствами, а также экологической важностью  $U^{6+}$  соединений в окружающей природной среде, геологических залежах урана и в размещении отработанного ядерного топлива. Открытие новых структур оказало значительное влияние на установление новых кристаллохимических закономерностей  $U^{6+}$ .

### 2.3 Структурная иерархия уранильных соединений

В своей работе Бернс (Burns P.C.2005) составил структурную иерархию уранильных соединений, организовал изобилие комплексов и огромное количество структур в связанную систему. Структурная иерархия помогает составить правильное представление о соединениях благодаря тому, что иерархическая организация, как правило, основана на структурных связях. Структурные иерархии позволяют уловить структурные закономерности среди больших групп соединений, что, в целом, не просто из-за сложности класса соединений. Они могут основываться на понимании химической связи между возникшим минералом и основной минеральной структурой, в особенности, при низкотемпературных геохимических обстановках, как например, в сложных комплексах водосодержащих минералов. Структурная иерархия учитывает все неорганические соединения, которые содержат  $U^{6+}$  в качестве необходимой структурной составляющей.

Структуры разделяются на пять категорий, которые соответствуют отдельным полиэдрам, ограниченным группам полиэдров, цепочкам полиэдров, слоям полиэдров и каркасам полиэдров. В каждом случае структурная единица иллюстрируется и приводится подробная кристаллографическая информация в виде таблиц. В большинстве случаев отнесение структуры в один из пяти классов происходит достаточно просто. В нескольких структурах слои полиэдров объединены вместе путем деления анионов, в результате чего формируется каркас, либо слои объединены ионами уранила, расположенными между слоями, что так же формирует каркас. Такие структуры обычно содержат слои, которые похожи или идентичны слоям, встречающимся в других структурах, так что в основном они будут сгруппированы с такими структурами, несмотря на их пространственную ориентировку.

Для удобства структуры минералов и соединений шестивалентного урана условно разделены на плотные и разреженные, и распределены по способу объединения координационных полиэдров. Для плотных структур характерно объединение координационных полиэдров по ребрам, а разреженным - объединение по вершинам.

Для плотных структур наиболее удобным методом описания является теория анионных топологий, тогда как для разреженных – теория графов.

## 2.4 Высокотемпературные исследования соединений урана

Изучение границ устойчивости соединений урана является крайне важной задачей в связи с проблемой миграции радионуклидов из геологических хранилищ отработавшего ядерного топлива в окружающую среду. В литературе встречено огромное количество примеров исследования поведения соединений урана в разных условиях, в том числе при изменяющейся температуре. К наиболее часто используемым методам исследований относятся: термический анализ с контролируемой скоростью нагрева (CRTA), термогравиметрический анализ (TGA), дифференциальный термогравиметрический анализ (DTG, DTA), дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC), высокотемпературная рентгеновская дифракция (HT X-Ray) и др. Обычно используется комбинация методов.

Изучению термической стабильности подвергались не только синтетические соединения урана, но и большое количество минералов (табл. 1). В таблице приведены некоторые примеры соединений и методы их изучения. Как правило, водосодержащие соединения дегидратируются в несколько этапов. Почти во всех соединениях первый этап дегидратации происходит до 100°C. В соединениях, содержащих группы CO<sub>3</sub>, также происходит их ступенчатое удаление начиная со 180°C. Большинство соединений, разлагаются при температурах 400-600°C. Соединения, структуры которых остаются стабильными до 700-800°C, испытывают фазовые переходы. Однако, соединение Cs<sub>9</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>4</sub>(NbO<sub>5</sub>) (Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>] обладает термической устойчивостью вплоть до 1350 без наблюдаемого фазового перехода (Saad S. et al., 2008).

Следует отметить, что высокотемпературная рентгенография проводилась для соединений уранил-молибдатов (Nazarchuk E. V., et al., 2004; Nazarchuk E. V. et al., 2016), уранил-хроматов (O. I. Siidra et al., 2013), уранил-боратов (A. V. Knyazev, E. N. Bulanov, 2011) и уранил-фосфатов (Stubbs J.E. et al., 2010). Для соединений урана и теллура таких исследований не проводилось.



Таблица 1. Таблица соединений урана, для которых проведены исследования при высоких температурах.

| Формула   | Метод исследования                 | Т Фаз. Перехода, Т ступеней дегидратации   | Т разложения | Ссылка |
|---|------------------------------------|--|--------------|--------|
| Минералы  |                                    |  |              |        |
| Соддит $(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$                         | TGA, ОТА                           | 320-720°C $\uparrow 2\text{H}_2\text{O}$   | 720          | 1, 28  |
| Уранофан<br>$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   | TGA, ОТА                           | 160°C $\uparrow 1\text{H}_2\text{O}$ , 215°C $\uparrow 2\text{H}_2\text{O}$  | 785          | 1, 28  |
| Сабугалит<br>$(\text{HAl})_{0.5}[(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | CRTA<br>TGA, DTG, DTA,             | 48°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$ , 84°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$ , 127°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$ , 270°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$                | 330          | 21     |
| Метаторбернит<br>$\text{Cu}[(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$      | TGA, DTG<br>DTA, CRTA              | 138°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$ , 155°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$ , 291°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$  |              | 22     |
| Чейкаит $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$   | DTA                                |  | 430          | 23     |
| $\beta$ -уранофан   |                                    | 150-180°C $\uparrow 2\text{H}_2\text{O}$ , 190-200°C $\uparrow 1\text{H}_2\text{O}$  | 670          | 28     |
| Склодовскит   |                                    | 218°C $\uparrow 2.5\text{H}_2\text{O}$ , 350°C $\uparrow 2.5\text{H}_2\text{O}$ , 650°C $\uparrow 0.5\text{H}_2\text{O}$   | 650          | 28     |
| Купросклодовскит  |                                    | 140°C $\uparrow 4\text{H}_2\text{O}$ , 160°C $\uparrow 1\text{H}_2\text{O}$ , 220°C $\uparrow 2\text{H}_2\text{O}$   | 640          | 28     |
| Казолит   |                                    | 100-360°C $\uparrow 1\text{H}_2\text{O}$   | 900          | 28     |
| Уранопилит  | TGA                                | $\sim 31^\circ\text{C} \uparrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{metauranopilite}$ , 71-162.4°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$ , 622, 636°C $\uparrow$ сульфаты | 755          | 38     |
| Синтетические соединения  |                                    |  |              |        |
| $\text{LiVUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  | DTA                                | 750°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$  | 920          | 2      |
| $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)(\text{Si}_2\text{O}_6) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$               | Variable-Temperature<br>Powder XRD | 600°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$  | 900          | 5      |
| $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{IO}_3)_4\text{O}_2]$                                      | DSC, TGA                           | 491°C  | 579          | 6      |
| $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_2(\text{IO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})$                   | DSC, TGA                           | 210°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$ , 553°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$  | 575          | 6      |
| $\text{Li}(\text{UO}_2\text{BO}_3)$   | DTA, HT X-Ray                      | 768°C  | 1043         | 7      |
| $\text{Na}(\text{UO}_2\text{BO}_3)$   | DTA, HT X-Ray                      |  | 1209         | 7      |
| $\alpha$ - $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$                                     | HT X-Ray, DTA                      | При охл. до 625°C $\rightarrow \beta$ - $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$   | 750 (700)    | 8, 10  |
| $\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4$  | HT X-Ray                           |  | 700          | 9      |
| $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2\text{Si}_5\text{O}_{13} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$              | DTA, TGA                           | 310°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$ , 540°C $\rightarrow \text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})$   |              | 11     |
| $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$             | DTA, TGA                           | 260°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$ , 500°C $\rightarrow \beta$ - $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})$  |              | 11     |
| $\alpha$ - $\text{CsUO}_2(\text{VO}_3)_3$   | DTA, TGA                           | 454 -511°C   | 600          | 12     |
| $\text{TiHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$   | DTA, TGA                           | 110-130°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$  | 540 -560     | 13     |
| $\text{TiHGeUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  | DTA, TGA                           | 110-130°C $\uparrow 2\text{H}_2\text{O}$ , 330-350°C $\uparrow \text{H}_2\text{O}$   | 590-610      | 13     |
| $\text{LiBUO}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  | DTA                                | 100 $\uparrow 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 200 $\uparrow 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 610 $\uparrow 0.5\text{H}_2\text{O}$   | 850          | 14     |

|   |           |  |                              |         |      |    |
|---|-----------|--|------------------------------|---------|------|----|
| NaBUO <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O   | DTA       | 180°C ↑0.5H <sub>2</sub> O, 320°C ↑0.17H <sub>2</sub> O, 420°C ↑H <sub>2</sub> O, 640°C ↑0.25 H <sub>2</sub> O                     | Фазовый переход при 750°C    | 1100    | 14   |    |
| KBUO <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O  | DTA       | 140°C ↑0.8H <sub>2</sub> O, 720°C ↑0.2H <sub>2</sub> O   |                              | 1100    | 14   |    |
| RbBUO <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O   | DTA       | 150°C ↑0.75H <sub>2</sub> O, 610°C ↑0.25H <sub>2</sub> O   |                              | 1100    | 14   |    |
| CsBUO <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O   | DTA       | 130°C ↑0.5H <sub>2</sub> O, 430°C ↑0.5H <sub>2</sub> O   |                              | 1100    | 14   |    |
| (UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O                           | DTA       | 185°C ↑ H <sub>2</sub> O, 336°C ↑ H <sub>2</sub> O   |                              |         | 15   |    |
| UO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | DTA       |  |                              | 250-380 | 16   |    |
| (NH <sub>3</sub> OH)[UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ]                                       | DTA       | 260°C → UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>   |                              | 420     | 17   |    |
| Cs <sub>8</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (WO <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | DTA       |  |                              | 780     | 18   |    |
| Li <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 1.5H <sub>2</sub> O                           | DTA       | 250°C ↑ H <sub>2</sub> O   |                              | 360     | 19   |    |
| Na <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | DTA       | ↑ CO <sub>2</sub>  |                              | 390     | 19   |    |
| K <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | DTA       | ↑ CO <sub>2</sub>  |                              | 490     | 19   |    |
| K <sub>3</sub> NaUO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | DTA       | ↑ CO <sub>2</sub>  |                              | 460     | 19   |    |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                 | DTA       | ↑ 4NH <sub>3</sub> , ↑ 2H <sub>2</sub> O, ↑ 3CO <sub>2</sub>   |                              | 180     | 19   |    |
| Rb <sub>4</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O             | DTA       | 88°C ↑H <sub>2</sub> O, 360°C ↑(OH)  |                              |         | 20   |    |
| Rb <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O               | TGA , DTA | 100 -160°C ↑H <sub>2</sub> O, 700-800°C →M <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> , M=K, Rb, Cs, Na , Li                                     | 300                          |         | 24   |    |
| Cs <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O               | DTA       |  |                              |         | 24   |    |
| K <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O                | DTA       |  |                              |         | 24   |    |
| Na <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) · 4H <sub>2</sub> O                            | TGA , DTA |  |                              |         | 300  | 25 |
| Li <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O               | TGA , DTA |  |                              |         | 300  | 25 |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O.         | DTG, DTA  | 297°C ↑H <sub>2</sub> O  |                              |         | 26   |    |
| UO <sub>2</sub> (HSeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O  | DTG DTA   | 146-226°C ↑H <sub>2</sub> O,   |                              |         | 26   |    |
| UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)K <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                  | DTG, DTA  |  |                              | 285-345 | 41   |    |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O               | DTG, DTA  | 40°C ↑ H <sub>2</sub> O, 170°C ↑ NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> → NH <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |                              | 270-300 | 27,4 |    |
| K <sub>2</sub> U <sub>6</sub> O <sub>19</sub>   | DTA       | 900°C → K <sub>2</sub> U <sub>4</sub> O <sub>13</sub>  |                              |         | 30   |    |
| K <sub>2</sub> U <sub>4</sub> O <sub>13</sub> · 2.2H <sub>2</sub> O   | DTA       | 102°C ↑0.4H <sub>2</sub> O, 468°C →K <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 887°C →K <sub>2</sub> UO <sub>4</sub>            |                              |         | 30   |    |
| ZnU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> · 6H <sub>2</sub> O.   | DTA       | 70°C ↑2H <sub>2</sub> O, 122°C ↑1H <sub>2</sub> O, 163°C ↑2H <sub>2</sub> O, 163°C ↑2H <sub>2</sub> O                              |                              |         | 31   |    |
| MnU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> · 6H <sub>2</sub> O  | DTA       |  |                              |         | 31   |    |
| ZnU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> · 6H <sub>2</sub> O  | DTA       |  |                              |         | 31   |    |
| CuU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> · 4H <sub>2</sub> O  | DTA       |  |                              |         | 31   |    |
| CoU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> · 6H <sub>2</sub> O  | DTA       |  |                              |         | 31   |    |
| NiU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> · 6H <sub>2</sub> O  | DTA       |  |                              |         | 31   |    |
| MgU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> · 6H <sub>2</sub> O  | DTA       |  |                              |         | 31   |    |
| Ba <sub>2</sub> MgUO <sub>6</sub>   | HT X-Ray  |  | фазовый переход <b>623°C</b> |         | 1000 | 32 |
| Ba <sub>2</sub> CaUO <sub>6</sub>   |           |  |                              | 1000    | 32   |    |

|   |               |   |      |    |
|---|---------------|---|------|----|
| Ba <sub>2</sub> SrUO <sub>6</sub>   |               |   | 1000 | 32 |
| Ba <sub>2</sub> BaUO <sub>6</sub>   |               |   | 1000 | 32 |
| Li <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O  | DTA           | 250°C ↑1.5H <sub>2</sub> O, 360°C ↑1.5CO <sub>3</sub> , 570°C ↑0.5CO <sub>3</sub> , 670°C ↑0.5CO <sub>3</sub> , 720°C ↑0.5CO <sub>3</sub> |      | 33 |
| Na <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | DTA           | 390°C ↑1.5CO <sub>3</sub> , <b>600°C</b> , 750°C ↑1.5CO <sub>3</sub>  |      | 33 |
| K <sub>3</sub> NaUO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | DTA           | 460°C ↑1.5CO <sub>3</sub> , <b>620°C</b> , 800°C ↑1.5CO <sub>3</sub>  |      | 33 |
| K <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | DTA           | 490°C ↑1.5CO <sub>3</sub> , 770°C ↑1.5CO <sub>3</sub>   |      | 33 |
| Rb <sub>3</sub> NaUO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | DTA           | 490°C ↑1CO <sub>3</sub> , 560°C ↑0.5CO <sub>3</sub> , <b>650°C</b> , 870°C ↑1.5CO <sub>3</sub>  |      | 33 |
| Rb <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | DTA           | 720°C ↑1.5CO <sub>3</sub> , 900°C ↑1.5CO <sub>3</sub>   |      | 33 |
| Cs <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | DTA           | 100°C ↑3H <sub>2</sub> O, 250°C ↑1H <sub>2</sub> O, 250°C ↑2H <sub>2</sub> O, 920°C ↑3CO <sub>3</sub>                                     |      | 33 |
| Tl <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | DTA           | 270°C ↑1.5CO <sub>3</sub> , 300°C ↑0.5CO <sub>3</sub> , 660°C ↑1.5CO <sub>3</sub>   |      | 33 |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | DTA           | 180°C ↑3CO <sub>3</sub>   |      | 33 |
| (UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O  | DTA           | 70°C ↑1H <sub>2</sub> O, 168°C ↑1H <sub>2</sub> O, 185°C ↑1H <sub>2</sub> O, 346°C ↑1H <sub>2</sub> O                                     |      | 34 |
| [K <sub>3</sub> Cs <sub>4</sub> F][(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]                 | HT X-Ray      |   | 850  | 35 |
| [NaRb <sub>6</sub> F][(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]                              | TGA, HT X-Ray |   | 750  | 35 |
| Cs <sub>6</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O                 | TGA,          | До 650°C ↑H <sub>2</sub> O, <b>800°C</b> → неизвестная фаза   | 700  | 36 |
| Cs <sub>9</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> O <sub>4</sub> (NbO <sub>5</sub> )(Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> ] | DTA           |   | 1350 | 37 |
| PbUO <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )  | DTA           |   | 710  | 39 |
| UO <sub>2</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)  | DSC, TGA      | 425°C ↑H <sub>2</sub> O → UO <sub>2</sub> (IO <sub>3</sub> )  |      | 40 |

1) Sureda R. et al.; 2) Suleimanov E. V. et al., 2003; 3) Karyakin, N.V et al., 2003; 4) Kim B. H. et al., 2012; 5) Chen C.-S. et al., 2005; 6) Bean A. C. et al., 2001; 7) Knyazev A. V. and Bulanov E. N. 2011; 8) Nazarchuk E. V. et al, 2004; 9) Nazarchuk E. V. et al, 2016; 10). Krivovichev S. V. et al., 2002; 11) Chernorukov N. G. et al., 2007; 12) Chernorukov N. G. et al., 2006; 13) Chernorukov N. G. et al. 2006a; 14) Chernorukov N. G. et al. 2003; 15) Chernorukov N. G. et al. 2011; 16) Charu Arora et al., 2016; 17) Donova I. et al., 2001; 18) Said Yagoubi et al., 2007; 19) Chernorukov N. G. et al., 2003a; 20) Chernorukov N. G. et al., 2015; 21) Frost R. L. et al., 2006; 22) Frost R. L. et al., 2005; 23) Ondruš, P. et al., 2003; 24) Dahale N. D. et al., 2000; 25) Dahale N. D. et al., 1997; 26) Koshenlinna M. et al., 1997; 27) Notz K. J. and Haas P. A., 1989; 28) Urbanec Z., 1985; 29) Vast P. and A. Semmoud, 1985; 30) Nipruk O.V. et al., 2015; 31) Chernorukov N. G. et al., 2013; 32) Knyazev A. V. et al., 2006; 33) Chernorukov N. G. et al., 2008; 34) Chernorukov N. G. et al., 2013; 35) Lee C.-S. et al., 2009; 36) Lin C.-H. et al., 2009; 37) Saad S. et al., 2008; 38) Frost R.L. et al., 2006; 39) S. Obbade et al., 2004; 40) Bean A. C. et al., 2001; 41) Brouca-Cabarrecq C. and Trombe J.-C., 1992.



### Глава 3. Кристаллохимия уранил-хроматов

Исследование соединений шестивалентного урана и хрома является значимой задачей в связи с проблемами состояния окружающей среды, а также представляет интерес с точки зрения фундаментальных кристаллохимических аспектов. Соединениям урана с гексаэдрическими оксоанионами уделяется особое внимание в силу их значимости в качестве минералов, микропористых и наноструктурных материалов с интересными свойствами, а также из-за того, что они образуются при утилизации отработанного ядерного топлива и радиоактивных отходов. Соединение  $\text{CrO}_4^{2-}$  является чрезвычайно мобильным веществом, загрязняющим грунтовые воды, а также может оказывать существенное влияние на транспорт актиноидов в загрязненных почвах. Шестивалентный хром часто присутствует в виде примеси в отработанном ядерном топливе (ОЯТ). Соединение  $\text{K}_2\text{Cr}^{6+}_2\text{O}_7$  использовалось в качестве окислителя при окислительно-восстановительных реакциях для управления валентными зонами плутония и урана, а также как эффективное противокоррозионное средство для магниевых сплавов, которые применяются на атомных станциях.

К группе хрома относятся химические элементы 6-й группы периодической таблицы химических элементов. В группу входят S, Se, Cr, Mo и W. На внешнем энергетическом уровне у атомов хрома и молибдена находится один электрон, у вольфрама - два, поэтому характерным признаком данных элементов является металлический блеск, что и отличает эту побочную подгруппу от главной. Степень окисления в соединениях всех элементов подгруппы хрома равна +6, а также может быть +5, +4, +3 и +2. По мере возрастания порядкового номера элементов возрастает и температура плавления. Элементы подгруппы достаточно устойчивы к внешним факторам.

Хром образует множество химических соединений, в которых он может находиться во всех степенях окисления от 0 до +6. Устойчивыми среди них являются лишь те, в которых хром трех- и шестивалентен. Кристаллохимия хроматов значительно отличается от селенатов и сульфатов, тем, что катион шестивалентного хрома имеет склонность к полимеризации. Помимо этого, отличие хрома от молибдена состоит в меньшем радиусе и устойчивой тетраэдрической координации. Тогда как координация молибдена может быть также октаэдрической. Необыкновенно высокий потенциал окисления шестивалентного хрома ограничивает его координационную химию.

Уранил-хроматы принадлежат большой группе уранильных соединений, которые содержат оксоанионы, образованные шестивалентными элементами. Группа обладает необычным структурным и топологическим многообразием. Многочисленные исследования показали, что с химическими особенностями иона  $\text{T}^{6+}$  (где  $\text{T} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}$ ,

W) связаны особые структурные тенденции. Большинство из структур в этой группе имеют слоистую или цепочечную структуры. Так же замечена тенденция уранил-молибдатов формировать трехмерные каркасы.

Большинство уранил-хроматов, известных на сегодняшний день, содержат  $\text{Cr}^{6+}$  в тетраэдрической координации. Главные закономерности кристаллохимии известных уранил-хроматов схожи с другими уранильными оксоосолями. Соли уранила, содержащие тетраэдрические анионы  $\text{TO}_4$  представляют собой уникальный класс соединений уранила, отличающийся богатым разнообразием структурных комплексов и структурных типов.

Причиной этого является как возможность различной координации атомов урана и шестивалентных элементов, так и обилие топологических возможностей для их объединения в структурные комплексы. Последнее обусловлено повышенной гибкостью связей типа  $\text{U-O}_{\text{br}}-\text{T}$  (рис.6), где  $\text{O}_{\text{br}}$  обозначает мостиковый атом кислорода, принадлежащий одновременно координационному полиэдру атома урана и тетраэдрической группе  $\text{TO}_4$ . Можно ожидать, что сложность кристаллохимической постройки напрямую связана с гибкостью связей  $\text{U-O}_{\text{br}}-\text{T}$ : чем шире пределы возможных вариаций валентного угла  $\text{U-O}_{\text{br}}-\text{T}$ , тем более вероятным является построение комплекса высокой сложности (Кривовичев С.В., Кривовичев В.Г).

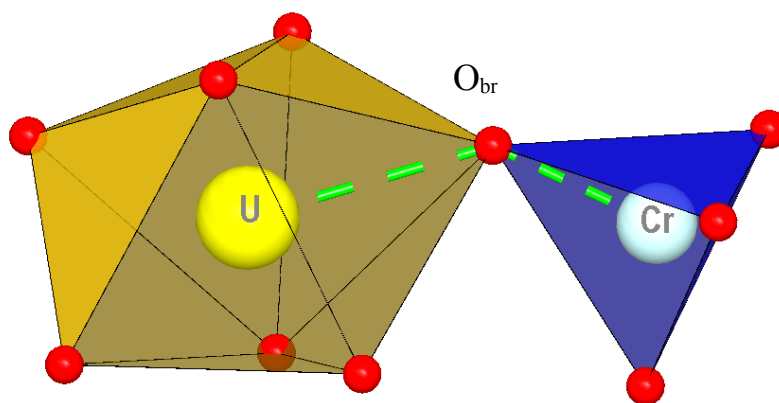


Рисунок 6. Пример объединения полиэдра  $\text{UO}_7$  (желтый) и тетраэдра  $\text{CrO}_4$  (синий) через общую вершину.

В соединениях уранил-хроматов полиэдры уранила и хрома могут иметь монодентатный и бидентатный характер сочленения между собой. Было произведено исследование структурных искажений и геометрических параметров для уранил-ионов, имеющих монодентатную и бидентатную координацию тетраэдрами  $\text{TO}_4$  ( $\text{T} = \text{S}, \text{Cr}, \text{Se}, \text{Mo}$ ) (Krivovichev, S.V., 2013).

В случае с монодентатным способом объединения (рис. 6) анализировались следующие параметры (табл.2): средние длины связей  $\text{T-O}$ ,  $\text{T-O}_{\text{br}}$  и  $\text{T-O}_t$  (где  $\text{O}_{\text{br}}$  – мостиковый атом кислорода между уранилом и тетраэдром  $\text{TO}_4$ ,  $\text{O}_t$  - атомы кислорода

тетраэдра  $\text{TO}_4$ , которые не имеют связи с уранильным полиэдром), а также  $\text{U-O}_{\text{br}}-\text{T}$  валентный угол, который отражает гибкость связи между уранил-ионом и тетраэдром оксоаниона. Как правило, связь  $\text{T-O}_{\text{br}}$  длиннее чем среднее значение  $\text{T-O}$ . В свою очередь  $\text{T-O}_i$  короче, чем средняя длина  $\text{T-O}$ , что показывает на существенное влияние уранил-иона на распределение длин связей в тетраэдре  $\text{TO}_4$ .

Таблица 2. Средние значения длин связей  $\text{T-O}$  и валентных углов  $\text{U-O}_{\text{br}}-\text{T}$  в структурах уранильных соединений с монодентатной координацией уранил-иона тетраэдрическим оксоанионом  $\text{TO}_4$  ( $\text{T}=\text{S}, \text{Cr}, \text{Se}, \text{Mo}$ ) (Krivovichev, S.V., 2013).

| $T$ | $\langle \text{T-O} \rangle (\text{Å})$ | $\langle \text{T-O}_{\text{br}} \rangle (\text{Å})$ | $\langle \text{T-O}_i \rangle (\text{Å})$ | $\langle \text{U-O}_{\text{br}}-\text{T} \rangle (^\circ)$ | $\langle \text{U-O}_{\text{br}}-\text{T} \rangle_{\text{мин-макс}} (^\circ)$ |
|-----|---|---|---|--|--|
| S   | 1.473(1)                                | 1.483(1)  | 1.455(1)                                  | 142.3(6)   | 127.7–175.4  |
| Cr  | 1.647(3)                                | 1.668(3)  | 1.613(3)                                  | 141.1(9)   | 127.7–169.9  |
| Se  | 1.633(1)                                | 1.642(1)  | 1.612(2)                                  | 136.8(3)   | 124.2–154.1  |
| Mo  | 1.762(2)                                | 1.784(2)  | 1.735(2)                                  | 141.6(9)   | 120.3–176.9  |

Изменение значения валентного угла  $\text{U-O}_{\text{br}}-\text{T}$  в случае с уранил-хроматами не велико по сравнению с уранил-молибдатами, которые характеризуются повышенной гибкостью связи и склонны к формированию микропористых каркасов.

Геометрические параметры бидентатной координации уранил-иона тетраэдрическими оксоанионами изучались для соединений уранил-хроматов, содержащих уран в пентагонально-дипирамидальной координации (табл. 3). Помимо уранил-хроматов в сравнении участвовали соединения уранил-фосфатов, -арсенатов, -ванадатов, -силикатов и -сульфатов. Анализ включает расчёт межатомных расстояний  $\text{U}\cdots\text{T}$ , среднего значения  $\text{T-O}$ ,  $\text{T-O}_{\text{br}}$  и длин связей  $\text{T-O}_{\text{br}}$ , и валентных углов  $\text{O}_{\text{br}}-\text{U}-\text{O}_{\text{br}}$  ( $=\xi_1$ ) и  $\text{O}_{\text{br}}-\text{T}-\text{O}_{\text{br}}$  ( $=\xi_2$ ) (рис 7.)

Таблица 3. Геометрические характеристики бидентатной координации уранил-иона тетраэдрическими оксоанионами  $\text{TO}_4$  ( $\text{T}=\text{V}, \text{P}, \text{As}, \text{S}, \text{Cr}, \text{Si}$ ) (Krivovichev, S.V., 2013).

| $T$ | $\langle \text{T-O} \rangle (\text{Å})$ | $\langle \text{T-O}_{\text{br}} \rangle (\text{Å})$ | $\langle \text{U-O}_{\text{br}} \rangle (\text{Å})$ | $\langle \text{U-T} \rangle (\text{Å})$ | $\langle \xi_1 \rangle (^\circ)$ | $\langle \xi_2 \rangle (^\circ)$ |
|-----|---|---|---|---|----------------------------------|----------------------------------|
| V   | 1.710                                   | 1.747   | 2.500   | 3.270                                   | 63.37                            | 97.57                            |
| P   | 1.549                                   | 1.537   | 2.479   | 3.129                                   | 57.98                            | 101.78                           |
| As  | 1.697                                   | 1.679   | 2.504   | 3.258                                   | 60.76                            | 96.62                            |
| S   | 1.495                                   | 1.477   | 2.473   | 3.103                                   | 56.50                            | 102.89                           |
| Cr  | 1.680                                   | 1.643   | 2.489   | 3.206                                   | 62.38                            | 100.09                           |
| Si  | 1.617                                   | 1.620   | 2.464   | 3.206                                   | 60.64                            | 100.59                           |

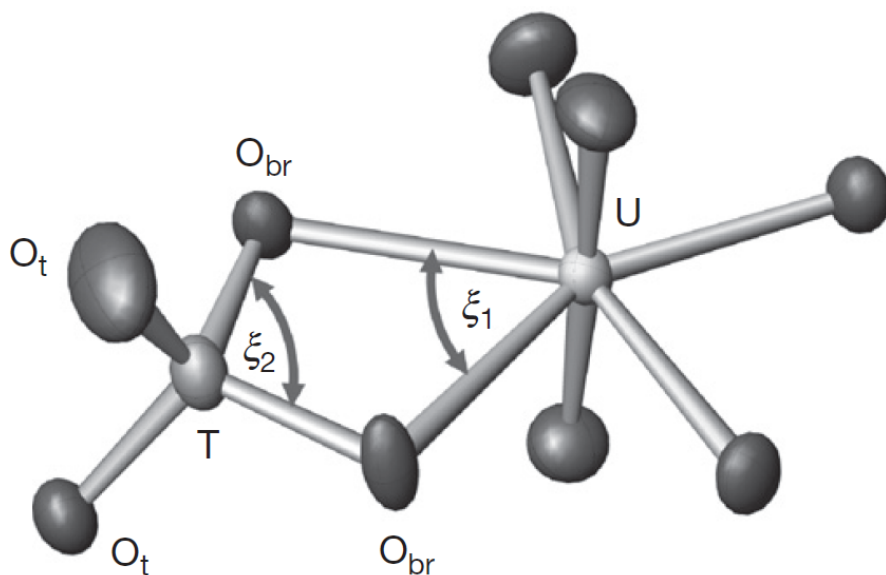


Рисунок 7. Схема бидентатного объединения пентагональной дипирамиды уранила и тетраэдра  $\text{TO}_4$  (Krivovichev, S.V., 2013).

Межатомные расстояния хорошо коррелируют со средним значением  $\text{T-O}_{\text{br}}$ . Однако существуют вариации значения  $\text{U}\cdots\text{T}$  в пределах (2.99–3.34 Å). Чем меньше тетраэдр, тем менее искажена его структура, тем меньше отклонение валентного угла от идеального тетраэдрического значения  $109,5^\circ$ . С увеличением размера тетраэдрического оксоаниона он становится более гибкими и диапазон значений длин связей  $\text{U}\cdots\text{T}$  корректируется в зависимости от валентных углов.



### 3.2 Структуры соединений уранил-хроматов, содержащие дихроматные комплексы

В большинстве известных соединений уранил-хроматов ион хрома не полимеризован. В связи с этим такие соединения как  $A_nCrO_4$  и  $A_nCr_2O_7$ ,  $n = 1-2$  ( $A = Na, K, Rb, Cs, Tl, Ca, Mg$ ) могут быть использованы в качестве начальных реагентов для синтезов хроматных соединений. Однако в своей работе авторы Сийдра и др. (Siidra et al., 2013) используют иной способ создания новых структур с необычными архитектурами и топологиями, применяя в качестве начального реагента соединение  $CrO_3$ . Структуры  $CrO_3$  состоят из соединенных по вершинам тетраэдров, образующих одномерные бесконечные цепочки. Благодаря такой структуре  $CrO_3$  может считаться наиболее подходящим соединением для образования хроматных комплексов различной размерности. Триоксид хрома является льюисовской кислотой и хорошо вступает в реакции с различными льюисовскими основаниями. Если  $CrO_3$  присутствует в избытке, то после добавления к хромовой кислоте ( $H_2CrO_4$ ) некоторого количества воды образуется осадок  $CrO_3$  или дихроматная кислота ( $H_2Cr_2O_7$ ). Трихроматы- $Cr_3O_{10}$  и тетрахроматы- $Cr_4O_{13}$  образуются при пониженном значении pH.

Среди структур хроматных соединений дихроматные комплексы встречены в следующих шести соединениях, которые описаны в работе Siidra et al., 2013.

Структурные единицы в соединении  $Cs_2(UO_2)(Cr_2O_7)(NO_3)_2$  (**1**) и  $(C_6H_{11}N_2)_2(UO_2)(Cr_2O_7)_2(H_2O)$  (**2**) являются уникальными, так как содержат «чистые» уранил-дихроматные комплексы. Соединения  $Rb_2(UO_2)(CrO_4)(Cr_2O_7)$  (**3**),  $(C_2NH_8)_2(UO_2)(CrO_4)(Cr_2O_7)$  (**4**),  $(C_2NH_8)_2(UO_2)(CrO_4)_2(Cr_2O_7)(H_2O)_2$  (**5**), и  $(C_3NH_{10})_2(UO_2)(CrO_4)_2(Cr_2O_7)(H_2O)_2$  (**6**) являются первыми представителями достаточно небольшой группы неорганических соединений, содержащих и изолированные тетраэдры  $CrO_4$ , и группы дихроматов  $Cr_2O_7$ . Последние два соединения обладают композиционно идентичными слоями  $[(UO_2)(CrO_4)_2(Cr_2O_7)]_2$ , но имеющими топологические различия и соответствующими разным геометрическим изомерам. Все эти соединения получены в условиях избыточных концентраций  $CrO_3$ .

Кристаллы соединения  $Cs_2(UO_2)(Cr_2O_7)(NO_3)_2$  сформировались при высокой концентрации ионов хромата и низком значении pH -1,4. Симметрично независимый атом урана образует катион уранила  $[UO_2]^{2+}$ , координированный шестью атомами кислорода в экваториальной плоскости. Два симметрично независимых треугольника  $NO_3$  объединяются по вершинам с гексагональной дипирамидой уранила и формируют структурную единицу  $[UO_2(NO_3)_2O_2]^{4-}$ . В структуре присутствуют две позиции шестивалентного хрома, каждый атом хрома тетраэдрически координируется четырьмя атомами кислорода. В таком тетраэдре длины связей Cr–O изменяются в пределах

1.56–1.68 Å. Тетраэдры Cr(1)O<sub>4</sub> и Cr(2)O<sub>4</sub> объединяются через общий атом кислорода, образуя дихроматную группу [Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>. Две структурные единицы [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> связаны между собой при помощи двух димеров [Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> и формируют комплексы [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> нулевой размерности (0D), как показано на рисунке 8а. Такие комплексы centrosимметричны и ранее не встречались в неорганических соединениях. Отрицательный заряд компенсируется за счет присутствия катионов цезия (рис. 9).

Кристаллы второго соединения (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) формируются при схожих значениях pH —1,5 в присутствии 1-этил-3-метилимидазола. По сравнению с первым соединением образование кристаллов этого соединения требует больше времени, но являются более стабильными. Ион уранила координируется пятью атомами кислорода с образованием пентагональных дипирамид. Длина связи U–O, лежащей в экваториальной плоскости изменяется в пределах от 2.335(3) до 2.475(4) Å, и в среднем составляет 2.38 Å. Пентагональные дипирамиды объединяются по вершинам с группами [Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>, в результате чего образуются цепочки [(UO<sub>2</sub>)(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup> параллельные оси а (рисунок 8b). Объединение цепочек в плоскости **ab** осуществляется за счет водородных связей, проходящих через группы H<sub>2</sub>O, которые связаны с катионами уранила. Пространство между цепочками выполнено протонированными молекулами C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub> (рис. 9).

Предполагается, что шестичленные кольца нулевой размерности из первого соединения существуют при кристаллизации из хроматного раствора в качестве элементарного строительного блока, их уплотнение ведет к появлению одномерных топологий, обнаруженных во втором соединении.

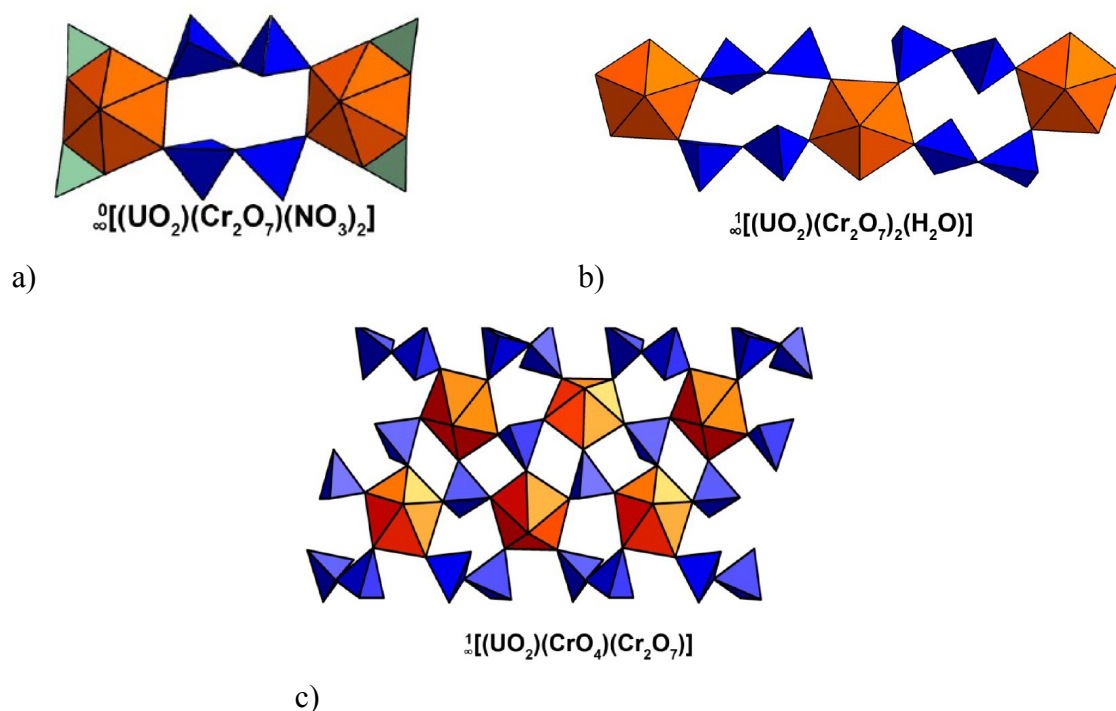


Рисунок 8. Общие проекции цепочек в структурах 1 - а, 2 - б и 3 - с. Обозначения:  $NO_3$  показан зеленым цветом;  $UO_7$ ,  $UO_8$  -оранжевым;  $CrO_4$  – синим (Siidra et al., 2013).

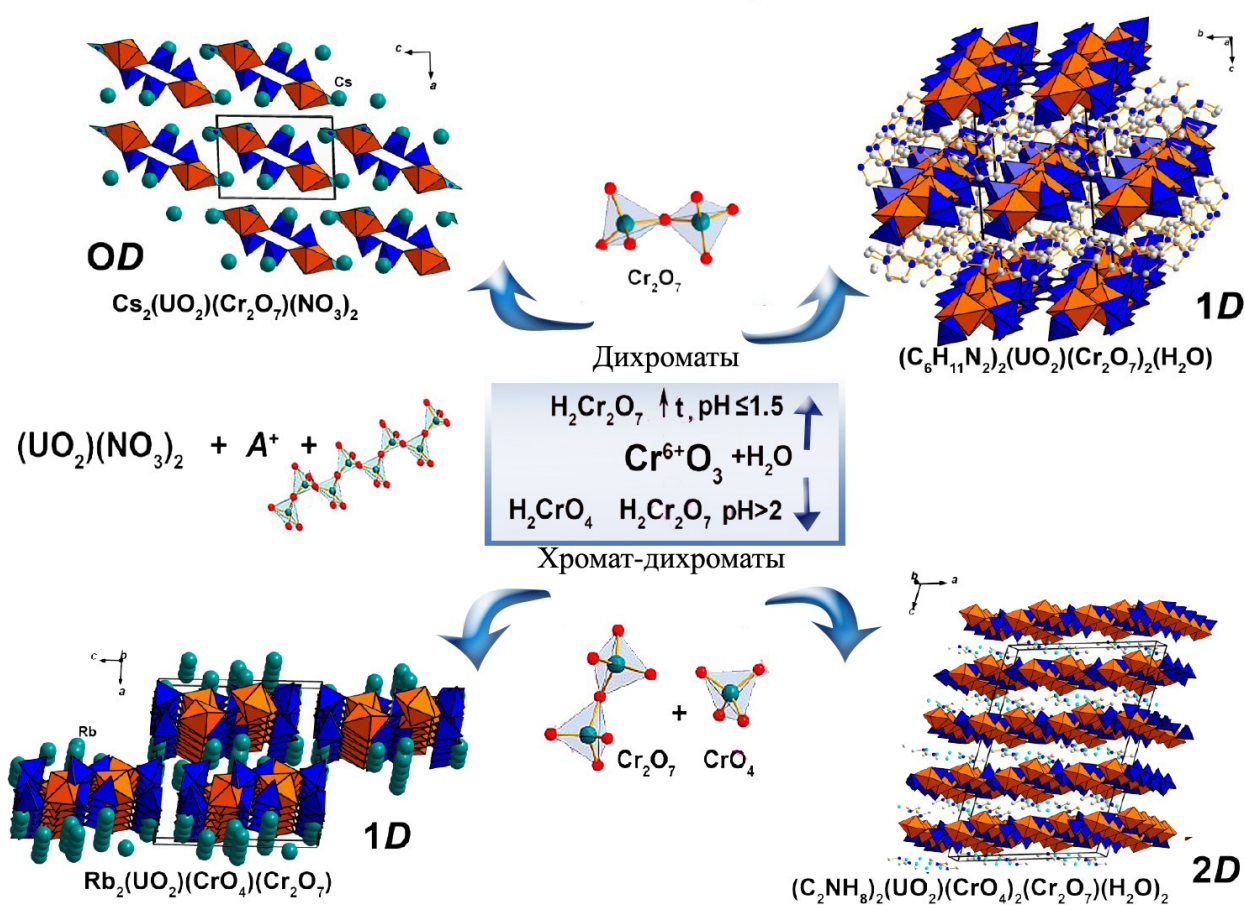


Рисунок 9. Структурное разнообразие (от 0D к 2D) хромат-дихроматных-уранильных систем с разными моновалентными органическими и неорганическими катионами, в зависимости от значения pH в исходном растворе. Эволюция топологий от  $[(UO_2)(Cr_2O_7)(NO_3)_2]^{2-}$  к  $[(UO_2)(Cr_2O_7)_2(H_2O)]^{2-}$  и  $[(UO_2)(CrO_4)_2(Cr_2O_7)]^2$ , затем к  $[(UO_2)(CrO_4)_2(Cr_2O_7)]^{2-}$  (Siidra et al., 2013).

Кристаллы соединений  $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)$ ,  $(\text{C}_2\text{NH}_8)_2(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)$  были получены при значениях pH исходного водного раствора больше 2,2. Такие условия эксперимента делают возможным получение смешанных хромат-дихроматных уранильных соединений. В кристаллических структурах этих соединений каждый симметрично независимый атом урана формирует уранильный катион  $(\text{UO}_2)^{2+}$ , который координируется в экваториальной плоскости пятью атомами кислорода. Каждая экваториальная вершина дипирамиды  $\text{UO}_7$  связана либо с изолированным тетраэдром  $\text{CrO}_4$ , либо с группой  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ . В структуре соединения  $(\text{C}_2\text{NH}_8)_2(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)$  присутствует разобщенность ориентировки Cr(3) и Cr(3A) и Cr(3B) в разных участках слоя. За исключением этой неупорядоченности уранил-хроматные и дихроматные элементарные единицы топологически идентичны в обоих соединениях. В связи с этим детальное описание приведено только для соединения  $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)$ , где атомы хрома заселяют двенадцать позиций в структуре. Атомы Cr(1), Cr(3), Cr(4), и Cr(5) в этих позициях формируют изолированные тетраэдры  $\text{CrO}_4$ , тогда как атомы в позициях Cr(2), Cr(6), Cr(7), Cr(8), Cr(9), Cr(10), Cr(11) и Cr(12) принадлежат дихроматным группам. Каждый изолированный тетраэдр трижды связан и делит три из четырех вершин с пентагональными дипирамидами уранила, таким образом, возникают цепочки  $[\text{UO}_2(\text{CrO}_4)\text{O}_2]^{4-}$ . Димеры хроматов дополняют цепочку как показано на рисунке 8с. В результате одномерная цепочка  $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)]^{2-}$  связывается в трехмерную структуру через атомы рубидия (рис.9).

Так как эти структуры разреженные, для лучшего описания мотивов структуры в своей работе авторы используют метод графов. Каждый белый узел обозначает полиэдр уранила, каждый черный — тетраэдр хрома. Узлы соединены между собой, если соответствующие полиэдры объединены как минимум через одну вершину. В результате черно-белыми графами обозначают топологии связей между полиэдрами в пределах соответствующей структурной единицы. Символы «u» и «d» обозначают направление связи в тетраэдре между атомом хрома и, незадействованном в образовании других связей, атомом кислорода «вверх» и «вниз», соответственно.

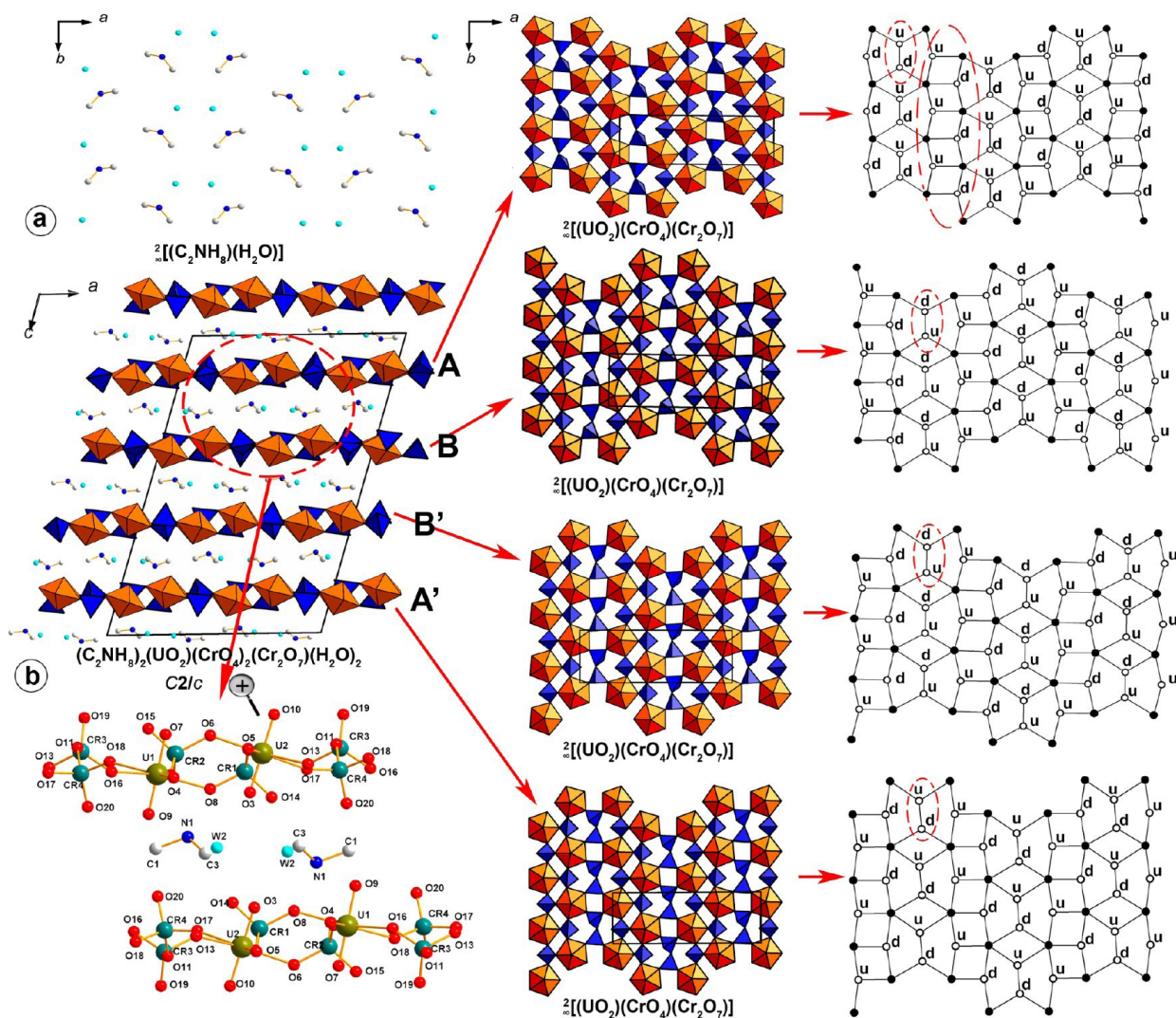


Рисунок 10. Общая проекция центросимметричной кристаллической структуры — b; и структуры органического промежуточного слоя  $[(C_2NH_8)(H_2O)]^+$ . Также на рисунке показаны слои  $[(UO_2)(CrO_4)_2(Cr_2O_7)]^{2-}$  в полиэдрическом и узловом представлении. (Рис. из Siidra et al., 2013).

Образование кристаллов  $(C_2NH_8)_2(UO_2)(CrO_4)_2(Cr_2O_7)(H_2O)_2$ , и  $(C_3NH_{10})_2(UO_2)(CrO_4)_2(Cr_2O_7)(H_2O)_2$  происходило при значении  $pH=2.4$ . Третье соединение  $(C_2NH_8)_2(UO_2)(CrO_4)_2(Cr_2O_7)(H_2O)_2$  кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе  $C2/c$ , в то время как четвертое является нецентросимметричным (пространственная группа  $Cc$ ). Формирование нецентросимметричного соединения стало неожиданностью, так как большинство всех известных структур, за исключением боратов, являются центросимметричными.

Анализ черно-белых графов структурных единиц соединений **3,4,5,6** устанавливает структурную взаимосвязь между соединениями **3,4** и **5,6**. Цепочки  $[(UO_2)(CrO_4)_2(Cr_2O_7)]^{2-}$ , обнаруженные в соединениях **3** и **4**, объединяются через общие дихроматные группы и формируют слои  $[(UO_2)(CrO_4)_2(Cr_2O_7)]^{2-}$  соединений **5** и **6**. Протонированные молекулы диметиламина, изопропиламина и воды расположены в межслоевом пространстве, обеспечивают связывание соседних слоев через систему водородных связей. Кратчайшее



расстояние слой-промежуточный слой между атомами N(1)···O(1), N(2)···O(5) составляет 2.95(1), 3.02(1) Å. Топологический анализ уранил-хромат-дихроматных единиц структур **5** и **6** позволяет изучить происхождение хиральности в соединении **6** и выявить топологические сходства и различия между слоями  $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)]^{2-}$  в обеих структурах. В структуре **5** внутри слоя наблюдается чередование направления ориентировки изолированных тетраэдров вверх и вниз. Как правило, слои расположены таким образом, что водородные связи формируют между неорганическим  $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)]^{2-}$  и органическим  $[(\text{C}_2\text{NH}_8)(\text{H}_2\text{O})]^+$  слоем плотнейшую упаковку. Пары слоев, обозначенные как А, А' и В, В', имеют аналогичные графы и сходную ориентировку тетраэдров хрома (рис 10). Слои А и В также как А' и В' перевернуты относительно друг друга. Таким образом, в структуре **5** присутствует ...АВВ'А'... плотнейшая упаковка топологически идентичных слоев  $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)]^{2-}$ .

В структуре **6** присутствует более сложная ориентировка изолированных тетраэдров и последовательность расположения слоев  $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)]^{2-}$  (рис. 10). Кристаллическая структура соединения **6** по сравнению с **5** построена на упаковке слоев идентичного состава, но с их различным взаимным расположением. Все изолированные тридентные хроматные тетраэдры в слое А «опущены» вниз, а в слое В – вверх, это означает, что слои обладают хиральностью. Ориентировка хроматных димеров идентична и в слое А, и в В. На рисунке 11 приведена схема расположения молекул изопропиламина между хромат-дихроматными слоями. Вследствие наличия алифатических компонентов молекул изопропиламина в слое D упаковка может быть разделена на гидрофобную и гидрофильную зоны. Не задействованные в образовании связей вершины изолированных хроматных тетраэдров обращены к группировкам молекул изопропиламина и воды.

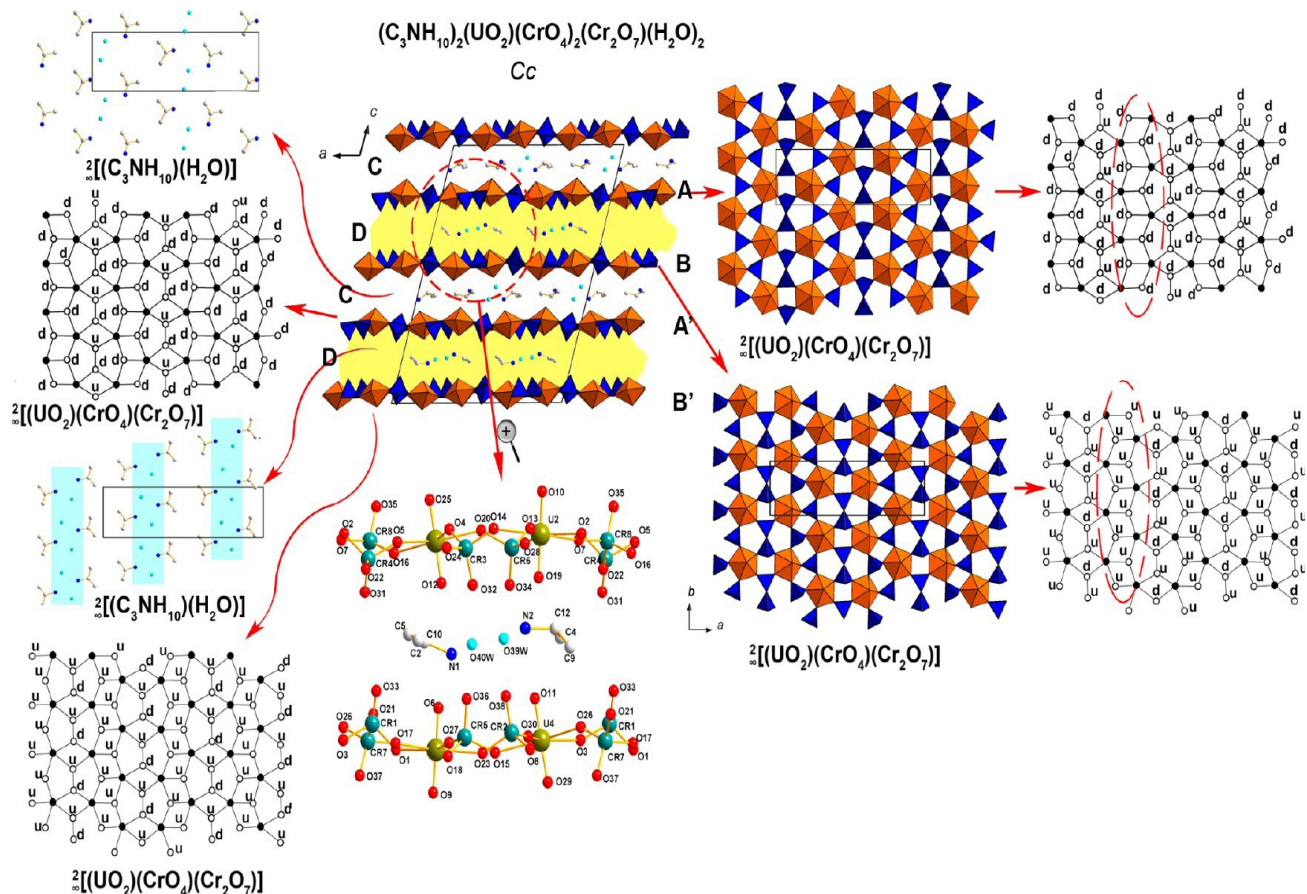


Рисунок 11. Общая проекция нецентросимметричной Cc структуры 6. Символами «u» и «d» на графах показана ориентировка свободных вершин полиэдров вверх и вниз соответственно. (Siidra et al., 2013)

Следует отметить, что геометрическая конфигурация аниона  $[Cr_2O_7]^{2-}$  во всех перечисленных соединениях этой группы различается, и связана с вариацией угла Cr–O–Cr, принимающего значения от  $121,9^\circ$  (в соединении 1) до  $145,5^\circ$  (в соединении 3).

## Глава 4. Кристаллохимия уранил-теллуритов

Уранил-теллуриты относятся к группе соединений урана с оксоанионами, содержащими стереохимически активную неподеленную пару электронов. К таким оксоанионам относятся Sb(III), Bi(III), Se(IV), Te(IV), Br(V) и I(V). Соединения урана с этими элементами хорошо распространены в природе, так существует множество минералов урана и селена, четыре - урана и теллура и как минимум один – урана и висмута. В структурах минералов и синтетических фаз этих соединений важную роль играет стереохимически активная пара электронов. На рисунке 12 изображены структуры оксоанионов, обнаруженные во множестве фаз актиноидов: группы  $EO_3$  и  $EO_4$ . Наличие стереохимически активной электронной пары оказывает существенное влияние на геометрию координационных полиэдров анионов, формируя тригональные пирамиды и тетрагональные пирамиды. Наличие неподеленной электронной пары можно установить по оказываемому воздействию на геометрию анионного полиэдра.

а.

б.

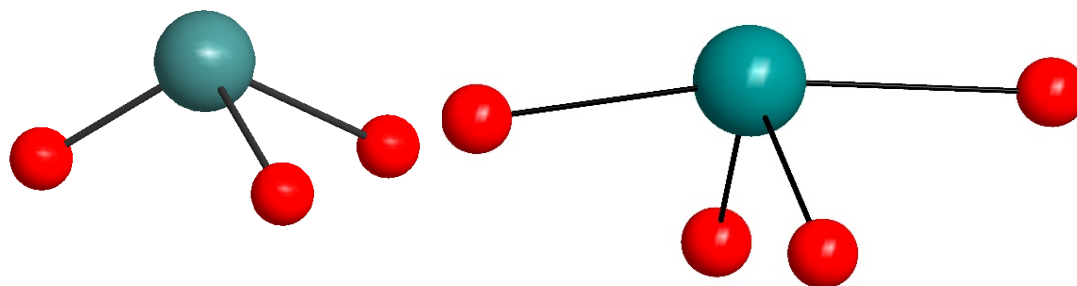


Рисунок 12. Группировки  $EO_3$ (а) и  $EO_4$ (б), характерные для элементов со стереохимически активной неподеленной электронной парой.

Систематическое изучение расстояния  $I \cdots I$  позволило рассчитать Ван-дер-Ваальсовый радиус неподеленной электронной пары в йодатах, который составляет 1.80 Å. В дополнение к коротким связям E-O также существует взаимодействие  $E \cdots O$  между двумя или более оксоанионами. Эти взаимодействия, как правило, существуют на расстоянии от 2,5 до 2,7 Å, создавая группы  $EO_{3+1}$ ,  $EO_{3+2}$ ,  $EO_{3+3}$ ,  $EO_{3+4}$ . (Bean et al. 2001, Abrahams et al.1973).

Уранил-теллуритовая система представлена большим количеством соединений и впервые была обнаружена в редком минерале моктезумит  $PbUO_2(TeO_3)_2$ . Применение гидротермального метода синтеза привело к существенному увеличению числа соединений этой группы элементов, включая  $Pb_2UO_2(TeO_3)_3$ ,  $K[UO_2Te_2O_5(OH)]$ ,  $Tl_3\{(UO_2)_2[Te_2O_5(OH)](Te_2O_6)\} \cdot 2H_2O$ ,  $\alpha - Tl_2[UO_2(TeO_3)_2]$ ,  $\beta - Tl_2[UO_2(TeO_3)_2]$ ,  $Sr_3[UO_2(TeO_3)_2(TeO_3)_2]$  и  $Na_8[(UO_2)_6(TeO_3)_{10}]$ .



Затем было обнаружено, что в отличие от йодатов, для получения новых соединений этой группы может использоваться твердофазный синтез. Соединение  $A_2[(UO_2)_3(TeO_3)_2O_2]$  ( $A = K, Rb$  и  $Cs$ ) было синтезировано в кварцевой трубке, а  $K_4[(UO_2)_5(TeO_3)_2O_5]$  в корундовом тигле при температуре  $800^\circ C$ .

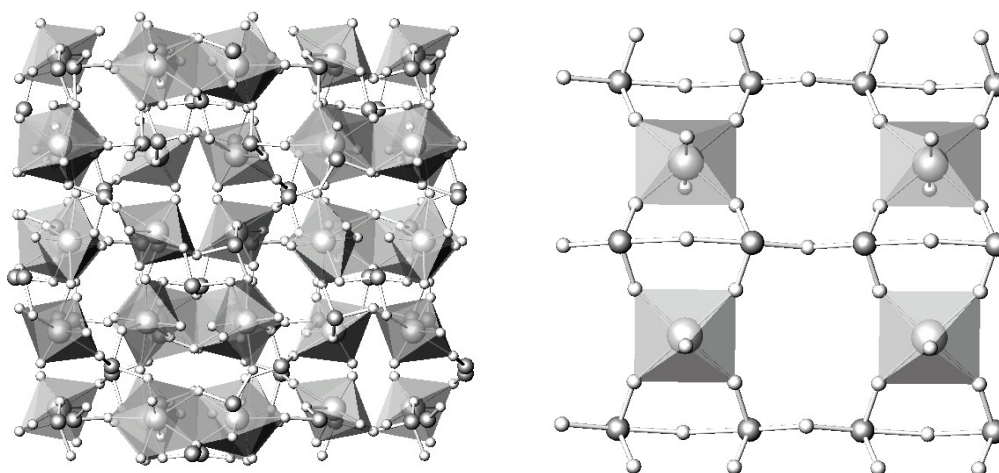
Повышенный интерес к изучению системы уранил-теллуридов связан с тем, что данные соединения не следуют топологическим тенденциям, характерным для оксидов урана. Ожидается, что соединения, содержащие катионы урана, будут иметь слоистые структуры, а уран  $U(VI)$  присутствовать в виде пентагональных дипирамид с почти линейной геометрией уранил-иона  $UO_2^{2+}$ . Однако, атом урана в уранил-теллуридах имеет различную геометрию координационного полиэдра. Например,  $K[UO_2Te_2O_5(OH)]$ ,  $\beta-Tl_2[UO_2(TeO_3)_2]$  и  $Sr_3[UO_2(TeO_3)_2(TeO_3)_2]$  содержат тетрагональные дипирамиды  $UO_6$ , в то время как  $UO_2(Te_3O_7)$  включает  $UO_8$  гексагональные дипирамиды. Соединения  $PbUO_2(TeO_3)_2$ ,  $UO_2(TeO_3)$ ,  $Pb_2UO_2(TeO_3)_3$ ,  $\alpha-Tl_2[(UO_2)(TeO_3)_2]$ ,  $Na_8[(UO_2)_6(TeO_3)_{10}]$ ,  $Tl_3\{(UO_2)_2[Te_2O_5(OH)](Te_2O_6)\} \cdot 2H_2O$  состоят из наиболее часто встречающихся пентагональных дипирамид  $UO_7$ . Также возможно присутствие одновременно нескольких полиэдров уранила как в соединении  $A_2[(UO_2)_3(TeO_3)_2O_2]$  ( $A = K, Rb$ , и  $Cs$ ), где уран представлен тетрагонально-дипирамидальной и пентагонально-дипирамидальной координацией.

Эта система становится еще более сложным объектом для изучения при анализе координационного окружения атома теллура  $Te(IV)$ . Соединения  $PbUO_2(TeO_3)_2$ ,  $Pb_2UO_2(TeO_3)_3$ ,  $\beta-Tl_2[UO_2(TeO_3)_2]$ ,  $Sr_3[UO_2(TeO_3)_2(TeO_3)_2]$ ,  $Na_8[(UO_2)_6(TeO_3)_{10}]$  имеют в своем составе теллур в виде групп атомов  $TeO_3$ . В свою очередь  $UO_2(TeO_3)$ ,  $K[UO_2Te_2O_5(OH)]$  и  $Tl_3\{(UO_2)_2[Te_2O_5(OH)](Te_2O_6)\} \cdot 2H_2O$  содержат одномерные цепочки, сложенные тетрагональными дипирамидами  $TeO_4$ , объединенных через вершины. Группы состава  $TeO_5$  были обнаружены в соединении  $UO_2(Te_3O_7)$ . Особый интерес представляет структура  $\alpha-Tl_2[(UO_2)(TeO_3)_2]$ , в которой содержатся  $TeO_3$  и редко встречающиеся группы  $Te_2O_6$ .

Некоторые структуры соединений заслуживают подробного рассмотрения для иллюстрации особенностей кристаллохимии соединений уранил-теллуридов.

Структура соединения  $Na_8[(UO_2)_6(TeO_3)_{10}]$  сложена из пентагональных дипирамид уранила  $UO_7$  и анионов  $TeO_3^{2-}$ . Эти анионы связывают группировки  $UO_7$  в трехмерную каркасную структуру, обладающую хиральностью. Фрагмент структуры представлен на рисунке 13а, где не показано положение катионов  $Na^+$ . Катионы натрия локализованы в небольших взаимопроникающих туннелях и каналах. Трехмерные каркасные структуры не являются типичными для соединений урана и, как правило, предполагают наличие дополнительных соединительных блоков между уран-кислородными слоями или

ортогональную ориентировку уранильных полиэдров относительно друг друга. Хиральность в структуры, вероятно, является следствием наличия стереохимически активной неподелённой электронной пары атомов Te(IV).



a.

b.

Рисунок 13. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{Na}_8[(\text{UO}_2)_6(\text{TeO}_3)_{10}]$  (a),  $\text{K}[\text{UO}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})]$  (b), где сплошной заливкой обозначены полиэдры уранила, темно-серым цветом – атомы теллура, белым – кислорода. (Krivovichev,2007).

Двумерная кристаллическая структура  $\text{K}[\text{UO}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})]$  наиболее схожа со структурой  $\text{UO}_2\text{TeO}_3$ , которая состоит из цепочек связанных по ребрам пентагональных дипирамид  $\text{UO}_7$ , имеющих общие ребра с тетрагональными пирамидами  $\text{TeO}_4$ . В свою очередь пирамиды  $\text{TeO}_4$  имеют вершинное сочленение и образуют одномерные цепочки. В структуре данного соединения такие цепочки, связанных по вершинам тетрагональных пирамид, отличаются замененным мостиковым атомом кислорода на гидроксильную группу. Это создает схему чередования коротких и длинных связей  $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ . Длина связи  $\text{Te}-\text{O}$  к атому кислорода гидроксильной группы составляет  $2.282(2)$  Å, а к непротонированному атому кислорода -  $2.072(3)$  Å. Оставшиеся связи  $\text{Te}-\text{O}$  к атомам кислорода, которые связаны с уранильной группой, составляют по  $1.859(3)$  Å. В этом соединении уранильные комплексы связаны с атомами кислорода, которые принадлежат цепочками  $\infty[\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})]^{3-}$  и образуют тетрагонально дипирамидальную координацию вокруг атомов урана. Таким образом уранильные комплексы служат связывающим элементом между цепочками  $\infty[\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})]^{3-}$  и формируются слои  $\infty[\text{UO}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})]^{1-}$  в плоскости  $ac$  (рис. 13b). При объединении кислород-теллуритовых цепочек и урановых комплексов часто образуются пустоты, внутри которых могут находиться органические молекулы 18-crown-6. Катионы калия располагаются внутри этих пустот и образуют шесть связей  $\text{K}^+\cdots\text{O}$ , четыре из которых имеют длину  $2.807(3)$  Å и две  $2.925(1)$  Å.

Структурные особенности соединения  $\text{Tl}_3\{(\text{UO}_2)_2[\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})](\text{Te}_2\text{O}_6)\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеют сходство с  $\text{K}[\text{UO}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})]$  и  $\text{UO}_2\text{TeO}_3$ , описанными выше. В нем присутствуют

гофрированные слои, состоящие из кислород-теллуритовых цепочек и пентагональных дипирамид уранила. Кислород-теллуритовые цепочки принимают вид связанных по вершинам тетрагональных пирамид  $\text{TeO}_4$  как в соединении  $\text{UO}_2\text{TeO}_3$ , и частично протонированных цепочек  ${}^\infty[\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})]^{3-}$ , как в соединении  $\text{K}[\text{UO}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})]$ . Катионы  $\text{U}^{6+}$  расположены внутри слоя. Молекулы воды расположены между слоями и не имеют связей с атомами урана. В структуре данного соединения присутствуют две кристаллографически независимые позиции атома урана. Обе уранильные группы формируют связи  $\text{U}-\text{O}$  с обоими типами теллуритовых цепочек. Связи  $\text{Te}-\text{O}$  в цепочках демонстрируют схожие длины как в соединении  $\text{K}[\text{UO}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})]$ : 2.073(6) и 2.214(5) Å. Кратчайшие расстояния  $\text{Te}-\text{O}$  составляют 1.840(9) и 1.87(1) Å и участвуют в координации уранила (рис. 14).

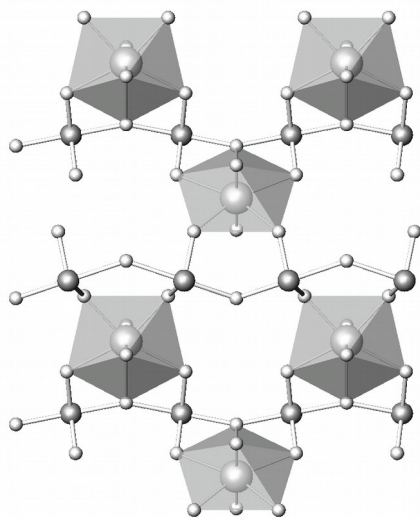


Рисунок 14. Изображение фрагмента двумерного слоя  ${}^\infty\{(\text{UO}_2)_2[\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})](\text{Te}_2\text{O}_6)\}^{3-}$  в соединении  $\text{U}_3\{(\text{UO}_2)_2[\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})](\text{Te}_2\text{O}_6)\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Кислород-теллуритовые цепочки  ${}^\infty[\text{Te}_2\text{O}_6]^{4-}$  образованы тетрагональными пирамидами  $\text{TeO}_4$ , объединенными по вершинам. Сплошной заливкой обозначены полиэдры уранила, темно-серым цветом – атомы теллура, белым – кислорода (Krivovichev, 2007).

Последние соединения в этой группе  $\text{AgUO}_2(\text{HTeO}_5)$  и  $\text{Pb}_2\text{UO}_2(\text{TeO}_6)$  были синтезированы гидротермальным методом и представляют собой уникальные соединения уранил и теллуратов.

Оба соединения имеют по одной кристаллографически независимой позиции катиона урана  $\text{U}^6$ , который имеет типичную линейную координацию уранил-иона с длинами связей 1.770(12) – 1.839(6) Å. В структуре  $\text{AgUO}_2(\text{HTeO}_5)$  уран координирован пятью атомами кислорода в экваториальной плоскости с длинами связей  $\text{U}-\text{O}_{\text{эkv}} =$

2.246(12) – 2.557(10)Å. В структуре  $\text{Pb}_2\text{UO}_2(\text{TeO}_6)$  уран имеет тетрагонально-дипирамидальную координацию, длины связей  $\text{U}-\text{O}_{\text{эkv}}$  составляют 2.236(7) и 2.240(7) Å. В обеих структурах присутствует позиция катиона  $\text{Te}^{6+}$ , который окружен шестью атомами кислорода и имеет октаэдрическую координацию с длинами связей  $\text{Te}^{6+}-\text{O} = 1.876(10)-1.984(10)$  Å.

В структурах этих соединений преобладают слои уранильных дипирамид и октаэдры  $\text{TeO}_6$ . В случае с  $\text{AgUO}_2(\text{HTeO}_5)$  два октаэдра, объединяясь по ребру через два мостиковых атома кислорода, образуют димеры  $\text{Te}_2\text{O}_{10}$ . Это первый случай возникновения димеров между теллуратовыми октаэдрами. Основываясь на расчеты баланса валентностей связей, атом O7 является протонированным и димер имеет состав  $[\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_{10}]^{6-}$ . Каждая дипирамида уранила объединяется с двумя соседними по общим экваториальным ребрам образуя цепочки, вытянутые вдоль [100]. Эти цепочки дипирамид объединяются с теллуратовыми димерами по общей вершине и ребру образуют слои параллельные (010) (рис. 15). Ионы  $\text{Ag}^+$  расположены между слоями и связаны с пятью атомами кислорода.

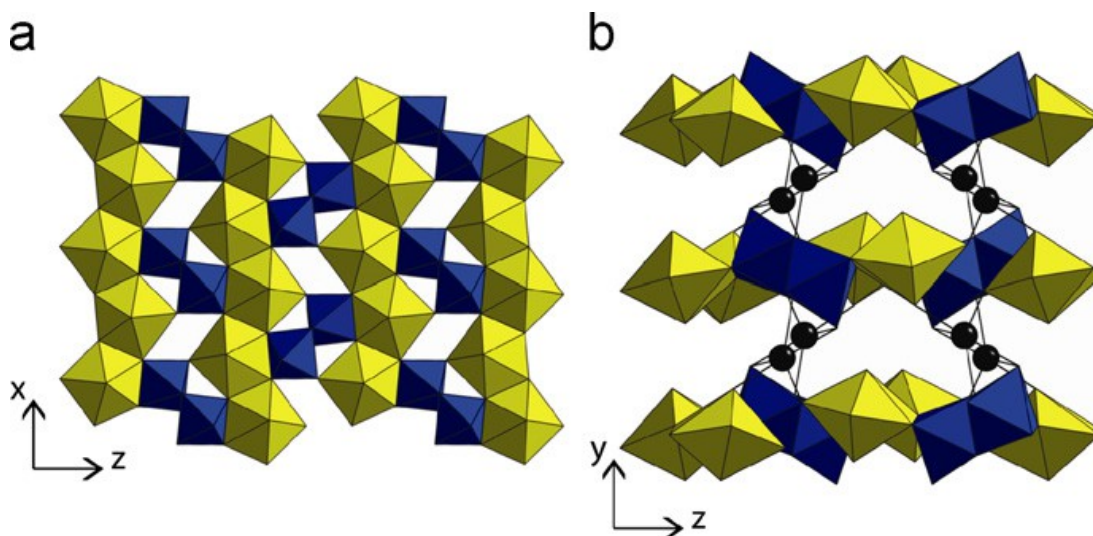


Рисунок 15. Полиэдрическое представление структуры соединения  $\text{AgUO}_2(\text{HTeO}_5)$ . а) Слои, составленные из полиэдров уранила и димеров теллуратов; б) Общая проекция структуры, где черным цветом показаны  $\text{Ag}^+$ , полиэдры уранила – желтым цветом, димеры теллуратов – синим (Ling et al. 2011).

В соединении  $\text{Pb}_2\text{UO}_2(\text{TeO}_6)$  каждая тетрагональная дипирамида уранила по каждой экваториальной вершине объединяется с четырьмя разными октаэдрами  $\text{TeO}_6$ . Каждый такой октаэдр связан с четырьмя уранильными дипирамидами (рис. 16). Получающийся слой параллелен (100) и соответствует топологии атунита, которая содержит только тетрагональные позиции. Связь между слоями обеспечивается катионами свинца. Каждый атом кислорода, принадлежащий координационному полиэдру уранила, связан с двумя атомами свинца, а длина связи  $\text{Pb}^{2+}-\text{O}$  составляет 2.587(6)–2.906(7)Å. Каждый немостиковый атом кислорода, принадлежащий октаэдру  $\text{TeO}_6$ , имеет по две связи со  $\text{Pb}^{2+}$  длиной 2.386(6) и 2.457(6) Å. Координационное окружение  $\text{Pb}^{2+}$  сильно искажено

вследствие влияния стереохимически активной неподеленной электронной пары. Пять коротких связей с кислородом расположены в одной стороне полиэдра и имеют длины от 2.386(6) до 2.641(7)Å, а две более длинных в другой стороне, длины которых составляют 2.906(7) и 3.005(7) Å.

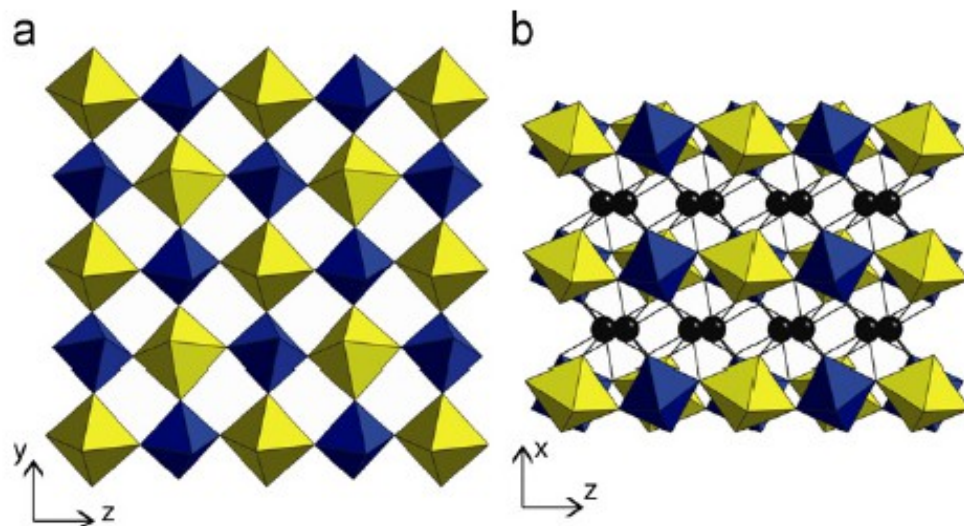


Рисунок 16. Полиэдрическое представление кристаллической структуры соединения  $Pb_2UO_2(TeO_6)$ . а) Проекция двумерного слоя  $[UO_2(TeO_6)]^{4-}$  на плоскость (100). б) Общая проекция структуры на плоскость (010). Черным цветом обозначены атомы свинца, полиэдры уранила – желтым цветом, димеры теллуратов – синим (Ling et al. 2011).

Таблица 4. Соединения урана и теллура (Sykora R.E et al, 2007).

|     | формула  | Пр. группа              | a, Å       | b, Å       | c, Å       | углы, °                                      | ссылка |
|-----|--|-------------------------|------------|------------|------------|--|--------|
| 1.  | UTe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , клиффордит   | <i>Pa3</i>              | 11.371     |            |            |  | 1      |
| 2.  | UO <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub> , шмиттерит   | <i>Pnab</i>             | 7.860      | 10.089     | 5.363      |  | 2      |
| 3.  | UO <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>   | <i>Pbcm</i>             | 5.363(3)   | 10.161(4)  | 7.862(3)   |  | 3      |
| 4.  | Pb(UO <sub>2</sub> )TeO <sub>6</sub><br>марккуперит  | <i>P2<sub>1</sub>/c</i> | 5.722(2)   | 7.7478(2)  | 7.889(2)   | β=90.833(5)                                  | 4      |
| 5.  | Pb(UO <sub>2</sub> )(TeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>моктезумит   | <i>P2<sub>1</sub>/c</i> | 7.819(7)   | 7.070(3)   | 13.836(13) | β=93   | 5      |
| 6.  | Pb <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> ][TeO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>   | <i>P2<sub>1</sub>/n</i> | 11.605(4)  | 13.389(17) | 6.981(1)   | β=91.23(3)                                   | 6      |
| 7.  | K[UO <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (OH)]   | <i>Cmcm</i>             | 7.9993(5)  | 8.7416(6)  | 11.4413(8) |  | 7      |
| 8.  | Tl <sub>3</sub> {(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [Te <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (OH)]<br>(Te <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )}·2H <sub>2</sub> O | <i>Pbam</i>             | 10.0623(8) | 23.024(2)  | 7.9389(6)  |  | 7      |
| 9.  | β-Tl <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]  | <i>P2<sub>1</sub>/n</i> | 5.4766(4)  | 8.2348(6)  | 20.849(3)  | β=92.329(1)                                  | 7      |
| 10. | Sr <sub>3</sub> [UO <sub>2</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](TeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | <i>C2/c</i>             | 20.546(1)  | 5.6571(3)  | 13.0979(8) | β=94.416(1)                                  | 7      |
| 11. | α-Tl <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]  | <i>P1̄</i>              | 7.4054(9)  | 7.9268(9)  | 8.994(1)   | α=94.122(2)<br>β=107.438(2)<br>γ=107.180(2)  | 8      |
| 12. | Na <sub>8</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> ]   | <i>I2<sub>1</sub>3</i>  | 16.8969(5) |            |            |  | 8      |
| 13. | K <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]  | <i>P1̄</i>              | 6.7985(5)  | 7.0123(5)  | 7.8965(6)  | α=101.852(1)<br>β=102.974(1)<br>γ=100.081(1) | 9      |
| 14. | Rb <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]   | <i>P1̄</i>              | 7.0101(6)  | 7.0742(6)  | 8.0848(7)  | α=105.590(2)<br>β=101.760(2)<br>γ=99.456(2)  | 9      |
| 15. | Cs <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]   | <i>P1̄</i>              | 7.0007(5)  | 7.5195(6)  | 8.4327(6)  | α=109.301(1)<br>β=100.573(1)<br>γ=99.504(1)  | 9      |
| 16. | K <sub>4</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]  | <i>P1̄</i>              | 6.8514(5)  | 7.1064(5)  | 11.3135(8) | α=99.642(1)<br>β=93.591(1)<br>γ=100.506(1)   | 10     |
| 17. | AgUO <sub>2</sub> (HTeO <sub>3</sub> )   | <i>Pbca</i>             | 7.085(2)   | 11.986(3)  | 13.913     |  | 11     |
| 18. | Pb <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (TeO <sub>6</sub> )  | <i>P2<sub>1</sub>/c</i> | 5.742(1)   | 7.789(2)   | 7.928(2)   | β=90.703(2)                                  | 11     |

1) Gaines, R. V., 1969; 2) Gaines, R. V, 1971; 3) Loopstra, B. O.; Brandenburg, N. P., 1978; 4) Kampf et al. 2010; 5) Swihart, G. H. et al. 1993; 6) Brandstaetter, F. 1981; 7) Almond, P. M.; Albrecht-Schmitt, T. E. 2002; 8) Almond, P. M, et al.2002; 9) Woodward, J. D. et al. 2004; 10) Woodward, J. D.; Albrecht-Schmitt, T. E.,2005; 11) Ling J. et al. 2011.



## 4.1 Минералы урана и теллура

На данный момент известно 4 минерала, в составе которых содержатся катионы урана и теллура. Эти минералы являются очень редкими и трудными для исследований, поэтому многие рентгеноструктурные эксперименты выполнены первоначально для синтетических образцов.

Первым минералом с подобным составом стал моктезумит  $PbUO_2(TeO_3)$  (фото 1), обнаруженный в 1965 году в шахте Моктезума, неподалеку от одноименного населенного пункта. Кристаллы представляют собой небольшие ярко оранжевые пластинки из гидротермальных кварцевых жил зоны окисления Te-Au месторождения. Минерал клиффордит (фото 2) был впервые описан Гаинесом (Gaines, 1965) как теллурат уранила (IV)  $UTe_3O_8$ . В последствии по результатам дополнительных исследований в формулу был добавлен еще один кислород. Клиффордит также был впервые обнаружен в трещине приповерхностной зоны окисления золото-серебряно-теллурического месторождения Сан Мигель (Моктезума, Сонора, Мексика). Минерал назван в честь Клиффорда Фрондела, знак признания вклада в исследование минералов урана. Минерал шмиттерит (фото 3)  $UTeO_5$  был обнаружен в 2007 году в образце, добытом из вышеупомянутого месторождения, находящимся в минералогической коллекции исторического музея университета Флоренции. Находится в ассоциации с крайне редким минералом эммонситом (emmonsite). Последний минерал урана и теллура был обнаружен в горах Отто (Калифорния) в 2010 году имеет название марккуперит  $Pb_2(UO_2)Te^{6+}O_6$  (фото 4).

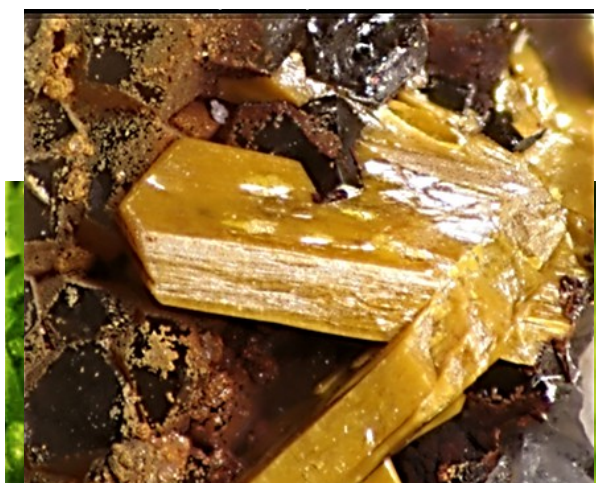
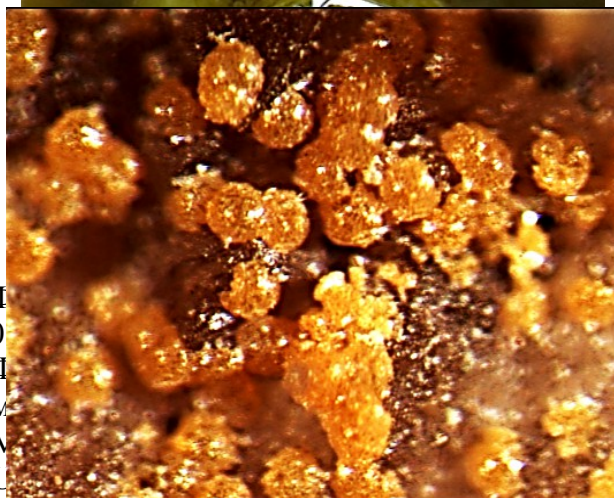


Фото 3. Шмиттерит (желтый кристалл размером 1,5 мм). Место отбора образца: Моктезума Mine, Моктезума, Mun. de Моктезума, Сонора, Мексика (http://www.mindat.org).



### **Моктезумит**

Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии пространственная группа  $P2_1/c$ . Параметры элементарной ячейки следующие:  $a = 7.813(5)$ ,  $b = 7.061(2)$ ,  $c = 13.775(4)$  Å,  $\beta = 93.71(2)^\circ$ , число  $Z = 4$ , формула имеет вид  $[PbUO_2](TeO_3)_2$ .

В структуре присутствует один атом урана, который образует с атомами кислорода O1 и O3 уранильную группу, со средней длиной связи 1,80 Å. Уранил-ион связан с пятью лигандами кислорода, где средняя длина связи составляет 2,36 Å, и формирует искаженную пентагональную дипирамиду. Схожая координация  $U^{6+}$  ранее была обнаружена в синтетическом шмиттерите (Meunier and Galy, 1973), синтетическом  $Pb_2[UO_2][TeO_3]_3$  (Brandstatter, 1981) и других уранильных соединениях (Pertlik, 1974; Brandenburg and Loopstra, 1973, 1978; Loopstra and Brandenburg, 1978), а также в минералах касолит, ванденбрандеит (Rosenzweig and Ryan, 1977a, 1977b), и складовскит (Ryan and Rosenzweig, 1977). Единственный атом свинца координирован семью атомами кислорода со средней длиной связи Pb-O = 2,66 Å и наилучшим образом может быть описан как искаженная тригональная призма. Атом свинца в семерной и восьмерной координации встречается в  $Pb_2[UO_2][TeO_3]_3$  (Brandstatter, 1981a, Brandstatter, 1981a), где отмечена тенденция к образованию односторонних координационных полиэдров свинца, что говорит о наличии стереохимически активной неподеленной пары электронов. В структуре моктезумита присутствуют два асимметричных комплекса атомов теллура. Te1 образует три связи с атомами кислорода, а Te2 координирован тремя короткими и одной более длинной связью с кислородами. Значение длин связей между Te1-O и Te2-O изменяется от 1.83 до 1.89 и от 1.84 до 2.36 Å, соответственно. Подобная координационная геометрия атома  $Te^{4+}$  была описана в других структурах и хорошо освещена в литературе (Galy et al., 1975).

Моктезумит имеет слоистую структуру. Полиэдры U и Pb связаны в слои в плоскости (001) (рис. 17а). Пентагональные дипирамиды урана образуют зигзагообразные цепочки, объединяясь через общие ребра по экваториальным кислородам O7 и O6.

Расстояние между атомами урана составляет 3.95 Å, а угол U-U-U -  $126.89^\circ$ . Цепочки, сложенные уранильными дипирамидами, параллельны направлению  $b$  и связаны друг с другом через зигзагообразные цепочки полиэдров свинца Pb, примыкающими с каждой стороны. Пластинчатость кристаллов моктезумита определяется вытянутостью цепочек полиэдров вдоль этого направления. Пентагональные дипирамиды урана связаны по аксиальным вершинам, в которых находятся атомы кислорода O1 и O3, с координационными полиэдрами свинца. Цепочки, состоящие из полиэдров свинца, образованы координационными полиэдрами в виде тригональных призм.



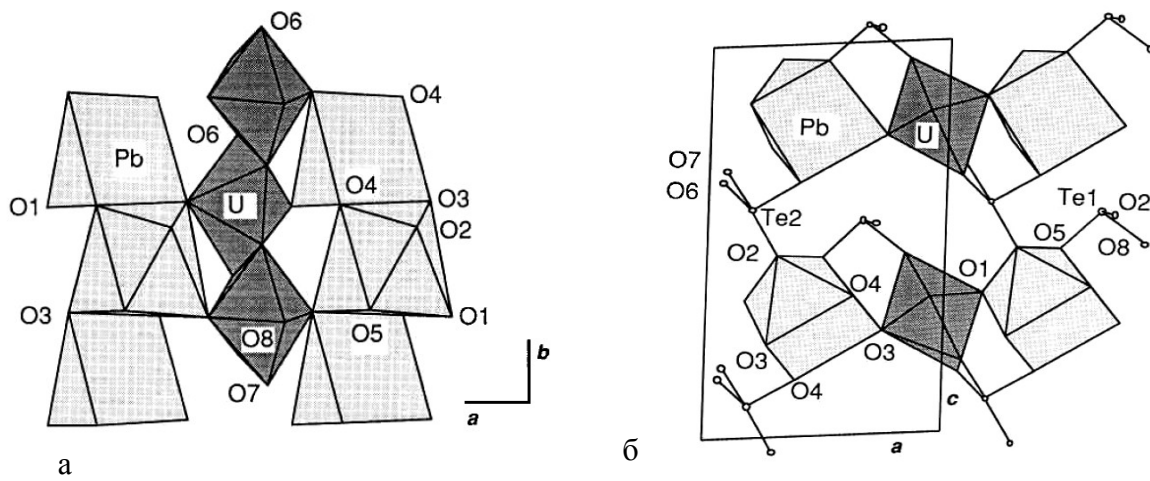


Рисунок 17. а) Слои в структуре мектезумита параллельны (001) и состоят из чередующихся полиэдров Pb и U. б). Проекция структуры вдоль направления *b*. Границы элементарной ячейки и оси координат выделены сплошной черной линией.

Зигзагообразный характер цепочек урановых и свинцовых полиэдров порожден винтовой осью, параллельной направлению *b* ( на  $x = 0$  и  $\frac{1}{2}$ ,  $Z = \frac{1}{4}$  и  $\frac{3}{4}$ ). Соседствующие координационные полиэдры U или Pb в цепочке развернуты по отношению друг к другу на  $180^\circ$ . U-Pb слои уложены вдоль *c* и связаны друг с другом при помощи теллуритовых комплексов. На рисунке 17b показаны U-Pb слои и теллуриит-кислородные комплексы, расположенные между слоями. Te1 и Te2 являются мостиковыми для урановых и свинцовых цепочек в слоях, а также объединяют уранил-свинцовые слои в направлении *c*. В пределах одной элементарной ячейки выделяются два U-Pb слоя, которые связаны друг с другом центром инверсии на  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . Комплексы  $\text{Te}_2\text{O}_6$  сложены  $\text{TeO}_3(e)$  и  $\text{TeO}_4(e)$  (*e* - неподеленная электронная пара), которые объединяются через общий атом кислорода O2. Неподеленные пары электронов Te1 и Te2 размещаются в относительно открытом пространстве между U-Pb слоями.

### ***Клиффордит***

Месторождение Сан Мигель (San Miguel Mine) расположено на 10 км севернее шахты Моктезума в окружении третичных андезит порфиров и измененных туфов. Кварцевые жилы, секущие эти породы, иногда содержат существенное количество барита и пирита, которые могут быть минерализованы с самородным теллуrom или другими теллуридами, включая золото- и серебросодержащие минералы. Окисление этих жил привело к появлению кислородных минералов теллура – маккейита, а также большого количества ярозита и лимонита. В небольших количествах также был обнаружен в пустотах в шахте Моктезума в ассоциации с моктезумитом, парателлуридом и самородным теллуrom. Минерал имеет яркий желтый цвет, алмазный блеск и твердость 4. Клиффордит такого происхождения содержит небольшое количество свинца и в 1961 году был ошибочно определен как оксофлюорид свинца (lead oxy-fluoride) (Gaines R. V., 1969).

Было установлено, что в структуре содержится два кристаллографически независимых атома урана U(1) и U(2), которые образуют линейные уранильные группы (U(1)-O = 1.79 Å, U(2)-O = 1.78 Å). Совместно с шестью экваториальными вершинами полиэдра урана представляет собой гексагональную дипирамиду, где средняя длина связей U-O составляет 2.43 Å для U1 и 2.47 Å для U(2). Подобные координационные полиэдры U(VI) наблюдаются в синтетическом Rb[UO<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Barclay et al., 1965), фуркалите (Piret and Declercq, 1978) и кюрите (Mereiter, 1979).

Атом теллура имеет одну симметрично-независимую позицию Te(IV). Четыре наиболее короткие связи Te-O имеют длину от 1,85 до 2,22 Å, расстояния до пятого координирующего атома и до шестого составляют 2.44 и 2.99 Å соответственно. В данном случае прослеживается типичная тенденция теллура образовывать полиэдры в одной координационной полусфере. Структура клиффордита может быть описана как составленная из колец [Te<sup>[4]</sup>O<sub>18</sub>], окружающих атомы U(1) and U(2) (рис. 18). Шесть атомов кислорода этих колец одновременно принадлежат еще трем кольцам, что приводит к образованию каркасов [Te<sup>[4]</sup>O<sub>14</sub>]. В центре колец находятся группы UO<sub>2</sub>.

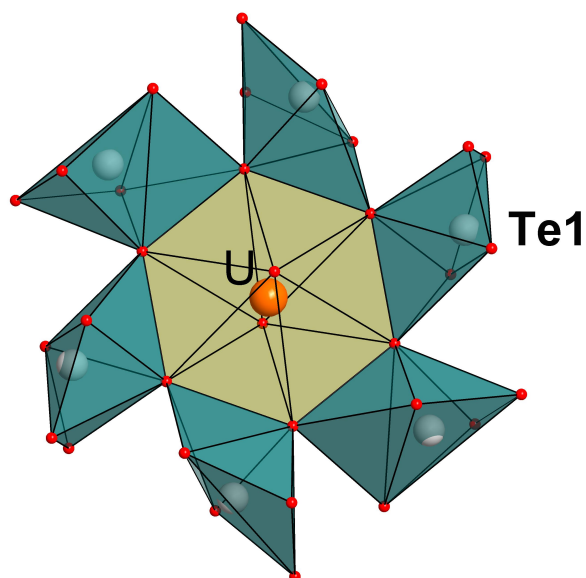


Рисунок 18. Изображение шестичленного кольца  $[\text{Te}_6^{[4]}\text{O}_{18}]$ , внутри которого расположена уранильная группа.

Из-за отсутствия образца достаточного качества для проведения рентгеноструктурных исследований минерал был синтезирован гидротермальным методом в жаростойкой стеклянной трубке в стальном контейнере при  $350^\circ\text{C}$ . Были получены октаэдрические кристаллы клиффордита от темно-зеленого до желтого цвета длиной до 2 мм. Кристаллизуется в кубической сингонии  $a=11.370(3) \text{ \AA}$ , пространственная группа Pa-3 (F. Brandstatter, 1981).

### ***Шмиттерит***

В образцах встречен в виде небольших розочек или тонких пластинок соломенно-желтого цвета в ассоциации с эммонситом  $[\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  или маккейитом  $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Te}_2\text{O}_5]$ . В 1976 году шмиттерит был обнаружен на урановом месторождении Шинколобве (регион Шаба, Демократическая Республика Конго), который имеет схожий габитус (желтые таблитчатые кристаллы, образующие небольшие розетки) и свойства с образцом из месторождения Моктезума. Природные образцы из провинции Сан-Мигель (Gaines, 1971) и месторождения Шинколобве (Deliens and Piret, 1976) не изучались монокристалльным методом дифракции из-за их тонкости и малого размера, что приводит к разрушению кристаллов при любом воздействии на них.

В связи с этим Гейнсом (Gaines, 1971) были произведены кристаллографические исследования в прецессионных рентгеновских камерах Вейсенберга и Бюргера на синтетических образцах. Он предположил, что шмиттерит кристаллизуется в пространственной группе  $Pm\bar{a}b$  ( $Pbcm$ -стандартная установка) ромбической сингонии. Несколькими годами позже (Meunier and Galy (1973)) уточнили структуру синтетического аналога шмиттерита в пространственной группе  $Pca2_1$ . В 1978 году другая группа ученых (Loopstra and Brandenburg, 1978) еще раз исследовала структуру синтетического  $\text{UTeO}_5$  и предложила группу  $Pbcm$  как предпочтительную. Они обнаружили, что значения фактора сходимости  $R$  в группе  $Pbc2_1$  составило 6.0, а в  $Pbcm$  - 5.7%. В последствии были опубликованы еще несколько работ (Frost et al., 2006, Gaines et al., 1997; Strunz and Nickel, 2001) по исследованию природных и синтетических кристаллов этого минерала, где пространственная группа определена неоднозначно. Для окончательного решения вопроса о наличии или отсутствии центра инверсии в структуре данного минерала в 2007 году итальянские ученые (Bindi and G. Pratesi, 2007) провели монокристалльное исследование природного кристалла шмиттерита. Ими было окончательно установлено, что минерал кристаллизуется в ромбической сингонии (пространственная группа  $Pca2_1$ ) с следующими параметрами элементарной ячейки  $a=10.163(1)$ ,  $b=5.361(1)$ ,  $c=7.865(1)$  Å,  $V=428.5(1)$  Å<sup>3</sup> и  $Z=4$ . Структура решена до значения  $R$  фактора - 2.49%.

В кристаллической структуре минерала присутствуют пентагональные дипирамиды  $\text{UO}_7$ , объединенные по ребрам, которые образуют бесконечные цепочки, вытянутые вдоль оси  $c$  (рис. 19).

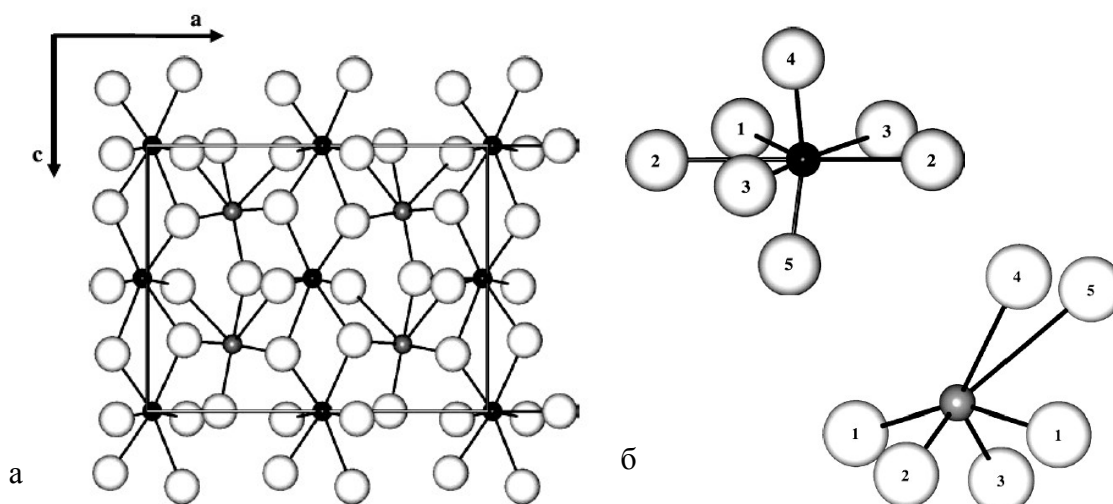


Рисунок 19 а) Кристаллическая структура шмиттерита в направлении [010], б) координация атомов урана и теллура. Белым, темно-серым и черным цветом обозначены атомы О, Те и U, соответственно. Границы элементарной ячейки и оси координат выделены сплошной черной линией (L. Bindi and G. Pratesi, 2007).

Опираясь на работы анионных топологий уранильных слоев (Burns et al., 1996, 1997, Burns, 1999), шмиттерит относится к типу уранофана. В этом типе слоев пентагоны заселены уранил-ионами, образуя пентагональные дипирамиды уранила, а квадраты содержат полиэдры  $\text{Te}^{4+}\text{O}_4$ , образуя слои  $[(\text{UO}_2)(\text{TeO}_3)]$ . Соседние слои связаны друг с другом за счет Ван-дер-Ваальсовых связей и слабого взаимодействия  $\text{Te}-\text{O}$  на расстоянии, превышающим  $3.1\text{\AA}$ . Атом теллура координирован четырьмя атомами кислорода, с образованием четырех коротких связей ( $2.943\text{--}3.044\text{\AA}$ ) в одной координационной полусфере. Еще два атома кислорода координируют атом теллура на более дальнем расстоянии  $2.943\text{--}3.044\text{\AA}$ . Наличие стереохимически активной неподеленной электронной пары у катиона теллура  $\text{Te}^{4+}$  приводит к смещению четырех атомов кислорода в одну координационную полусферу и обеспечивает жесткость постройки.

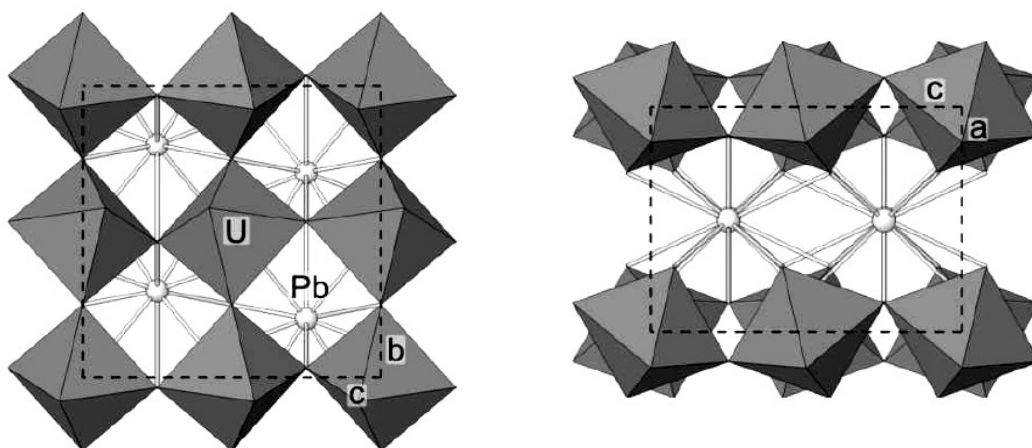
Такая односторонняя координация является характерной для  $\text{Te}^{4+}$  с о стереохимически активной неподеленной электронной парой (Andersson et al., 1973; Brown, 1974) и часто встречается в некоторых структурах теллуридов: вальфордит (Back et al., 1999); денингит (Walitzi, 1965); маккейт (Pertlik and Gieren, 1977); сонораит (Donnay et al., 1970); спирофит (Cooper and Hawthorne, 1996); тейнеит (Effenberger, 1977)].

В шмиттерите длины связей  $\text{Te}-\text{O}$  находятся в диапазоне от  $1.878$  до  $3.044\text{\AA}$ , что соответствует величинам, наблюдаемым в других структурах теллуридов.

### **Марккуперит**

Марккуперит представляет собой редкий минерал, встречается в трещинах и небольших порах, выходящих на поверхность кварцевых жил, в виде псевдотетрагональных призм до 0,2 мм и гроздевидных сростков до 0,3 мм в диаметре. Кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $a = 5.722(2)$ ,  $b = 7.7478(2)$ ,  $c = 7.889(2)$  Å,  $\beta = 90.833(5)^\circ$ ,  $V = 349.7(2)$  Å<sup>3</sup>, и  $Z = 2$ , структурная формула имеет вид  $Pb_2(U_{0.75}Te^{6+}_{0.25}O_2)TeO_6$ .

Обнаружен в ассоциации с обогащенным бромом хлораргитом, йодаргитом,



кхинитом-4O, вульфенитом и теллуратами: хауслеитом (Kampf et al. 2010c), оттоитом (Kampf et al. 2010b), торнеитом (Kampf et al. 2010a) и тимросеитом (Kampf et al. 2010d). Образование марккуперита, как и большинства вторичных минералов кварцевых жил, связывают с частичным окислением первичных сульфидов (например, галенита) или теллуридов (например, гессит) и во время или после брекчирования кварцевых жил. Источник урана остается неизвестным, однако есть предположение о его происхождении из первичных урансодержащих минералах (возможно из уранинита в виде включений).

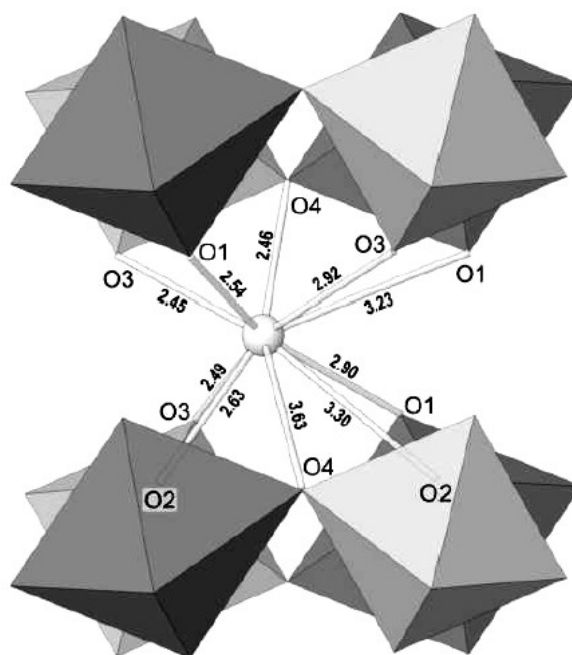
В структуре марккуперита присутствуют тетрагональные дипирамиды уранила и теллуратовые октаэдры, связанные друг с другом через вершины вдоль направлений  $b$  и  $c$ , образуя слои параллельные (100). Слои объединяются в направлении  $a$  при помощи связей к атомам свинца, расположенным между ними (рис. 20). Слои  $[\frac{1}{2}(TeO_6)^{2-} \frac{1}{2}(UO_2O_4)^{2-}]$  являются уникальными и не были описаны ни в одной структуре природного или синтетического соединения. Такой тип слоя происходит из фундаментального слоя  $[(UO_2O_4)^{2-}]$ , обнаруженном в синтетических соединениях  $Li_2[(UO_2O_2)]$  (Gebert et al. 1978),  $Ba[(UO_2O_2)]$  (Reis et al. 1976),  $Sr[(UO_2O_2)]$  (Loopstra and Rietveld 1969),  $Pb[(UO_2O_2)]$  (Cremers et al. 1986),  $\gamma$ - $[(UO_2(OH)_2)]$  (Siegel et al. 1972),  $\beta$ - $[(UO_2(OH)_2)]$  (Taylor and Bannister 1972) и  $\beta$ - $Na_2[(UO_2O_2)]$  (Kovba 1971). Структура марккуперита топологически

Рисунок 20. Проекция кристаллической структуры марккуперита. эквивалентна ромбической структуре соединений  $Ba[(UO_2O_2)]$ ,  $Sr[(UO_2O_2)]$  и  $Rb[(UO_2O_2)]$ , в которой тетрагональные дипирамиды уранила группируются друг с другом через

наиболее удаленные экваториальные вершины. Средняя длина связи  $\text{Te-O}$  составляет  $1,95\text{\AA}$  и является типичной для  $\text{Te}^{6+}$  в октаэдрической координации.

Атом свинца находится в десятиерной координации со смещением всех связей в одну координационную полусферу (рис. 21), что выявляет  $6s^2$  стереохимически активную неподеленную пару электронов. Такое свойство часто встречается в оксоосолях свинца (Moore 1988; Cooper and Hawthorne 1994; Kharisun et al. 1997; Mills et al. 2009b). Все 10 связей  $\text{Pb-O}$  длиной от  $2,45$  до  $3,63\text{\AA}$ , и средней –  $2,86\text{\AA}$ .

Рисунок 21. Координация атома свинца в структуре марккуперита вдоль



направления  $b$ . Длины связей показаны в ангстремах.

Марккуперит был назван в честь Марка А. Купера (1963 г.р.) из университета Манитоба за вклад в минералогию. Он участвовал в описании множества минералов (~35) и определении кристаллических структур минералов, содержащих уран и теллур. Купер не был согласен назвать минерала в свою честь, но новый минерал и название было принято Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации (IMA 2009-045).

## Глава 5. Экспериментальная часть

В рамках денной работы были проведены несколько серий синтезов.

При выполнении работы использовались следующие методы синтеза:

- Гидротермальный синтез в тефлоновых автоклавах, с последующим медленным выпариванием. Этот метод позволяет варьировать скорость выпаривания и кристаллизации. Еще одним преимуществом его использования является возможность изучения скорости выпадения и состава фаз в условиях меняющейся концентрации раствора.

- Твердофазный синтез в керамических или платиновых тиглях. Используется для получения высокотемпературных фаз соединений. Особенностью этого метода является необходимость тщательного подбора нелетучих компонентов изучаемой системы при высоких температурах.

В результате работы было получено шесть новых соединений, из них три - уранил-хромата:  $(((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O})$  и  $(15\text{-crown-}5)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{3,5}$ , темплатированные органическими молекулами,  $\text{K}_{10}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2|[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_4]$  и  $|\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_5|[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2]$ . Они были получены комбинацией гидротермального метода и выпаривания из водного раствора. Для этих соединений выполнен ИК спектральный анализ, который подтвердил наличие в структуре соответствующих группировок.

Два новых соединения принадлежат группе уранил-теллуридов ( $(\text{Ca}_2(\text{UO}_2)\text{O}(\text{TeO}_3)_2$  и  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$ ), которые были получены твердофазным методом. Для этих соединений выполнен микрозондовый анализ на электронном сканирующем микроскопе, подтвержден химический состав для последующего проведения высокотемпературного терморентгенографического исследования.



## 5.1 Синтез и кристаллические структуры новых соединений

### $(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ и $(15\text{-crown-5})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{3.5}$

Кристаллы новых соединений были получены при комнатной температуре в хромат-содержащих системах  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}-\text{CrO}_3-(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  и  $15\text{-crown-5}-\text{CrO}_3-(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}_2$  путем выпаривания из водного раствора. Монокристалльные эксперименты проводились на дифрактометре Bruker Apex II DUO. Структуры соединений были решены и уточнены в программном комплексе SHELX-97.

Синтез  $(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$  проводился выпариванием 0,35 гр  $\text{CrO}_3$ , 0,05 гр  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 5 мл дистиллированной воды и 0,15 мл диметиламина в течении 96 ч. Полученные красно-оранжевые кристаллы имеют призматический габитус. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии (табл. 5)

В структуре данного соединения присутствуют две координации урана. Атом урана U(1) координируется пятью атомами кислорода в экваториальной плоскости с образованием  $\text{UrO}_5$  пентагональных дипирамид, а атом урана U(2) окружен восемью атомами кислорода в координации гексагональной дипирамиды  $\text{UrO}_6$ . Два атома кислорода находятся в аксиальной позиции (рис. 22).

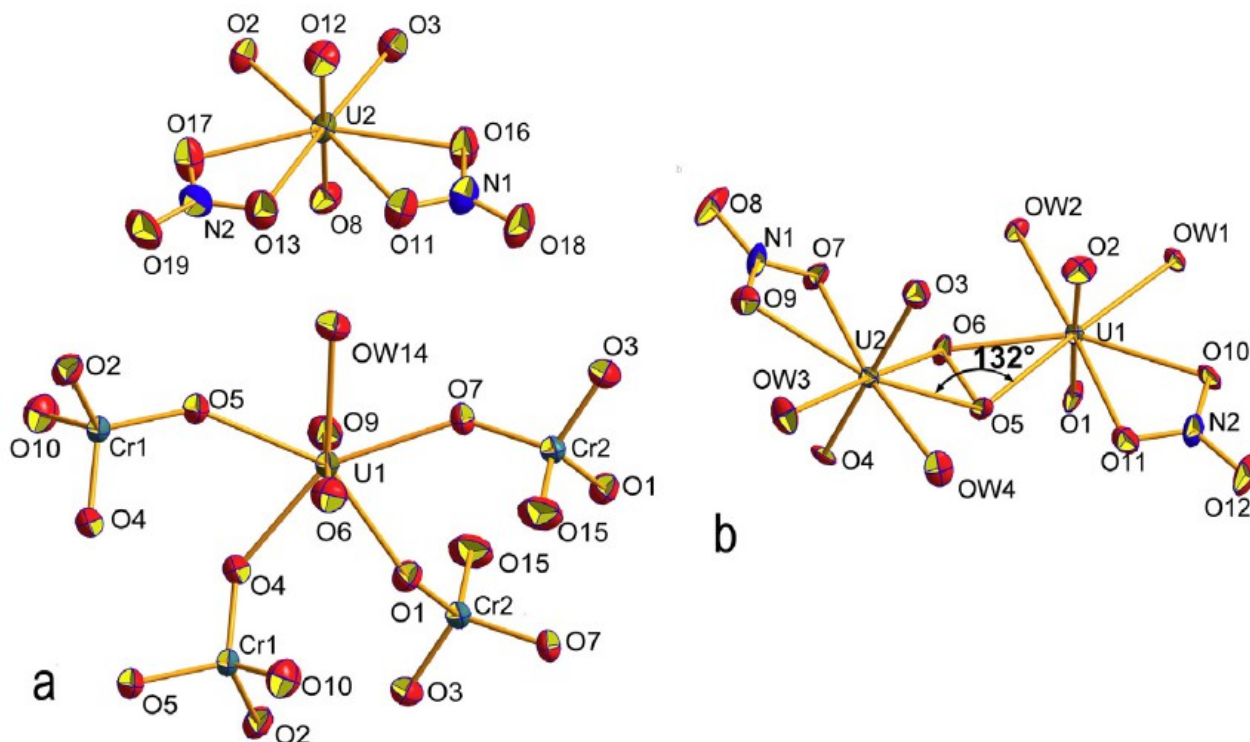


Рисунок 22. Общая проекция координационного окружения катионов в структурах  $(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$  (a) и  $(15\text{-crown-5})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{3.5}$  и комплекс  $^\infty[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2]$  со значением угла  $\text{U}(1)-\text{O}(5)-\text{U}(2)=132.73(1)^\circ$  (b) (O.I. Siidra et al., 2014).

Треугольная координация является характерной для нитратов. Четыре экваториальных кислорода в вершинах уранильного полиэдра  $U(2)O_8$  принадлежат двум нитратным группам, что приводит к образованию комплексов  $UrO_2(NO_3)_2$ . Длины связей N-O до мостиковых атомов кислорода составляют от 1.27 до 1.28 Å, в то время как расстояние до несвязанных с уранильной дипирамидой атомов кислорода значительно короче  $N(1)-O(18)=1.21$  Å.

В структуре присутствует две симметрично-независимые позиции атомов хрома  $Cr^{6+}$ , которые имеют тетраэдрическое окружение атомами кислорода. Длины связей Cr-O внутри тетраэдров  $CrO_4$  находятся в пределах от 1.59 до 1.68 Å. Пенагональные дипирамиды уранила  $U(1)O_7$  связаны четырьмя своими экваториальными вершинами с вершинами тетраэдров  $CrO_4$ , а атом OW(14) остается в незадействованной вершине, принадлежащей молекуле воды. Относительно плоскости цепочки тетраэдры ориентированы вверх и вниз свободными вершинами. Простые цепочки  $[(UO_2)(CrO_4)_2(H_2O)]$  дополнены уранил-нитратными комплексами  $UrO_2(NO_3)_2$ , в результате формируются одномерные комплексы  ${}^{\infty}[(UO_2)_2(NO_3)_2(CrO_4)_2(H_2O)]^{2-}$  почти параллельные направлению  $c$  (рис. 23). Катионы диметиламмония, как и молекулы воды, локализованы в пространстве между  ${}^{\infty}[(UO_2)_2(NO_3)_2(CrO_4)_2(H_2O)]^{2-}$  обеспечивают стабильность структуры.

Таблица 5. Кристаллографические параметры соединения  $(CH_3)_2(NH_2)_2[(UO_2)_2(NO_3)_2(CrO_4)_2(H_2O)]H_2O$ .

|                         |              |
|-------------------------|--------------|
| a (Å)                   | 8.384(5),    |
| b (Å)                   | 10.715(6)    |
| c (Å)                   | 14.211(8)    |
| V (Å <sup>3</sup> )     | 1161.4(11)   |
| $\alpha^\circ$          | 73.444(10)   |
| $\beta^\circ$           | 85.231(10)   |
| $\gamma^\circ$          | 71.646(10)   |
| Пространственная группа | P-1          |
| Излучение               | MoK $\alpha$ |
| Всего рефлексов         | 10,237       |
| Уникальных рефлексов    | 7476         |
| R <sub>1</sub>          | 0.0280       |

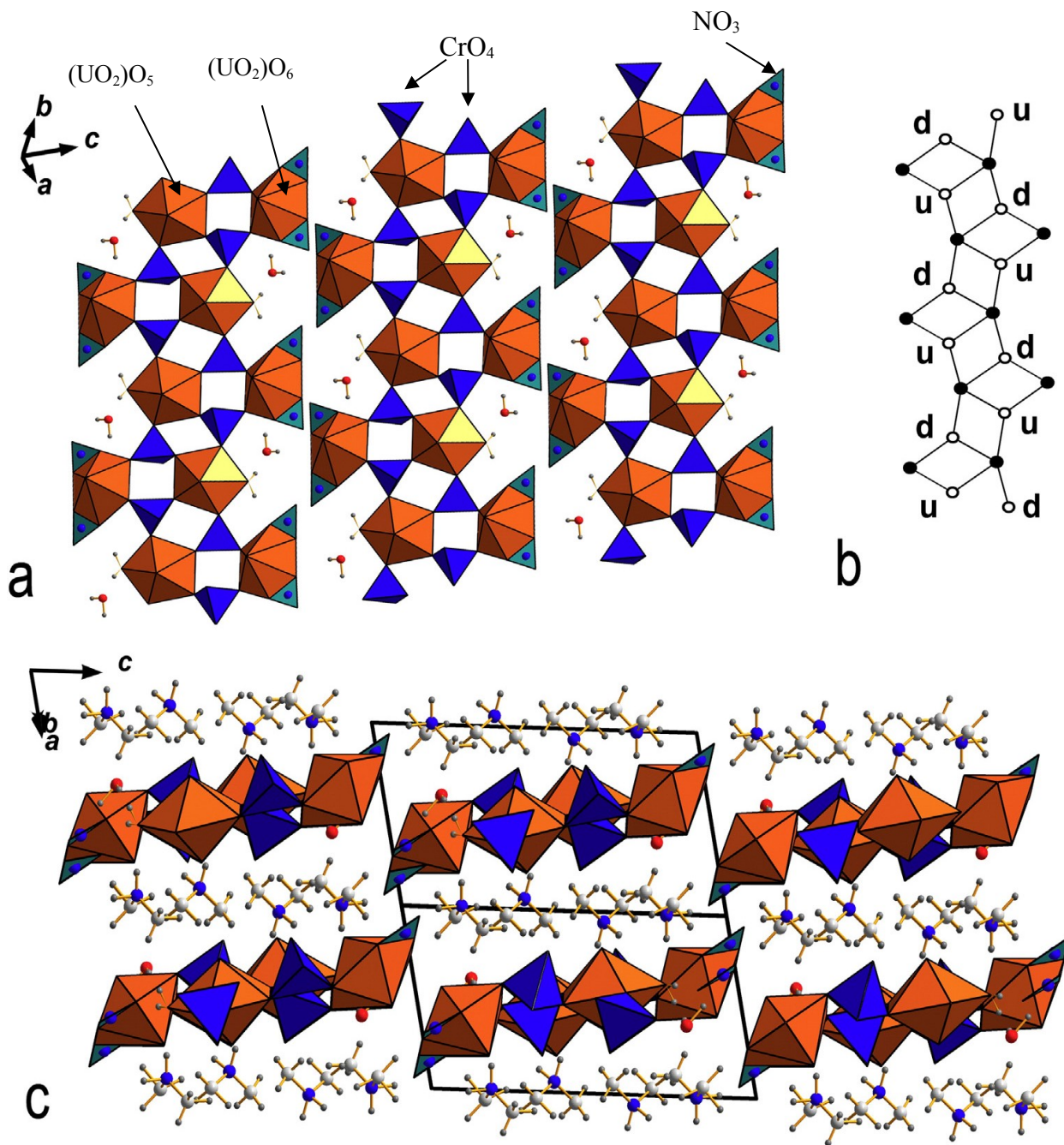


Рисунок 23. Полиэдрическое (а), изображение графа (b) соединения  $(CH_3)_2(NH_2)_2[(UO_2)_2(NO_3)_2(CrO_4)_2(H_2O)]H_2O$  (символами u (вверх) и d (вниз) показана ориентировка свободной вершины тетраэдров  $CrO_4$ ) и общая проекция структуры (с). Атомы азота N показаны синими шарами, углерода C – светло-серыми, кислорода O – красными и водорода H – темно-серыми маленькими шарами (O.I. Siidra et al., 2014).

Таблица 6. Таблица длин связей в соединении  $(CH_3)_2(NH_2)_2[(UO_2)_2(NO_3)_2(CrO_4)_2(H_2O)]H_2O$

| Атом 1 | Атом 2 | Длина Å |
|--------|--------|---------|
| U1     | O6     | 1.7705  |
| U1     | O9     | 1.7755  |
| U1     | O7     | 2.3483  |
| U1     | O5     | 2.3593  |
| U1     | O1     | 2.3665  |
| U1     | O4     | 2.3801  |
| U1     | OW14   | 2.5103  |
| U1     | H2     | 2.9134  |
| U2     | O12    | 1.7679  |
| U2     | O8     | 1.7722  |
| U2     | O2     | 2.3476  |
| U2     | O3     | 2.3586  |
| U2     | O17    | 2.5397  |
| U2     | O13    | 2.5559  |
| U2     | O11    | 2.5722  |
| U2     | O16    | 2.5912  |
| Cr1    | O10    | 1.6003  |
| Cr1    | O4     | 1.6652  |
| Cr1    | O5     | 1.6754  |
| Cr1    | O2     | 1.6836  |
| Cr2    | O15    | 1.5911  |
| Cr2    | O7     | 1.6647  |
| Cr2    | O1     | 1.6649  |
| Cr2    | O3     | 1.6699  |
| N1     | O18    | 1.2105  |
| N1     | O11    | 1.2738  |
| N1     | O16    | 1.2766  |
| N1     | H3     | 2.6470  |
| N1     | O19    | 2.9465  |
| N2     | O19    | 1.2092  |
| N2     | O13    | 1.2675  |
| N2     | O17    | 1.2872  |
| N2     | H17    | 2.8501  |
| N2     | O12    | 2.9828  |
| N3     | H4     | 1.0034  |
| N3     | H5     | 1.0119  |
| N3     | C4     | 1.4623  |
| N3     | C1     | 1.4636  |
| N3     | H6     | 1.8727  |
| N3     | H10    | 1.8989  |
| N3     | H11    | 1.9013  |
| N3     | H7     | 1.9847  |
| N3     | H8     | 1.9867  |
| N3     | H9     | 2.1749  |
| N3     | O15    | 2.9706  |
| N4     | H15    | 1.0315  |
| N4     | H17    | 1.0551  |
| N4     | C3     | 1.4145  |
| N4     | C2     | 1.4955  |
| N4     | H18    | 1.8043  |
| N4     | H13    | 1.9335  |
| N4     | H12    | 2.0106  |
| N4     | H14    | 2.0671  |
| N4     | H16    | 2.0921  |



|    |     |        |
|----|-----|--------|
| N4 | H20 | 2.1019 |
| C1 | H6  | 0.9057 |
| C1 | H7  | 0.9795 |
| C1 | H8  | 0.9954 |
| C1 | N3  | 1.4636 |
| C1 | H5  | 2.0713 |
| C1 | H4  | 2.1862 |
| C1 | H10 | 2.3562 |
| C1 | C4  | 2.4877 |
| C1 | H11 | 2.6725 |
| C2 | H13 | 0.9474 |
| C2 | H16 | 1.0071 |
| C2 | H14 | 1.0072 |

|    |     |        |
|----|-----|--------|
| C2 | N4  | 1.4955 |
| C2 | H17 | 2.0831 |
| C2 | H15 | 2.0905 |
| C2 | C3  | 2.4500 |
| C2 | H18 | 2.6295 |
| C2 | H20 | 2.9215 |
| C3 | H18 | 1.0380 |
| C3 | H20 | 1.0692 |
| C3 | H12 | 1.2103 |
| C3 | N4  | 1.4145 |
| C3 | H17 | 1.8989 |
| C3 | H15 | 2.2241 |

|    |     |        |
|----|-----|--------|
| C3 | C2  | 2.4500 |
| C3 | H13 | 2.4847 |
| C3 | H14 | 2.7384 |
| C4 | H11 | 0.9883 |
| C4 | H9  | 1.0157 |
| C4 | H10 | 1.0479 |
| C4 | N3  | 1.4623 |
| C4 | H4  | 1.9888 |
| C4 | H5  | 2.0184 |
| C4 | C1  | 2.4877 |
| C4 | H7  | 2.5632 |
| C4 | H6  | 2.6305 |

Таблица № 8. Координаты атомов в соединении  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ 

| Атом | <i>x</i>     | <i>Y</i>     | <i>z</i>    | <i>U</i> <sub>eq</sub> | <i>U</i> <sub>11</sub> | <i>U</i> <sub>22</sub> | <i>U</i> <sub>33</sub> | <i>U</i> <sub>23</sub> | <i>U</i> <sub>13</sub> | <i>U</i> <sub>12</sub> |
|------|--------------|--------------|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| U1   | 0,275266(15) | 0,287048(12) | 0,406901(9) | 0,02303(4)             | 0,02383(6)             | 0,01911(6)             | 0,02213(7)             | -0,00645(5)            | 0,00047(5)             | -0,00039(4)            |
| U2   | 0,218403(16) | 0,157018(13) | 0,861292(9) | 0,02547(4)             | 0,02583(7)             | 0,02675(7)             | 0,02185(7)             | -0,00893(5)            | -0,00228(5)            | -0,00264(5)            |
| Cr1  | 0,37584(7)   | 0,01524(6)   | 0,64636(4)  | 0,02420(11)            | 0,0225(2)              | 0,0217(2)              | 0,0227(3)              | -0,0071(2)             | 0,0007(2)              | 0,0019(2)              |
| Cr2  | 0,13869(7)   | 0,43471(6)   | 0,62431(4)  | 0,02540(12)            | 0,0283(3)              | 0,0203(2)              | 0,0222(3)              | -0,0049(2)             | 0,0006(2)              | -0,0007(2)             |
| O1   | 0,1434(4)    | 0,3359(3)    | 0,5516(2)   | 0,0351(6)              | 0,0398(15)             | 0,0331(15)             | 0,0270(14)             | -0,0136(12)            | 0,0018(12)             | 0,0009(12)             |
| O2   | 0,3965(4)    | 0,0695(3)    | 0,7434(2)   | 0,0337(6)              | 0,0345(14)             | 0,0349(15)             | 0,0307(14)             | -0,0170(12)            | 0,0029(11)             | -0,0025(12)            |
| O3   | 0,2432(3)    | 0,3405(3)    | 0,72862(19) | 0,0319(6)              | 0,0332(14)             | 0,0325(14)             | 0,0257(13)             | -0,0056(11)            | -0,0031(11)            | -0,0052(11)            |
| O4   | 0,4274(3)    | 0,1161(3)    | 0,54378(19) | 0,0317(6)              | 0,0290(13)             | 0,0284(13)             | 0,0273(13)             | -0,0025(11)            | 0,0006(10)             | 0,0009(10)             |
| O5   | 0,5021(4)    | -0,1458(3)   | 0,6638(2)   | 0,0367(7)              | 0,0421(16)             | 0,0261(13)             | 0,0287(14)             | -0,0069(11)            | 0,0036(12)             | 0,0066(12)             |
| O6   | 0,1387(4)    | 0,1891(3)    | 0,4095(2)   | 0,0378(7)              | 0,0409(16)             | 0,0367(16)             | 0,0377(16)             | -0,0114(13)            | -0,0003(13)            | -0,0131(13)            |
| O7   | -0,0608(3)   | 0,5057(3)    | 0,6497(2)   | 0,0370(7)              | 0,0316(14)             | 0,0320(14)             | 0,0309(14)             | -0,0054(12)            | -0,0002(11)            | 0,0100(11)             |
| O8   | 0,0423(3)    | 0,1481(3)    | 0,8055(2)   | 0,0363(6)              | 0,0288(14)             | 0,0439(17)             | 0,0375(16)             | -0,0162(13)            | -0,0018(12)            | -0,0078(12)            |
| O9   | 0,4117(4)    | 0,3858(3)    | 0,4034(2)   | 0,0384(7)              | 0,0379(16)             | 0,0312(15)             | 0,0457(17)             | -0,0079(13)            | 0,0029(13)             | -0,0129(12)            |
| O10  | 0,1863(4)    | 0,0169(3)    | 0,6398(2)   | 0,0413(7)              | 0,0306(14)             | 0,0446(18)             | 0,0496(19)             | -0,0157(15)            | 0,0005(13)             | -0,0104(13)            |
| O11  | 0,0380(4)    | 0,2304(3)    | 1,0029(2)   | 0,0430(8)              | 0,0306(14)             | 0,0446(18)             | 0,0496(19)             | -0,0157(15)            | 0,0005(13)             | -0,0104(13)            |
| O12  | 0,3920(4)    | 0,1660(3)    | 0,9184(2)   | 0,0388(7)              | 0,0465(18)             | 0,0417(17)             | 0,0292(15)             | -0,0079(13)            | 0,0024(13)             | 0,0005(14)             |
| O13  | -0,2002(4)   | 0,0212(3)    | 1,0224(2)   | 0,0457(8)              | 0,054(2)               | -0,0383(17)            | 0,0383(17)             | 0,0074(14)             | 0,0023(15)             | 0,0078(15)             |
| O14  | 0,2505(4)    | 0,3550(3)    | 0,2227(2)   | 0,0466(8)              | 0,0527(19)             | 0,0460(18)             | 0,0249(14)             | -0,0033(13)            | 0,0007(13)             | 0,0015(15)             |
| O15  | 0,2221(5)    | 0,5508(3)    | 0,5701(2)   | 0,0488(8)              | 0,062(2)               | 0,0384(17)             | 0,0445(19)             | -0,0010(15)            | 0,0057(16)             | -0,0246(16)            |
| O16  | 0,0252(4)    | 0,3950(3)    | 0,8718(2)   | 0,0452(8)              | 0,062(2)               | 0,0339(16)             | 0,0309(15)             | -0,0103(13)            | 0,0122(14)             | -0,0039(15)            |
| O17  | 0,3241(5)    | -0,1018(3)   | 0,9041(3)   | 0,0494(8)              | 0,065(2)               | 0,0320(16)             | 0,0449(19)             | -0,0103(14)            | -0,0013(17)            | -0,0057(15)            |
| O18  | -0,1335(5)   | 0,4349(4)    | 0,9951(3)   | 0,0556(10)             | 0,059(2)               | 0,048(2)               | 0,055(2)               | -0,0285(18)            | 0,0184(18)             | -0,0014(17)            |
| O19  | 0,3038(5)    | -0,2429(3)   | 1,0486(3)   | 0,0621(11)             | 0,057(2)               | 0,0333(17)             | 0,081(3)               | 0,0150(17)             | -0,017(2)              | -0,0158(16)            |
| OW20 | 0,2726(6)    | 0,1202(6)    | 0,1771(4)   | 0,0997(19)             | 0,084(3)               | 0,110(4)               | 0,099(4)               | -0,073(3)              | -0,047(3)              | 0,031(3)               |
| N1   | -0,0278(5)   | 0,3562(4)    | 0,9583(3)   | 0,0365(8)              | 0,0408(19)             | 0,0396(19)             | 0,0293(17)             | -0,0177(15)            | 0,0022(14)             | -0,0056(15)            |
| N2   | 0,2776(5)    | -0,1275(4)   | 0,9945(3)   | 0,0435(9)              | 0,039(2)               | 0,037(2)               | 0,054(2)               | -0,0039(18)            | -0,0081(18)            | -0,0157(16)            |
| N3   | 0,1694(6)    | 0,7704(5)    | 0,3838(4)   | 0,0594(12)             | 0,050(3)               | 0,068(3)               | 0,059(3)               | -0,007(2)              | -0,003(2)              | -0,026(2)              |
| N4   | 0,3361(7)    | -0,3301(5)   | 0,8151(4)   | 0,0696(14)             | 0,078(4)               | 0,052(3)               | 0,085(4)               | -0,024(3)              | 0,011(3)               | -0,026(3)              |
| C1   | -0,1912(8)   | 0,1361(7)    | 0,5612(5)   | 0,0654(16)             | 0,056(3)               | 0,069(4)               | 0,083(4)               | -0,037(4)              | 0,004(3)               | -0,023(3)              |
| C2   | 0,1721(10)   | -0,2876(8)   | 0,7620(5)   | 0,083(2)               | 0,096(5)               | 0,089(5)               | 0,065(4)               | 0,009(4)               | -0,020(4)              | -0,053(4)              |
| C3   | 0,5723(9)    | 0,4762(6)    | 0,1594(6)   | 0,079(2)               | 0,085(5)               | 0,046(3)               | 0,097(5)               | -0,013(3)              | 0,029(4)               | -0,017(3)              |
| C4   | -0,3117(9)   | 0,2734(7)    | 0,6816(6)   | 0,083(2)               | 0,067(4)               | 0,061(4)               | 0,120(6)               | -0,037(4)              | 0,033(4)               | -0,017(3)              |



При синтезе соединения  $(15\text{-crown-5})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{3,5}$  использовались следующие компоненты: 0,001 гр  $\text{CrO}_3$ , 0,06 гр  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 5 мл дистиллированной воды и 0,10 мл 15-crown-5. Следует отметить, что хром не входит в структуру этого соединения.  $\text{CrO}_3$  хорошо известен как сильный окислитель, что играет свою роль при образовании соединения. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (табл. 9).

В структуре соединения присутствуют две симметрично независимые позиции катиона  $\text{U}^{6+}$ , которые формируют уранильные комплексы  $(\text{UO}_2)^{2+}$  с длиной связи  $\text{U}^{6+}\text{-O}_{\text{Ur}}$  около 1,8 Å. Уранил-ионы координированы шестью атомами кислорода с образованием гексагональных дипирамид  $\text{UrO}_6$ . В дипирамидах  $\text{U}(1)\text{O}_8$  и  $\text{U}(2)\text{O}_8$  атомы  $\text{OW}(1)$ ,  $\text{OW}(2)$ ,  $\text{OW}(3)$  и  $\text{OW}(4)$  принадлежат  $\text{H}_2\text{O}$  группам. Треугольники  $\text{NO}_3$  связаны с одним из шести экваториальных ребер дипирамиды  $\text{UrO}_6$ .  $\text{U}(1)\text{O}_8$  и  $\text{U}(2)\text{O}_8$  объединены через атомы  $\text{O}(5)$  и  $\text{O}(6)$  формируя комплексы  ${}^\infty[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2]$ , имеющие угол  $\text{U}(1)\text{-O}(5)\text{-U}(2)$  равный  $132.73(1)^\circ$  (рис 22b). Нейтральные молекулы воды и 15-crown-5 упакованы вокруг комплексов  ${}^\infty[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2]$ , которые обеспечивают стабильность структуры при помощи водородных и Ван-дер-Ваальсовых связей (рис. 24).

В данном соединении впервые встречены подобные неорганические комплексы, темплатированные органическими молекулами.

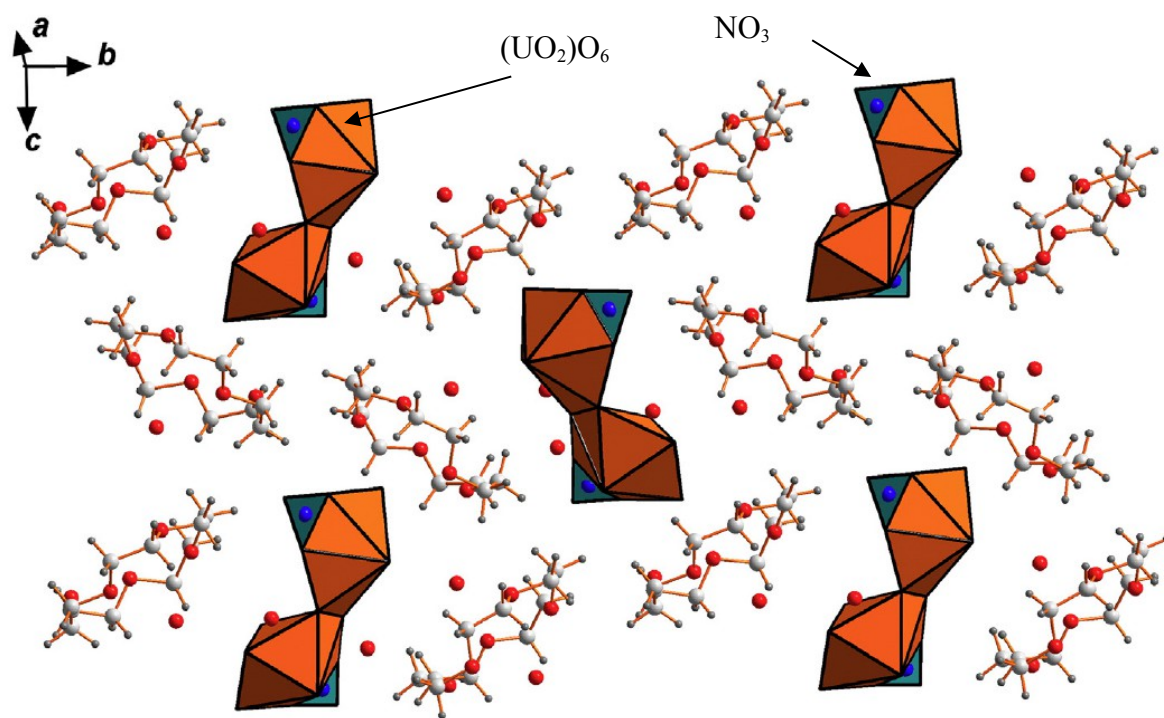


Рисунок 24. Общая проекция структуры соединения  $(15\text{-crown-5})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{3,5}$ . Атомы С показаны светло-серыми, кислорода О – красными и водорода Н – темно-серыми маленькими шарами (O.I. Siidra et al., 2014).

Оба новых соединения  $(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$  и  $(15\text{-crown-5})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{3,5}$  имеют в своей основе комплексы  $[(\text{UO}_2)_6(\text{NO}_3)_n]$  ( $n = 1, 2$ ), темплатированные органическими молекулами, нейтральные  ${}^\infty[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2]$



и отрицательно заряженные комплексы  $\infty^1[(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  различной размерности. Следует отметить роль групп  $\text{NO}_3$  в стабилизации структур этих соединений. В обоих соединениях неорганические составляющие структур взаимодействуют с молекулами диметиламина или 15-crown-5 при помощи достаточно слабых водородных или Ван-дер-Ваальсовых связей.

Структура соединения  $(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$  является первой, в которой обнаружены одномерные цепочки с двумя различными типами координационных полиэдров  $(\text{UO}_2)^{2+}$  ( $\text{UrO}_5$ ,  $\text{UrO}_6$ ) среди кислородных соединений шестивалентного урана с тетраэдрическими  $\text{TO}_4$  (где  $\text{T}=\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Se}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  и др.) или псевдотетраэдрическими оксоанионами ( $\text{TO}_3$ ,  $\text{T} = \text{As}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$  и др.). Протонированные молекулы диметиламина играют важную роль в компенсации отрицательного заряда комплекса  $\infty^1[(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ .

Соединение  $(15\text{-crown-5})_2 [(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{3.5}$  представляет собой редкий пример органически темплатированного уранильного соединения с нейтральными органической и неорганической составляющими и может быть описано как органо-неорганический композит.

Таблица 9. Таблица кристаллографических параметров  $(15\text{-crown-5})_2 [(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{3.5}$

|                         |                    |
|-------------------------|--------------------|
| a (Å)                   | 15.7811(6)         |
| b (Å)                   | 19.8708(14)        |
| c (Å)                   | 13.2760(6)         |
| V (Å <sup>3</sup> )     | 4090.6(4)          |
| $\beta$ °               | 100.710(2)°,       |
| Пространственная группа | P2 <sub>1</sub> /c |
| Излучение               | MoK $\alpha$       |
| Всего рефлексов         | 9082               |
| Уникальных рефлексов    | 5926               |
| R <sub>1</sub>          | 0.055              |

Таблица 10. Длины связей в соединении (15-crown-5)<sub>2</sub> [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]  
(H<sub>2</sub>O)<sub>3.5</sub>

| Атом 1 | Атом 2 | Длина Å |    |      |        |     |      |        |
|--------|--------|---------|----|------|--------|-----|------|--------|
| U1     | O2     | 1.7608  | C3 | H3A  | 0.9986 | C7  | H4A  | 2.7291 |
| U1     | O1     | 1.7703  | C3 | H3B  | 0.9994 | C8  | H8A  | 0.9999 |
| U1     | O5     | 2.3060  | C3 | O13  | 1.4555 | C8  | H8B  | 1.0004 |
| U1     | O6     | 2.3608  | C3 | C1   | 1.4924 | C8  | O21  | 1.4404 |
| U1     | OW2    | 2.4355  | C3 | H1B  | 2.0625 | C8  | C9   | 1.4648 |
| U1     | OW1    | 2.4976  | C3 | H1A  | 2.0630 | C8  | H9A  | 2.0388 |
| U1     | O10    | 2.5318  | C3 | O14  | 2.3589 | C8  | H9B  | 2.0402 |
| U1     | O11    | 2.5494  | C3 | C5   | 2.3764 | C8  | O20  | 2.2808 |
| U1     | N2     | 2.9623  | C3 | H5B  | 2.5450 | C8  | C20  | 2.3461 |
| U2     | O3     | 1.7719  | C3 | H5A  | 2.6588 | C8  | H20B | 2.5557 |
| U2     | O4     | 1.7922  | C3 | H7B  | 2.9826 | C8  | H20A | 2.5794 |
| U2     | O5     | 2.3417  | C4 | H4A  | 0.9994 | C9  | H9A  | 0.9995 |
| U2     | O6     | 2.3668  | C4 | H4B  | 1.0011 | C9  | H9B  | 0.9997 |
| U2     | OW4    | 2.4353  | C4 | C11  | 1.4312 | C9  | O20  | 1.3651 |
| U2     | OW3    | 2.4732  | C4 | O16  | 1.4688 | C9  | C8   | 1.4648 |
| U2     | O7     | 2.5300  | C4 | H11A | 2.0077 | C9  | H8B  | 2.0422 |
| U2     | O9     | 2.5546  | C4 | H11B | 2.0083 | C9  | H8A  | 2.0432 |
| U2     | N1     | 2.9822  | C4 | O19  | 2.3245 | C9  | O21  | 2.3187 |
| N1     | O7     | 1.2499  | C4 | C7   | 2.4209 | C9  | C16  | 2.3909 |
| N1     | O8     | 1.2715  | C4 | H7B  | 2.6053 | C9  | H16A | 2.5592 |
| N1     | O9     | 1.2945  | C4 | H7A  | 2.6828 | C9  | H16B | 2.7116 |
| N1     | U2     | 2.9822  | C5 | H5A  | 0.9992 | C10 | H10A | 1.0000 |
| N2     | O11    | 1.2374  | C5 | H5B  | 1.0004 | C10 | H10B | 1.0001 |
| N2     | O12    | 1.2647  | C5 | O13  | 1.3986 | C10 | O18  | 1.4099 |
| N2     | O10    | 1.2896  | C5 | C10  | 1.5021 | C10 | C5   | 1.5021 |
| N2     | H12B   | 2.9064  | C5 | H10B | 2.0666 | C10 | H5A  | 2.0769 |
| N2     | U1     | 2.9623  | C5 | H10A | 2.0669 | C10 | H5B  | 2.0770 |
| C1     | H1B    | 0.9988  | C5 | C3   | 2.3764 | C10 | O13  | 2.3193 |
| C1     | H1A    | 0.9995  | C5 | O18  | 2.3790 | C10 | C13  | 2.4216 |
| C1     | O14    | 1.4338  | C5 | H3A  | 2.4743 | C10 | H13A | 2.5841 |
| C1     | C3     | 1.4924  | C5 | H3B  | 2.7561 | C10 | H13B | 2.7374 |
| C1     | H3B    | 2.0604  | C6 | H6A  | 0.9996 | C11 | H11A | 1.0001 |
| C1     | H3A    | 2.0607  | C6 | H6B  | 1.0006 | C11 | H11B | 1.0012 |
| C1     | O13    | 2.3930  | C6 | C16  | 1.4243 | C11 | C4   | 1.4312 |
| C1     | C2     | 2.4274  | C6 | O15  | 1.4652 | C11 | O19  | 1.4358 |
| C1     | H2B    | 2.4937  | C6 | H16B | 1.9998 | C11 | H4A  | 2.0041 |
| C1     | H7B    | 2.9747  | C6 | H16A | 2.0009 | C11 | H4B  | 2.0052 |
| C2     | H2B    | 0.9993  | C6 | O20  | 2.3538 | C11 | O16  | 2.3679 |
| C2     | H2A    | 1.0001  | C6 | C12  | 2.4418 | C11 | C17  | 2.4095 |
| C2     | O14    | 1.4147  | C6 | H12A | 2.5687 | C11 | H17B | 2.4389 |
| C2     | C14    | 1.5319  | C6 | H12B | 2.7844 | C11 | H10B | 2.9301 |
| C2     | H14A   | 2.1079  | C7 | H7B  | 0.9998 | C12 | H12A | 0.9989 |
| C2     | H14B   | 2.1092  | C7 | H7A  | 0.9999 | C12 | H12B | 1.0007 |
| C2     | O17    | 2.3270  | C7 | O16  | 1.4348 | C12 | O15  | 1.4883 |
| C2     | C1     | 2.4274  | C7 | C12  | 1.5389 | C12 | C7   | 1.5389 |
| C2     | H1A    | 2.6721  | C7 | H12B | 2.1105 | C12 | H7A  | 2.1073 |
| C2     | H1B    | 2.6721  | C7 | H12A | 2.1108 | C12 | H7B  | 2.1083 |
| C2     | H12B   | 2.9146  | C7 | O15  | 2.4063 | C12 | O16  | 2.3865 |
|        |        |         | C7 | C4   | 2.4209 | C12 | C6   | 2.4418 |
|        |        |         | C7 | H4B  | 2.5586 | C12 | H6A  | 2.5117 |

|     |      |        |
|-----|------|--------|
| C12 | H6B  | 2.8003 |
| C12 | H20B | 2.8497 |
| C13 | H13A | 0.9997 |
| C13 | H13B | 0.9998 |
| C13 | O18  | 1.4203 |
| C13 | C15  | 1.4747 |
| C13 | H15A | 2.0515 |
| C13 | H15B | 2.0527 |
| C13 | O22  | 2.3738 |
| C13 | C10  | 2.4216 |
| C13 | H10B | 2.5557 |
| C13 | H10A | 2.7736 |
| C14 | H14A | 1.0000 |
| C14 | H14B | 1.0012 |
| C14 | O17  | 1.4152 |
| C14 | C2   | 1.5319 |
| C14 | H2B  | 2.0854 |
| C14 | H2A  | 2.0862 |
| C14 | C18  | 2.3907 |
| C14 | O14  | 2.4464 |
| C14 | H18A | 2.4957 |
| C14 | H18B | 2.8124 |
| C15 | H15B | 1.0000 |
| C15 | H15A | 1.0000 |
| C15 | C13  | 1.4747 |
| C15 | O22  | 1.5033 |
| C15 | H13B | 2.0416 |
| C15 | H13A | 2.0418 |
| C15 | O18  | 2.3697 |
| C15 | C19  | 2.4150 |
| C15 | H19B | 2.6120 |
| C15 | H19A | 2.6427 |
| C15 | H1A  | 2.7278 |
| C16 | H16A | 0.9994 |
| C16 | H16B | 1.0005 |
| C16 | C6   | 1.4243 |
| C16 | O20  | 1.4694 |
| C16 | H6B  | 1.9980 |
| C16 | H6A  | 1.9991 |
| C16 | O15  | 2.3594 |
| C16 | C9   | 2.3909 |
| C16 | H9A  | 2.5382 |
| C16 | H9B  | 2.6968 |
| C17 | H17B | 0.9984 |
| C17 | H17A | 0.9990 |
| C17 | O19  | 1.4200 |
| C17 | C20  | 1.4813 |
| C17 | H20B | 2.0548 |
| C17 | H20A | 2.0552 |
| C17 | O21  | 2.3104 |
| C17 | C11  | 2.4095 |
| C17 | H11B | 2.5537 |
| C17 | H11A | 2.7404 |
| C17 | H10B | 2.9114 |

|     |      |        |
|-----|------|--------|
| C18 | H18A | 0.9995 |
| C18 | H18B | 1.0002 |
| C18 | C19  | 1.5360 |
| C18 | O17  | 1.5423 |
| C18 | H19B | 2.1080 |
| C18 | H19A | 2.1088 |
| C18 | O22  | 2.3783 |
| C18 | C14  | 2.3907 |
| C18 | H14A | 2.5341 |
| C18 | H14B | 2.6497 |
| C18 | HW1B | 2.7084 |
| C19 | H19A | 0.9997 |
| C19 | H19B | 1.0010 |
| C19 | O22  | 1.4569 |
| C19 | C18  | 1.5360 |
| C19 | H18B | 2.1185 |
| C19 | H18A | 2.1193 |
| C19 | O17  | 2.3688 |
| C19 | C15  | 2.4150 |
| C19 | HW1B | 2.5153 |
| C19 | H15B | 2.5898 |
| C19 | H15A | 2.6866 |
| C20 | H20B | 0.9994 |
| C20 | H20A | 0.9999 |
| C20 | O21  | 1.3965 |
| C20 | C17  | 1.4813 |
| C20 | H17A | 2.0247 |
| C20 | H17B | 2.0250 |
| C20 | C8   | 2.3461 |
| C20 | O19  | 2.4834 |
| C20 | H8B  | 2.4848 |
| C20 | H8A  | 2.6934 |
| C20 | H12A | 2.9991 |



Таблица 11. Координаты атомов в соединении  $(15\text{-crown-5})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{3.5}$ 

| Атом | $x$       | $Y$       | $z$        | $U_{\text{eq}}$ | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$    | $U_{23}$     | $U_{13}$    | $U_{12}$    |
|------|-----------|-----------|------------|-----------------|-----------|-----------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| U1   | 0.2579(0) | 0.5425(0) | 0.3627(0)  | 0.01392(11)     | 0.0157(3) | 0.0133(3) | 0.01243(13) | -0.00082(12) | 0.00176(12) | 0.00034(11) |
| U2   | 0.2992(0) | 0.4417(0) | 0.6507(0)  | 0.01519(11)     | 0.0200(3) | 0.0119(3) | 0.01384(14) | -0.00004(12) | 0.00361(12) | 0.00100(11) |
| O1   | 0.3226(5) | 0.5002(6) | 0.2872(5)  | 0.021(2)        | 0.017(5)  | 0.037(8)  | 0.009(2)    | 0.003(3)     | 0.002(2)    | -0.006(3)   |
| O2   | 0.1923(6) | 0.5873(7) | 0.4332(6)  | 0.030(3)        | 0.025(6)  | 0.033(10) | 0.034(4)    | 0.007(4)     | 0.012(4)    | -0.011(4)   |
| O3   | 0.2269(6) | 0.5071(6) | 0.6679(7)  | 0.0247(19)      | 0.030(5)  | 0.009(7)  | 0.024(3)    | 0.007(3)     | 0.007(3)    | 0.003(3)    |
| O4   | 0.3689(6) | 0.3723(6) | 0.6377(5)  | 0.0209(18)      | 0.021(5)  | 0.015(6)  | 0.019(3)    | -0.010(3)    | -0.002(3)   | 0.003(3)    |
| O5   | 0.2693(6) | 0.4513(5) | 0.4718(5)  | 0.0193(19)      | 0.022(5)  | 0.027(7)  | 0.013(2)    | -0.010(3)    | -0.001(3)   | 0.006(3)    |
| O6   | 0.3440(5) | 0.4955(6) | 0.5104(5)  | 0.021(2)        | 0.025(5)  | 0.014(7)  | 0.024(3)    | 0.000(3)     | -0.002(3)   | 0.007(3)    |
| OW1  | 0.2506(5) | 0.6368(6) | 0.2370(6)  | 0.0217(19)      | 0.016(5)  | 0.022(7)  | 0.020(3)    | -0.003(3)    | 0.002(3)    | -0.003(3)   |
| OW2  | 0.3730(5) | 0.6229(6) | 0.4213(5)  | 0.0193(18)      | 0.036(7)  | 0.037(11) | 0.023(3)    | 0.005(4)     | 0.013(3)    | 0.014(4)    |
| OW3  | 0.2650(6) | 0.3769(7) | 0.7971(6)  | 0.031(3)        | 0.014(6)  | 0.035(9)  | 0.034(4)    | -0.009(3)    | 0.007(3)    | 0.011(4)    |
| OW4  | 0.1718(5) | 0.3743(7) | 0.5861(6)  | 0.027(2)        | 0.023(7)  | 0.042(11) | 0.018(4)    | 0.006(5)     | -0.007(4)   | -0.003(4)   |
| N1   | 0.4376(7) | 0.5170(8) | 0.7891(7)  | 0.029(3)        | 0.015(7)  | 0.035(10) | 0.025(4)    | -0.002(4)    | -0.006(4)   | 0.002(4)    |
| N2   | 0.1005(7) | 0.4840(8) | 0.2367(7)  | 0.026(3)        | 0.031(6)  | 0.026(8)  | 0.014(3)    | -0.009(4)    | 0.002(3)    | -0.001(3)   |
| O7   | 0.4244(6) | 0.5227(6) | 0.6937(5)  | 0.024(2)        | 0.017(7)  | 0.070(14) | 0.037(5)    | 0.001(4)     | -0.004(4)   | -0.030(6)   |
| O8   | 0.4918(7) | 0.5526(8) | 0.8493(7)  | 0.042(4)        | 0.038(6)  | 0.026(9)  | 0.014(3)    | -0.002(4)    | 0.013(3)    | 0.003(3)    |
| O9   | 0.3889(6) | 0.4740(7) | 0.8245(5)  | 0.025(2)        | 0.026(6)  | 0.013(7)  | 0.030(4)    | 0.000(3)     | -0.001(3)   | 0.010(3)    |
| O10  | 0.1360(6) | 0.5377(6) | 0.2091(6)  | 0.024(2)        | 0.030(6)  | 0.020(8)  | 0.032(4)    | 0.000(3)     | 0.002(4)    | 0.007(4)    |
| O11  | 0.1358(6) | 0.4574(6) | 0.3180(7)  | 0.028(2)        | 0.028(7)  | 0.057(13) | 0.044(5)    | -0.011(5)    | -0.025(5)   | 0.000(6)    |
| O12  | 0.0384(7) | 0.4573(8) | 0.1759(8)  | 0.047(4)        | 0.019(5)  | 0.022(7)  | 0.028(3)    | 0.000(3)     | -0.008(3)   | 0.006(3)    |
| O13  | 0.3954(5) | 0.6483(6) | 0.0938(6)  | 0.025(2)        | 0.013(5)  | 0.029(8)  | 0.025(3)    | 0.004(3)     | 0.007(3)    | -0.001(3)   |
| O14  | 0.2256(5) | 0.5865(6) | 0.0315(6)  | 0.022(2)        | 0.028(6)  | 0.013(8)  | 0.031(4)    | 0.004(3)     | 0.009(3)    | 0.005(4)    |
| O15  | 0.1715(6) | 0.4094(6) | 0.9444(6)  | 0.024(2)        | 0.028(6)  | 0.018(7)  | 0.022(3)    | -0.001(3)    | 0.003(3)    | -0.005(3)   |
| O16  | 0.3184(6) | 0.1630(6) | 0.5282(5)  | 0.023(2)        | 0.030(7)  | 0.025(10) | 0.045(5)    | 0.005(4)     | 0.008(4)    | -0.003(5)   |
| O17  | 0.1088(6) | 0.6921(8) | 0.0391(7)  | 0.033(3)        | 0.018(6)  | 0.027(9)  | 0.036(4)    | -0.002(3)    | -0.002(3)   | -0.004(4)   |
| O18  | 0.3707(6) | 0.7389(7) | 0.2398(7)  | 0.028(2)        | 0.030(6)  | 0.027(8)  | 0.019(3)    | 0.005(4)     | -0.008(3)   | -0.001(3)   |
| O19  | 0.3710(6) | 0.2358(6) | 0.3623(5)  | 0.027(2)        | 0.032(7)  | 0.041(11) | 0.026(4)    | 0.004(4)     | 0.000(4)    | 0.010(4)    |
| O20  | 0.0774(6) | 0.3021(8) | 0.8369(6)  | 0.034(3)        | 0.029(7)  | 0.029(10) | 0.047(5)    | 0.002(4)     | -0.008(4)   | -0.007(5)   |
| O21  | 0.2035(7) | 0.2704(8) | 0.2656(8)  | 0.037(3)        | 0.030(6)  | 0.025(9)  | 0.035(4)    | -0.009(4)    | -0.004(4)   | 0.000(4)    |
| O22  | 0.2199(6) | 0.7947(7) | 0.1359(7)  | 0.031(3)        | 0.040(8)  | 0.015(8)  | 0.012(3)    | -0.005(4)    | -0.005(4)   | 0.002(3)    |
| C1   | 0.2952(8) | 0.5827(8) | -0.0240(7) | 0.023(3)        | 0.014(8)  | 0.042(13) | 0.034(5)    | 0.006(5)     | -0.003(5)   | -0.024(6)   |
| C2   | 0.1411(8) | 0.5888(9) | -0.0272(9) | 0.031(4)        | 0.016(7)  | 0.023(9)  | 0.022(4)    | 0.001(4)     | 0.000(4)    | 0.002(4)    |
| C3   | 0.3772(8) | 0.5808(8) | 0.0529(8)  | 0.021(2)        | 0.023(8)  | 0.031(10) | 0.017(4)    | -0.009(5)    | -0.001(4)   | 0.003(4)    |
| C4   | 0.4070(8) | 0.1805(9) | 0.5187(7)  | 0.024(3)        | 0.016(7)  | 0.035(10) | 0.015(3)    | 0.003(4)     | 0.002(4)    | -0.005(4)   |
| C5   | 0.4519(8) | 0.6485(8) | 0.1884(7)  | 0.022(3)        | 0.019(8)  | 0.026(11) | 0.032(5)    | 0.009(4)     | 0.009(5)    | 0.007(5)    |

|      |            |            |            |          |           |           |           |           |           |            |
|------|------------|------------|------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| C6   | 0.0778(8)  | 0.4019(9)  | 0.9325(9)  | 0.025(3) | 0.036(8)  | 0.012(8)  | 0.019(4)  | 0.003(4)  | -0.004(4) | -0.004(4)  |
| C7   | 0.3096(8)  | 0.0942(8)  | 0.5574(8)  | 0.024(3) | 0.002(8)  | 0.044(14) | 0.048(7)  | 0.001(5)  | 0.005(5)  | 0.020(7)   |
| C8   | 0.1148(8)  | 0.2911(10) | 0.2549(11) | 0.032(4) | 0.012(8)  | 0.041(12) | 0.028(5)  | -0.001(5) | -0.005(4) | 0.003(5)   |
| C9   | 0.0639(8)  | 0.2710(9)  | 0.7436(9)  | 0.028(3) | 0.010(8)  | 0.040(11) | 0.021(4)  | -0.010(4) | 0.010(4)  | -0.007(5)  |
| C10  | 0.4540(8)  | 0.7197(9)  | 0.2268(8)  | 0.023(3) | 0.027(8)  | 0.025(10) | 0.018(4)  | -0.007(4) | -0.002(4) | -0.005(4)  |
| C11  | 0.4072(8)  | 0.2444(8)  | 0.4690(7)  | 0.024(3) | 0.016(8)  | 0.035(11) | 0.022(4)  | 0.009(5)  | 0.009(4)  | 0.006(5)   |
| C12  | 0.2128(8)  | 0.4180(9)  | 1.0539(8)  | 0.024(3) | 0.027(9)  | 0.029(11) | 0.028(5)  | -0.013(5) | -0.004(5) | 0.002(5)   |
| C13  | 0.3542(9)  | 0.8087(9)  | 0.2488(9)  | 0.029(3) | 0.013(8)  | 0.045(12) | 0.022(4)  | -0.007(5) | 0.001(4)  | 0.004(5)   |
| C14  | 0.1118(8)  | 0.6609(9)  | -0.0560(8) | 0.027(3) | 0.033(10) | 0.035(15) | 0.034(5)  | 0.009(6)  | 0.025(6)  | 0.006(6)   |
| C15  | 0.2608(9)  | 0.8201(11) | 0.2403(9)  | 0.032(4) | 0.034(9)  | 0.023(12) | 0.045(7)  | 0.009(5)  | -0.006(6) | -0.009(6)  |
| C16  | 0.0448(10) | 0.3714(10) | 0.8361(11) | 0.036(4) | 0.023(9)  | 0.031(13) | 0.041(6)  | -0.003(5) | -0.001(5) | 0.012(6)   |
| C17  | 0.3485(9)  | 0.2964(10) | 0.3071(10) | 0.033(4) | 0.014(11) | 0.06(2)   | 0.072(10) | 0.010(7)  | -0.003(7) | -0.018(11) |
| C18  | 0.0912(10) | 0.7677(13) | 0.0188(14) | 0.052(6) | 0.016(11) | 0.09(2)   | 0.037(6)  | 0.015(8)  | 0.003(6)  | -0.012(9)  |
| C19  | 0.1264(10) | 0.7969(14) | 0.1255(10) | 0.049(7) | 0.013(10) | 0.038(15) | 0.068(9)  | 0.000(5)  | 0.024(6)  | 0.031(9)   |
| C20  | 0.2600(9)  | 0.3227(11) | 0.3022(13) | 0.038(4) | 0.046(15) | 0.02(2)   | 0.036(9)  | -0.004(9) | 0.010(8)  | 0.007(9)   |
| H2O1 | 0.0318(14) | 0.4182(16) | 0.4641(14) | 0.035(5) | 0.019(6)  | 0.033(9)  | 0.030(4)  | 0.000(3)  | 0.003(3)  | 0.005(4)   |
| H2O2 | 0.5166(6)  | 0.5822(7)  | 0.5474(6)  | 0.027(2) | 0.030(6)  | 0.025(9)  | 0.030(4)  | 0.000(4)  | 0.010(3)  | -0.011(4)  |
| H2O3 | 0.3182(6)  | 0.7385(7)  | 0.4894(6)  | 0.028(2) | 0.018(6)  | 0.046(11) | 0.028(4)  | 0.003(4)  | 0.004(3)  | -0.009(4)  |

## 5 . 2 Синтез и кристаллические структура новых соединений $K_{10}(Cr_2O_7)_2(H_2O)_2|(UO_2)(CrO_4)_4|$ и $Li_2(H_2O)_5|[(UO_2)(CrO_4)_2]$

Два новых соединения  $[K_{10}(Cr_2O_7)_2(H_2O)_2|(UO_2)(CrO_4)_4|$  и  $Li_2(H_2O)_5|[(UO_2)(CrO_4)_2]$ , были получены методом выпаривания из водного раствора. в системах  $K_2Cr_2O_7-CrO_3-(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O-H_2O$  и  $LiCl-CrO_3-(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O-H_2O$ , соответственно.

При синтезе соединения  $[K_{10}(Cr_2O_7)_2(H_2O)_2|(UO_2)(CrO_4)_4|$  использовались следующие компоненты: 0,050 гр  $CrO_3$  (рН 1,3), 0,05 гр  $(UO_2)(NO_3)_2$ , 0,10 гр  $KCl$  и 10 мл дистиллированной воды, которые помещались в вытяжной шкаф на 72 часа. Полученные темно-красные кристаллы имеют призматический форму.

Структура  $[K_{10}(Cr_2O_7)_2(H_2O)_2|(UO_2)(CrO_4)_4|$  является триклинной, в ней содержится один независимый катион  $U^{6+}$  (Рис. 25а), который связан с двумя атомами кислорода, образуя  $(UO_2)^{2+}$ . Уранил-ион (Ur) имеет две симметрично эквивалентные связи -  $U-O_{Ur}$  длиной 1,82 А. Уранил-ион координируется четырьмя атомами О расположенными по вершинам тетрагональной дипирамиды  $UrO_4$ . Длина связи  $\langle U-O_{eq} \rangle$  (eq: экваториальная) изменяется от 2.23 до 2.25 А. В соединении присутствуют четыре симметрично независимых катиона  $Cr^{6+}$ , каждый из которых тетраэдрически координирован четырьмя атомами О. Каждая экваториальная вершина дипирамиды  $UrO_4$  связана с отдельным тетраэдром  $Cr(1)O_4$  или  $Cr(2)O_4$ , формируя, таким образом, 0D модули или кластеры  $|(UO_2)(CrO_4)_4|^{6-}$ .

Таблица 12. Кристаллографические параметры  $[K_{10}(Cr_2O_7)_2(H_2O)_2|(UO_2)(CrO_4)_4|$ .

|                         |              |
|-------------------------|--------------|
| a (Å)                   | 9.8157(10)   |
| b (Å)                   | 9.8382(10)   |
| c (Å)                   | 10.3442(11)  |
| $\alpha$ (°)            | 70.078(2)    |
| $\beta$ (°)             | 79,698(3)    |
| $\gamma$ (°)            | 73,262(2)    |
| V (Å <sup>3</sup> )     | 895,74(16)   |
| Пространственная группа | P-1          |
| Излучение               | MoK $\alpha$ |
| Всего рефлексов         | 11822        |
| Уникальных рефлексов    | 6887         |
| $[Fo] \geq 4\sigma F$   | 6518         |
| Goof                    | 1.164        |
| R <sub>1</sub> ,        | 0,0528,      |

Связи Cr-O, имеющие общий кислород с  $\text{UO}_4$ , удлинены. Тетраэдры  $\text{Cr}(3)\text{O}_4$  и  $\text{Cr}(4)\text{O}_4$  объединены через общий кислород, образуя дихроматные группы  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ . Структура соединения **1** содержит пять независимых позиций К, образующих следующие искаженные полиэдры:  $\text{K}(1)\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{K}(2)\text{O}_8$ ,  $\text{K}(3)\text{O}_8$ ,  $\text{K}(4)\text{O}_7$ ,  $\text{K}(5)\text{O}_6$ . Учитывались все связи К-О  $< 3,55$  Å. Полиэдры с калием в центре объединены через общие атомы кислорода с группами  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ , формируя слои  $[\text{K}_{10}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . (Рис. 26а) с пустотами в межслоевом пространстве. Изолированные 0D модули  $|(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_4|^{6-}$  внедрены в полости между слоями водного дихромата калия.

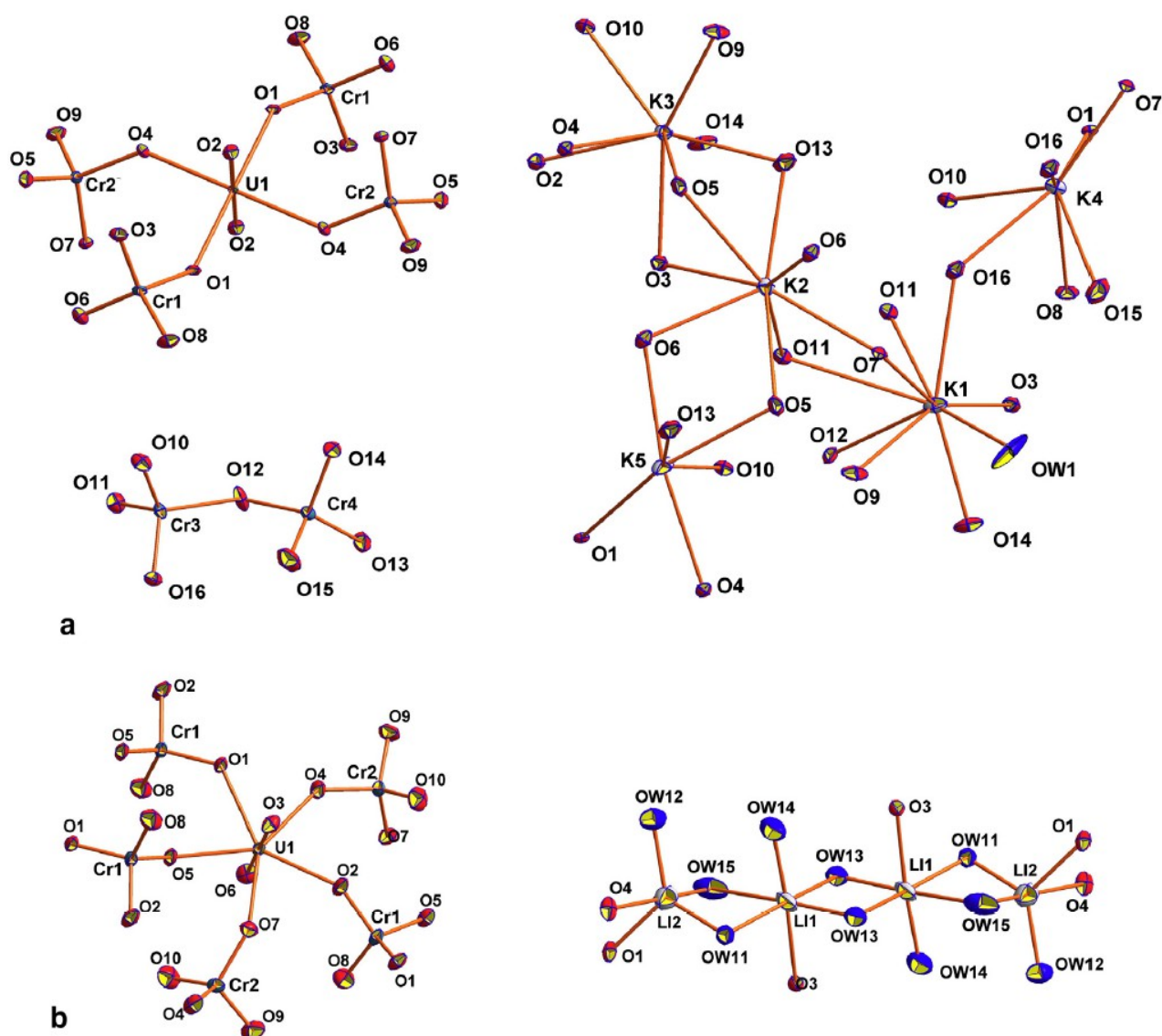


Рис. 25. Главная проекция координационного окружения катионов в структурах соединений  $[\text{K}_{10}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_4]$  (а) и  $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_5[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2]$  (б). Для атома К показаны связи К-О с длиной  $< 3,5$  Å (Nazarchuk E. V. et al. 2015).



| Атом | x/a          | y/b          | z/c          | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|--------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| U1   | 0.0000       | 0.0000       | 0.5000       | 0.00586(14)     | 0.00394(11)     | 0.01127(12)     | -0.00282(9)     | -0.00076(9)     | -0.00123(9)     |
| Cr1  | -0.15563(12) | 0.34838(11)  | 0.59928(10)  | 0.0112(5)       | 0.0071(4)       | 0.0105(4)       | -0.0036(3)      | -0.0004(3)      | -0.0032(3)      |
| Cr2  | 0.35575(12)  | -0.17016(11) | 0.62936(11)  | 0.0093(5)       | 0.0082(4)       | 0.0127(4)       | 0.0000(3)       | -0.0031(3)      | -0.0031(3)      |
| Cr3  | 0.30387(12)  | 0.39174(11)  | 0.11214(11)  | 0.0130(5)       | 0.0085(4)       | 0.0141(4)       | -0.0047(3)      | -0.0003(3)      | -0.0038(3)      |
| Cr4  | 0.30592(13)  | 0.19480(12)  | -0.07594(11) | 0.0155(5)       | 0.0086(4)       | 0.0117(4)       | -0.0029(3)      | -0.0017(3)      | -0.0032(3)      |
| K1   | 0.6990(2)    | 0.23253(17)  | 0.01757(16)  | 0.0268(8)       | 0.0144(6)       | 0.0173(6)       | -0.0058(5)      | -0.0038(5)      | -0.0075(5)      |
| K2   | 0.51760(16)  | 0.54252(16)  | 0.32238(15)  | 0.0121(7)       | 0.0140(6)       | 0.0168(6)       | -0.0039(5)      | -0.0026(4)      | -0.0031(5)      |
| K3   | 0.63769(16)  | 0.01862(16)  | 0.72476(14)  | 0.0150(7)       | 0.0125(5)       | 0.0130(5)       | -0.0045(4)      | -0.0014(4)      | -0.0055(5)      |
| K4   | 0.04818(17)  | 0.58842(17)  | 0.77220(15)  | 0.0156(7)       | 0.0149(6)       | 0.0155(6)       | -0.0013(5)      | -0.0036(5)      | -0.0069(5)      |
| K5   | 0.23353(19)  | 0.2446(2)    | 0.5501(2)    | 0.0144(8)       | 0.0225(7)       | 0.0490(11)      | -0.0241(8)      | -0.0073(7)      | -0.0035(6)      |
| O1   | -0.0395(5)   | 0.2304(5)    | 0.5130(5)    | 0.012(2)        | 0.0069(17)      | 0.018(2)        | -0.0055(16)     | 0.0021(16)      | -0.0044(15)     |
| O2   | 0.0449(6)    | 0.0726(6)    | 0.3150(5)    | 0.014(2)        | 0.014(2)        | 0.015(2)        | -0.0043(17)     | -0.0016(16)     | -0.0046(17)     |
| O3   | -0.2500(6)   | 0.2566(6)    | 0.7283(5)    | 0.018(3)        | 0.012(2)        | 0.013(2)        | -0.0032(16)     | 0.0020(17)      | -0.0062(17)     |
| O4   | 0.2293(5)    | -0.0296(5)   | 0.5296(5)    | 0.010(2)        | 0.0077(17)      | 0.0131(19)      | -0.0005(15)     | -0.0029(15)     | -0.0003(15)     |
| O5   | 0.4777(6)    | -0.2443(6)   | 0.5256(6)    | 0.010(2)        | 0.015(2)        | 0.020(2)        | -0.0005(19)     | 0.0016(17)      | -0.0008(17)     |
| O6   | -0.2656(6)   | 0.4773(6)    | 0.4909(5)    | 0.016(3)        | 0.011(2)        | 0.016(2)        | -0.0029(17)     | -0.0034(17)     | 0.0005(17)      |
| O7   | 0.2828(5)    | -0.2992(5)   | 0.7390(5)    | 0.010(2)        | 0.0093(18)      | 0.015(2)        | -0.0012(16)     | -0.0011(15)     | -0.0046(15)     |
| O8   | -0.0616(6)   | 0.4256(6)    | 0.6538(6)    | 0.023(3)        | 0.019(2)        | 0.021(2)        | -0.011(2)       | -0.002(2)       | -0.012(2)       |
| O9   | 0.4238(7)    | -0.0958(6)   | 0.7129(6)    | 0.021(3)        | 0.017(2)        | 0.027(3)        | -0.004(2)       | -0.011(2)       | -0.010(2)       |
| O10  | 0.2425(6)    | 0.2859(6)    | 0.2569(6)    | 0.017(3)        | 0.013(2)        | 0.019(2)        | -0.0027(18)     | 0.0024(18)      | -0.0067(18)     |
| O11  | 0.4174(6)    | 0.4686(6)    | 0.1373(6)    | 0.014(3)        | 0.017(2)        | 0.020(2)        | -0.0074(19)     | 0.0004(18)      | -0.0065(18)     |
| O12  | 0.3937(6)    | 0.2805(6)    | 0.0008(6)    | 0.012(2)        | 0.018(2)        | 0.032(3)        | -0.019(2)       | 0.003(2)        | -0.0035(18)     |
| O13  | 0.3831(7)    | 0.2121(6)    | -0.2314(6)   | 0.034(3)        | 0.015(2)        | 0.015(2)        | -0.0051(19)     | 0.003(2)        | -0.008(2)       |
| O14  | 0.3259(7)    | 0.0207(6)    | 0.0134(6)    | 0.039(4)        | 0.010(2)        | 0.018(2)        | -0.0011(18)     | -0.010(2)       | -0.009(2)       |
| O15  | 0.1398(7)    | 0.2787(7)    | -0.0795(8)   | 0.021(3)        | 0.024(3)        | 0.045(4)        | -0.016(3)       | -0.008(3)       | 0.004(2)        |
| O16  | 0.1726(6)    | 0.5188(6)    | 0.0367(5)    | 0.019(3)        | 0.011(2)        | 0.014(2)        | -0.0023(17)     | -0.0023(17)     | -0.0005(17)     |
| OW1  | 0.9211(18)   | -0.0087(15)  | 0.135(2)     | 0.137(13)       | 0.081(8)        | 0.29(2)         | -0.127(12)      | -0.177(15)      | 0.066(8)        |

Таблица 13 Координаты атомов в соединении  $[K_{10}(Cr_2O_7)_2(H_2O)_2]((UO_2)(CrO_4)_4]$ .

Таблица 14. Длины связей в соединении  $[K_{10}(Cr_2O_7)_2(H_2O)_2]|(UO_2)(CrO_4)_4|$ .

| Атом 1 | Атом 2 | Длина Å |
|--------|--------|---------|
| U1     | O2     | 1.8206  |
| U1     | O1     | 2.2337  |
| U1     | O1     | 2.2337  |
| U1     | O4     | 2.2478  |
| U1     | O4     | 2.2478  |
| Cr1    | O8     | 1.6215  |
| Cr1    | O3     | 1.6349  |
| Cr1    | O6     | 1.6450  |
| Cr1    | O1     | 1.7387  |
| Cr2    | O9     | 1.6269  |
| Cr2    | O7     | 1.6318  |
| Cr2    | O5     | 1.6395  |
| Cr2    | O4     | 1.7363  |
| Cr3    | O16    | 1.6121  |
| Cr3    | O11    | 1.6139  |
| Cr3    | O10    | 1.6326  |
| Cr3    | O12    | 1.8004  |
| Cr4    | O15    | 1.6022  |
| Cr4    | O14    | 1.6183  |
| Cr4    | O13    | 1.6251  |
| Cr4    | O12    | 1.7896  |
| K1     | O14    | 2.7003  |
| K1     | OW1    | 2.8041  |
| K1     | O11    | 2.8332  |
| K1     | O7     | 2.8560  |
| K1     | O9     | 2.8656  |
| K1     | O3     | 2.8827  |
| K1     | O16    | 2.9113  |
| K1     | O12    | 2.9238  |
| K2     | O13    | 2.6726  |
| K2     | O11    | 2.6825  |
| K2     | O6     | 2.7852  |
| K2     | O7     | 2.8038  |
| K2     | O3     | 2.8065  |
| K2     | O5     | 2.8084  |
| K2     | O6     | 2.8635  |
| K3     | O14    | 2.6769  |
| K3     | O9     | 2.6903  |
| K3     | O4     | 2.7015  |
| K3     | O13    | 2.7417  |
| K3     | O10    | 2.8386  |
| K3     | O3     | 2.8736  |
| K3     | O5     | 2.9328  |
| K3     | O2     | 2.9773  |
| K4     | O7     | 2.7512  |
| K4     | O10    | 2.7896  |
| K4     | O8     | 2.8338  |
| K4     | O16    | 2.8426  |
| K4     | O15    | 2.8594  |

|    |     |        |
|----|-----|--------|
| K4 | O1  | 2.8821 |
| K4 | O16 | 2.9804 |
| K5 | O6  | 2.7244 |
| K5 | O4  | 2.7895 |
| K5 | O13 | 2.7911 |
| K5 | O5  | 2.8018 |
| K5 | O1  | 2.8230 |
| K5 | O10 | 2.9080 |



Пластинчатые желтые кристаллы  $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_5][(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2]$  были получены из смеси компонентов LiCl, CrO<sub>3</sub> и (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в пропорции 7:3:1, которые были помещены в платиновый тигель и выдерживались 10 часов при температуре 205°C, с последующим охлаждением со скоростью 3°C/ч до 25°C.

В структуре этого соединения атом U(1) координируется пятью атомами кислорода в экваториальной плоскости, формируя пентагональную дипирамиду  $\text{UrO}_5$  ( $P2_1/n$ ). Два атома кислорода, принадлежащих уранилу, расположены в вертикальной плоскости. (Рис. 25b). Координационные полиэдры  $\text{UrO}_5$  и  $\text{CrO}_4$  объединяются по вершинам и образуют двумерные слои  $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2]^{2-}$ . Тетраэдр Cr(1)O<sub>4</sub> имеет три общих угла с соседним уранильным полиэдром, а Cr(2)O<sub>4</sub> — только два (Рис. 26b).

Связи Cr-O<sub>br</sub> (O<sub>br</sub> = мостиковый атом O между U и Cr полиэдрами) длиннее (1,64-1,70 Å), чем связи Cr-O<sub>t</sub> (1,59-1,61 Å; O<sub>t</sub> = терминальный атом O в хроматной группе). Топологически сходные слои ранее были описаны для некоторых соединений уранил-молибдатов (Krivovichev S.V., et al. 2005), — селенатов (Krivovichev S.V., I.G. Tananaev et al. 2005) и  $\text{Tl}_2(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2$ . Атом Li(1) координирован пятью молекулами воды и одним атомом кислорода, тогда как Li(2) координирован тремя молекулами H<sub>2</sub>O и двумя атомами O. Архитектура структуры является типичной для оксосолей уранила. Тетрамеры  $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  представляют собой гостевые частицы, которые помещены в межслоевое пространство 2D модулей  $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2]^{2-}$  и компенсируют отрицательный заряд слоев (Рис. 26а). Между частицами  $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  в межслоевом пространстве и уранил-хроматными слоями существуют водородные связи через молекулы H<sub>2</sub>O и дополнительные связи Li-O. На данный момент описано только одно соединение литиевого уранил-хромата (Unruh, D.K, et al. 2012). Оно основано на иной топологии модулей  $[(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3]^{2-}$ , содержащих димеры двух пентагональных дипирамид  $\text{UrO}_5$ , которые объединены через общую вершину.

Таблица 15. Кристаллографические параметры  $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_5][(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2]$ .

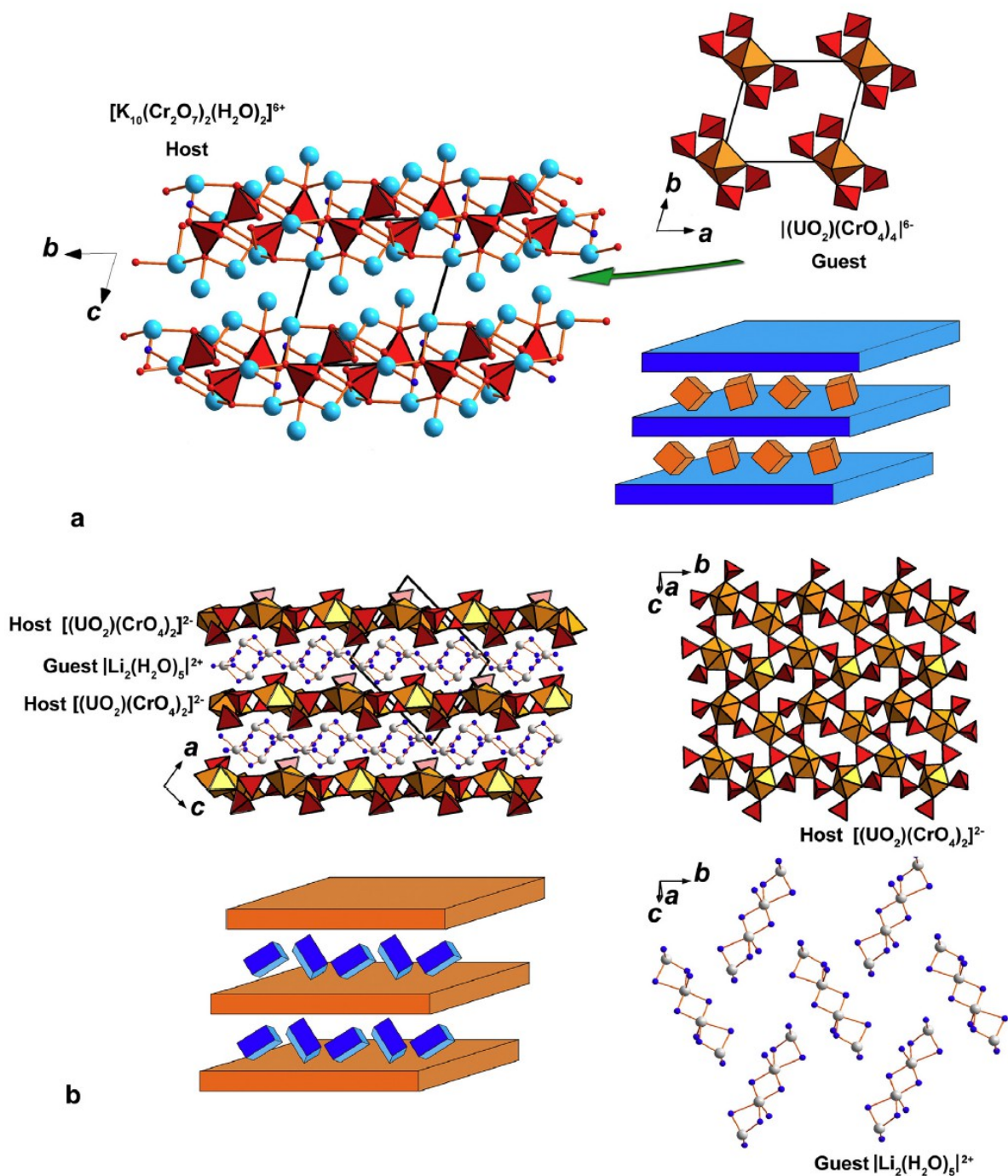


Рисунок 26. Проекция кристаллических структур  $[K_{10}(Cr_2O_7)_2(H_2O)_2] |(UO_2)(CrO_4)_4|$  (a) и  $[Li_2(H_2O)_6] [(UO_2)(CrO_4)_2]$  и схематическое представление архитектуры структур. Гостевые кластеры  $|(UO_2)(CrO_4)_4|^{6-}$  (оранжевые кубы) внедрены в пространство слоев хозяина  $[K_{10}(Cr_2O_7)_2(H_2O)_2]^{6+}$  (синие слои) в соединении 1. Спорное и обычно взаимное расположение гостевых тетрамеров  $[Li_2(H_2O)_6]^{2+}$  (синие кубы), располагающиеся в межслоевом пространстве между 2D модулями  $[(UO_2)(CrO_4)_2]^{2-}$ , наблюдаемые в соединении 2. (обозначения:  $UO_4$ ,  $UO_5$  = оранжевые;  $CrO_4$  = красные; K = голубые шары; Li = серые шары; O = красные шары; C = светло-серые шары;  $H_2O$  = синие шары) (Nazarchuk E.V. et al. 2015).

Несмотря на различия в симметрично независимых позициях атомов калия слои водного дихромата калия  $[\text{K}_{10}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$  в соединении  $[\text{K}_{10}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_4]$  идентичны описанным ранее в триклинной сингонии  $\alpha\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Расположение групп  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$  в этих кристаллических структурах демонстрирует некоторые значительные отличия. Группы  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$  параллельно сдвинуты и обращены друг к другу во всех структурах, содержащих дихроматы (Рис. 27). Кратчайшее расстояние между тетраэдром  $\text{CrO}_4$  в  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$  составляет примерно 3,4 А в  $\alpha\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\beta\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Однако пары  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$  сдвинуты на значительное расстояние, достигающее 5,0 А. Такое увеличение расстояние связано с внедрением кластеров  $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_4]^{6-}$  в матрицу  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , что приводит к ее изменению.

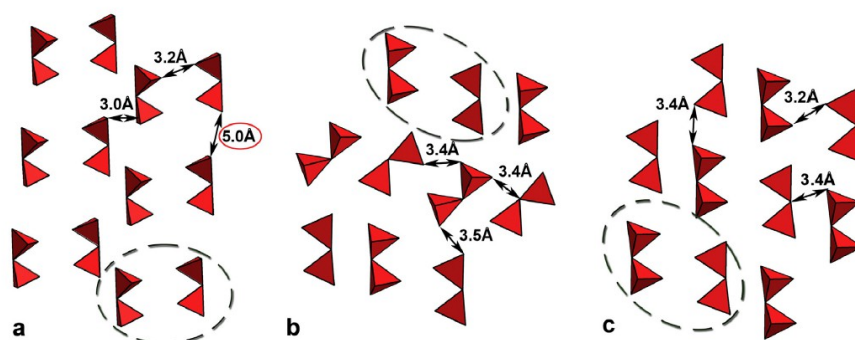


Рисунок 27. Расположение групп  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$  в кристаллической структуре соединения  $[\text{K}_{10}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_4]$  (а),  $\alpha\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (б), и  $\beta\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (в). Дихроматные пары  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$  (обведены пунктирной линией) смещены на расстояние до 5,0 А (Nazarchuk E.V. et al. 2015).

Инфракрасная спектроскопия этих соединений показала наличие молекул воды, уранил-ионов и хроматных группировок.

Основной особенностью кристаллической структуры  $[\text{K}_{10}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_4]$  является формирование 2D модулей водного дихромата калия  $[\text{K}_{10}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ , выступающих в роли хозяина для гостевых кластеров уранил-хроматов. Недавно были описаны дихроматы уранила (Siidra O.I. et al. 2013, Siidra O.I. et al. 2014), — диарсенаты (Alekseev E.V. et al. 2011) — дифосфаты (Alekseev E.V. et al. 2009) и дисиликаты (Liu C. et al., 2015) содержащие дитетраэдрические комплексы  $\text{T}_2\text{O}_7$  ( $\text{T} = \text{Cr}^{6+}, \text{As}^{5+}, \text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}$ ), связанные с уранилом. В этом смысле структура соединения  $[\text{K}_{10}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_4]$  является уникальной, что позволяет получить дополнительные знания о фазах, образующихся в уранил- и хром-содержащих растворах при пониженных значениях pH. Соединение  $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_5][(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2]$ , напротив, обладает типичной архитектурой структуры для преобладающего большинства известных оксосолей уранила с щелочными металлами и водой, в отрицательно заряженном модуле  $[(\text{UO}_2)_n(\text{TO}_4)_m]^x$ . Получение этого соединения из хлорида лития может быть интересно из-за протекания в топливе пирохимических процессов.

Таблица 16. Длины связей в соединении  $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_5][(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2]$ .

| Атом 1 | Атом 2 | Длина Å   |
|--------|--------|-----------|
| U1     | O3     | 1,778(4)  |
| U1     | O7     | 2,326(4)  |
| U1     | O5     | 2,341(4)  |
| U1     | O2     | 2,341(4)  |
| U1     | O4     | 2,343(4)  |
| U1     | O1     | 2,396(4)  |
| Cr1    | O8     | 1,596(4)  |
| Cr1    | O2     | 1,640(4)  |
| Cr1    | O5     | 1,653(4)  |
| Cr1    | O1     | 1,672(4)  |
| Cr2    | O9     | 1,608(4)  |
| Cr2    | O10    | 1,612(5)  |
| Cr2    | O4     | 1,681(4)  |
| Cr2    | O7     | 1,695(4)  |
| Li1    | OW14   | 2,050(12) |
| Li1    | OW13   | 2,094(13) |
| Li1    | OW13   | 2,099(12) |
| Li1    | OW11   | 2,128(12) |
| Li1    | O3     | 2,309(12) |
| Li1    | OW15   | 2,476(14) |
| Li2    | OW11   | 1,987(13) |
| Li2    | OW12   | 2,010(13) |
| Li2    | O1     | 2,078(13) |
| Li2    | OW15   | 2,143(15) |
| Li2    | O4     | 2,336(15) |

| Атом | x/a        | y/b        | z/c         | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|------------|------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| U1   | 0,69053(2) | 0,69865(2) | 0,14675(2)  | 0,01457(9)      | 0,01094(10)     | 0,01363(10)     | -0,00066(9)     | 0,00041(7)      | -0,00117(9)     |
| Cr1  | 0,41971(9) | 0,62688(8) | -0,10772(8) | 0,0151(4)       | 0,0126(5)       | 0,0174(5)       | -0,0016(3)      | -0,0025(4)      | 0,0013(4)       |
| Cr2  | 0,78674(9) | 1,01793(8) | 0,07249(8)  | 0,0235(5)       | 0,0140(5)       | 0,0163(5)       | -0,0040(4)      | 0,0043(4)       | -0,0013(4)      |
| Li1  | 0,0425(12) | 0,5577(11) | 0,1213(9)   | 0,035(6)        | 0,056(8)        | 0,024(6)        | 0,010(6)        | 0,014(5)        | -0,004(6)       |
| Li2  | 0,6598(12) | 0,8132(12) | -0,1469(12) | 0,035(7)        | 0,044(8)        | 0,062(9)        | -0,002(6)       | 0,005(6)        | 0,015(7)        |
| O1   | 0,5689(4)  | 0,6909(3)  | -0,0512(3)  | 0,0228(19)      | 0,018(2)        | 0,0178(19)      | -0,0059(18)     | -0,0049(15)     | 0,0021(18)      |
| O2   | 0,3623(4)  | 0,6874(3)  | -0,2362(3)  | 0,029(2)        | 0,018(2)        | 0,022(2)        | 0,0024(18)      | -0,0079(17)     | -0,0003(18)     |
| O3   | 0,8226(4)  | 0,6276(3)  | 0,0915(3)   | 0,018(2)        | 0,026(2)        | 0,020(2)        | 0,0033(17)      | 0,0020(17)      | -0,0054(18)     |
| O4   | 0,7156(4)  | 0,8793(3)  | 0,0463(3)   | 0,034(2)        | 0,016(2)        | 0,024(2)        | -0,0056(18)     | -0,0023(19)     | 0,0017(18)      |
| O5   | 0,4408(4)  | 0,4791(3)  | -0,1261(3)  | 0,024(2)        | 0,013(2)        | 0,022(2)        | -0,0047(16)     | -0,0054(17)     | 0,0018(17)      |
| O6   | 0,5598(4)  | 0,7692(4)  | 0,2035(4)   | 0,025(2)        | 0,024(2)        | 0,028(2)        | 0,0075(17)      | 0,0048(18)      | 0,0003(18)      |
| O7   | 0,7325(4)  | 1,0874(4)  | 0,1837(3)   | 0,025(2)        | 0,026(2)        | 0,020(2)        | 0,0007(18)      | 0,0050(17)      | -0,0050(18)     |
| O8   | 0,3132(4)  | 0,6478(4)  | -0,0260(4)  | 0,030(2)        | 0,038(3)        | 0,032(3)        | 0,001(2)        | 0,013(2)        | 0,001(2)        |
| O9   | 0,7446(5)  | 1,0969(4)  | -0,0449(4)  | 0,057(3)        | 0,021(2)        | 0,023(2)        | -0,005(2)       | 0,008(2)        | 0,0067(19)      |
| O10  | 0,9489(4)  | 1,0044(4)  | 0,1063(4)   | 0,022(2)        | 0,043(3)        | 0,040(3)        | -0,004(2)       | 0,011(2)        | -0,004(2)       |
| OW11 | 0,4626(4)  | 1,0467(4)  | 0,1985(3)   | 0,025(2)        | 0,026(2)        | 0,023(2)        | -0,0011(18)     | 0,0031(18)      | 0,0008(18)      |
| OW12 | 1,1417(5)  | 1,1883(4)  | 0,1485(4)   | 0,031(2)        | 0,040(3)        | 0,049(3)        | -0,005(2)       | 0,009(2)        | -0,003(2)       |
| OW13 | 0,0322(4)  | 0,6110(4)  | -0,0523(4)  | 0,030(2)        | 0,038(3)        | 0,035(3)        | 0,001(2)        | 0,011(2)        | 0,000(2)        |
| OW14 | 0,2411(5)  | 0,5042(5)  | 0,1575(4)   | 0,040(3)        | 0,069(4)        | 0,034(3)        | 0,014(3)        | 0,011(2)        | 0,002(3)        |
| OW15 | 0,8899(5)  | 1,2315(5)  | -0,1836(5)  | 0,042(3)        | 0,066(4)        | 0,051(3)        | 0,018(3)        | 0,021(3)        | 0,028(3)        |

Таблица 17. Координаты атомов в соединении  $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_5][(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2]$ .





### 5.3 Синтез, кристаллические структуры и высокотемпературная рентгенография новых соединений $\text{Ca}_2(\text{UO}_3)(\text{TeO}_3)_2$ и $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$

Два новых соединения были получены твердофазным методом синтеза в платиновых тиглях. Смесь состава  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  и  $\text{CaO}$  или  $\text{KCl}$  в соотношении 2:3:1 нагревалась до  $700^\circ\text{C}$ , выдерживалась при этой температуре 10 часов, затем остужалась до  $550^\circ\text{C}$  со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{ч}$  и охлаждалась до комнатной температуры со скоростью  $4.5^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Полученные кристаллы соединений  $\text{Ca}_2(\text{UO}_3)(\text{TeO}_3)_2$  (Рис. 28а) и  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$  (Рис. 28b) имеют желтый цвет.

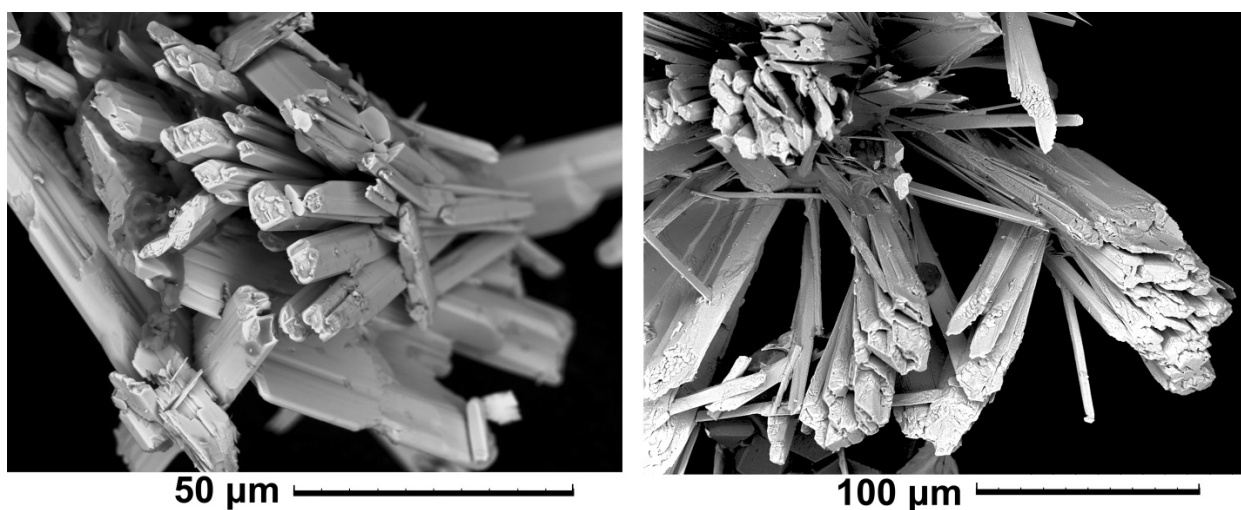


Рисунок 28. Фото со сканирующего электронного микроскопа SEM соединения  $\text{Ca}_2(\text{UO}_3)(\text{TeO}_3)_2$  (а) и  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$  (b) выполнены в Ресурсном центре микроскопии и микроанализа СПбГУ.

Качественный химический анализ не выявил других элементов, кроме U, Te, Ca или K, соответственно. Оба соединения не разлагаются в воде, спирте, 50% растворе  $\text{NaOH}$ . Соединение  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$  растворяется в 0,5 молярных растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в отличие от  $\text{Ca}_2(\text{UO}_3)(\text{TeO}_3)_2$ .

Кристаллическая структура соединения  $\text{Ca}_2(\text{UO}_3)(\text{TeO}_3)_2$  содержит один независимый катион  $\text{U}^{6+}$  (рис. 29а). Позиция U(1) координирована четырьмя атомами кислорода с длинами связей  $\text{U}(1)\text{-O}(5) = 1.875(7)\text{Å}$  и  $\text{U}(1)\text{-O}(3) = 1.877(9)\text{Å}$  и двумя  $\text{U}(1)\text{-O}(8) = 2.078(13)\text{Å}$ , которые находятся в транс-изомерном положении. Атомы кислорода U(1), O(5), O(3), O(8) расположены в одной плоскости и образуют углы  $\text{O}(3)\text{-U}(1)\text{-O}(5)$  и  $\text{O}(8)\text{-U}(1)\text{-O}(8)$  равные  $176.59(1)$  и  $177.89(3)$  градусам, соответственно. Углы  $\text{O}(8)\text{-U}(1)\text{-O}(3)$  и  $\text{O}(8)\text{-U}(1)\text{-O}(5)$  равняются  $95.46$  и  $85.56$  градусам. Подобная координация в литературе (Z. Weng, et al., 2012) описывается как переходная между тетраоксидным ядром и тетрагональной дипирамидой уранила. Атом U(1) координирован

двумя атомами кислорода (O(6), O(9)), которые объединены с группами  $\text{TeO}_3$ , формируя полиэдр  $(\text{UO}_4)\text{O}_2$ , где связи U(1)-O(6), U(1)-O(9) составляют по  $2.20(1)\text{Å}$ . Угол O(9)-U(1)-O(6) = 180 градусов. Подобная геометрия полиэдра наблюдается в соединениях, где уран U(VI) присутствует в виде тетраоксидного ядра. Среднее значение связи  $\langle \text{U-O} \rangle$  в пределах квадрата ( $\text{UO}_4$ ) составляет  $1.979\text{ Å}$ . Полиэдры  $(\text{UO}_4)\text{O}_2$  связаны через общую вершину – атом O(8), образуя цепочки (рис. 29c). Сходные цепочки обнаружены в соединениях  $[\text{Pb}_3\text{O}](\text{UO}_5)$ ,  $\text{Ca}_2(\text{UO}_5)$  и  $\text{Sr}_2(\text{UO}_5)$ . Атомы теллура  $\text{Te}^{4+}$  имеют две независимые позиции и демонстрируют типичное смещение связей  $\text{Te}^{4+}\text{-O}$  в одну координационную полусферу, с образованием пирамид  $\text{Te}(1)\text{O}_3$  и  $\text{Te}(2)\text{O}_3$ . Пирамида  $\text{Te}(1)\text{O}_3$  объединяется с полиэдром кальция, а атомы O(6) и O(9), принадлежащие  $\text{Te}(2)\text{O}_3$ , координируют тетраоксидное ядро  $\text{UO}_4$ .

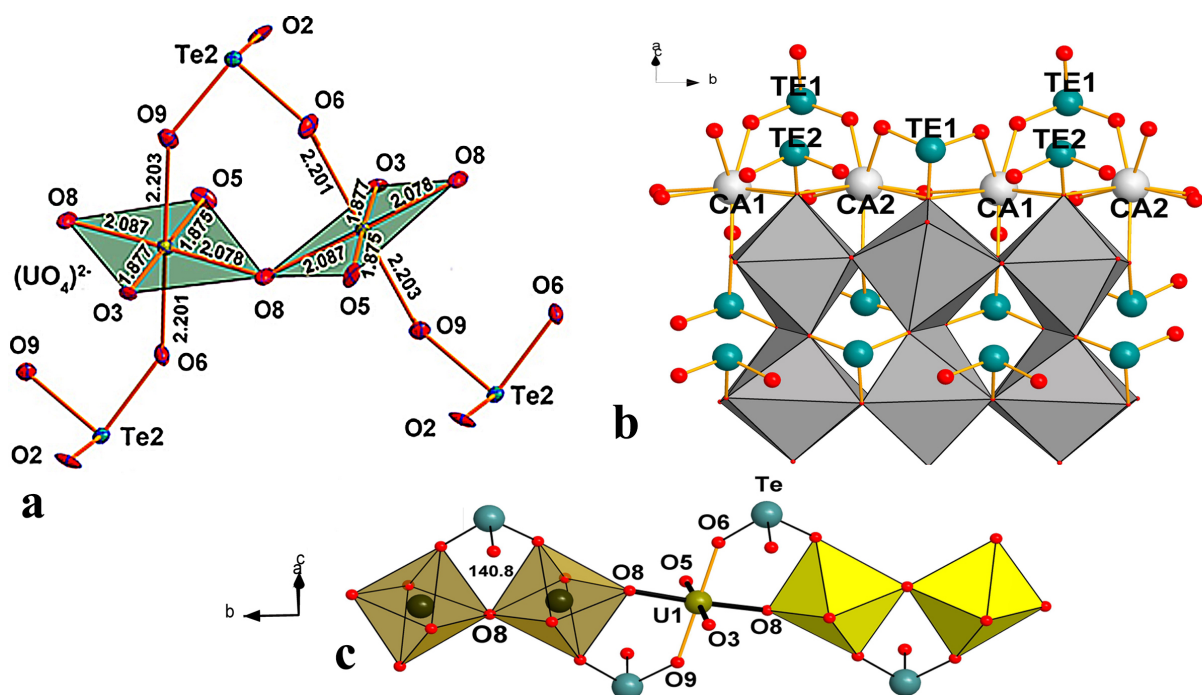


Рисунок 29. Координация атома урана (а), слой  $[\text{Ca}_2(\text{TeO}_3)_2]$  (b), цепочка  $[\text{UO}_3]$  (c). Красным цветом показаны атомы кислорода, серым – атомы и полиэдры кальция, бирюзовым – теллура.

В структуре содержатся две независимые позиции катиона Ca, образующие неправильные координационные полиэдры  $\text{Ca}(1)\text{O}_7$  и  $\text{Ca}(2)\text{O}_6$ . Кальциевые полиэдры объединяются по общим вершинам с пирамидами  $\text{TeO}_3$  и образуют электронейтральные слои  $[\text{Ca}_2(\text{TeO}_3)_2]$  (рис. 29b).

Таким образом структура соединения  $\text{Ca}_2(\text{UO}_3)(\text{TeO}_3)_2$  сложена из слоев  $[\text{Ca}_2(\text{TeO}_3)_2]$  и вложенными между ними цепочками  $[\text{UO}_3]$ . Полости в структуре занимают стереоактивные неподеленные электронные пары катионов  $\text{Te}^{4+}$ , которые, как правило, образуют мицеллы.

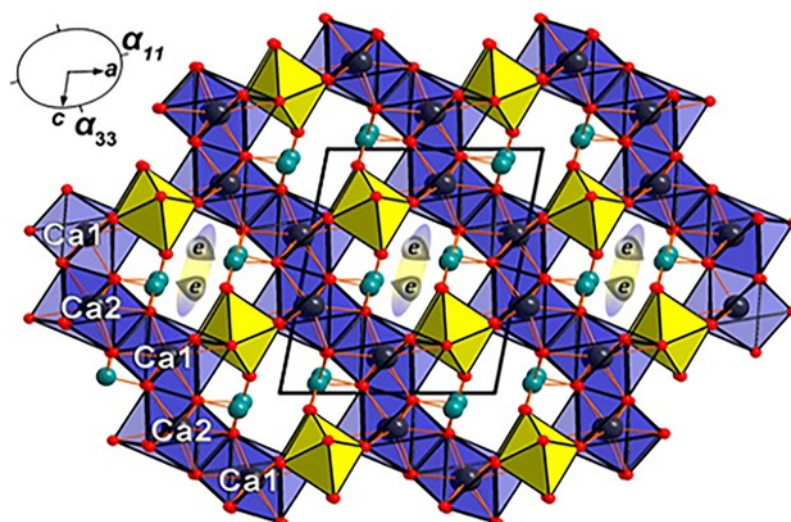


Рисунок 30. Общая проекция структуры  $\text{Ca}_2(\text{UO}_3)(\text{TeO}_3)_2$ , где синим обозначены полиэдры кальция  $\text{CaO}_n$  ( $n = 7,8$ ), желтым - урана  $(\text{UO}_4)\text{O}_2$ , e- электронные пары теллура, которые занимают полости в структуре,  $\alpha$ - направления тензоров термического расширения.

Кристаллическая структура соединения  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$  содержит два симметрично независимых катиона  $\text{U}^{6+}$ . Оба образуют линейный уранил-ион  $(\text{UO}_2)^{2+}$ , с длинами связей  $\sim 1.8 \text{ \AA}$ . Уранил-ионы координированы пятью атомами кислорода, расположенными в экваториальных плоскостях пентагональных дипирамид (рис. 31a). Среднее значение длин связей  $\langle \text{U-O}_{\text{eq}} \rangle$  ( $\text{O}_{\text{eq}}$ : экваториальный атом кислорода) составляет  $2.33 \text{ \AA}$  для полиэдра U(1) и  $2.36 \text{ \AA}$  для U(2). В структуре присутствует одна позиция атома теллура  $\text{Te}^{4+}$ , для которого длины связей Te-O находятся в диапазоне  $1.86(1)\text{-}1.91(1)\text{ \AA}$ . Два независимых атома калия K формируют полиэдры  $\text{KO}_8$ . Пентагональные дипирамиды  $(\text{UO}_2)\text{O}_5$  объединяются по ребрам, формируя ленты  $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2]$ , которые декорированы группами  $\text{TeO}_3$ , как показано на рисунке 30b. Полиэдры  $(\text{U}(1)\text{O}_2)\text{O}_5$  имеют по четыре

общих ребра с соседними полиэдрами, а  $(\text{U}(2)\text{O}_2)\text{O}_5$  – только по два. Ленты  $[(\text{UO}_2)_2(\text{TeO}_3)\text{O}_2]^{2-}$  схожи по топологии с уранил-йодатными комплексами  $[(\text{UO}_2)_2(\text{IO}_3)\text{O}_2]^{2-}$  в соединении  $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_2(\text{IO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})$ . Но в соединении  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$  ленты связаны между собой группами  $\text{TeO}_3$  в слои  $[(\text{UO}_2)_2(\text{TeO}_3)\text{O}_2]^{2-}$ , которые прежде не

были известны ни для теллуридов, ни для йодатов. Атомы калия расположены в межслоевом пространстве. Одномерные пустоты структуры вдоль направления *c* заполнены стереохимически активными неподелёнными электронными парами теллура (рис. 30с).

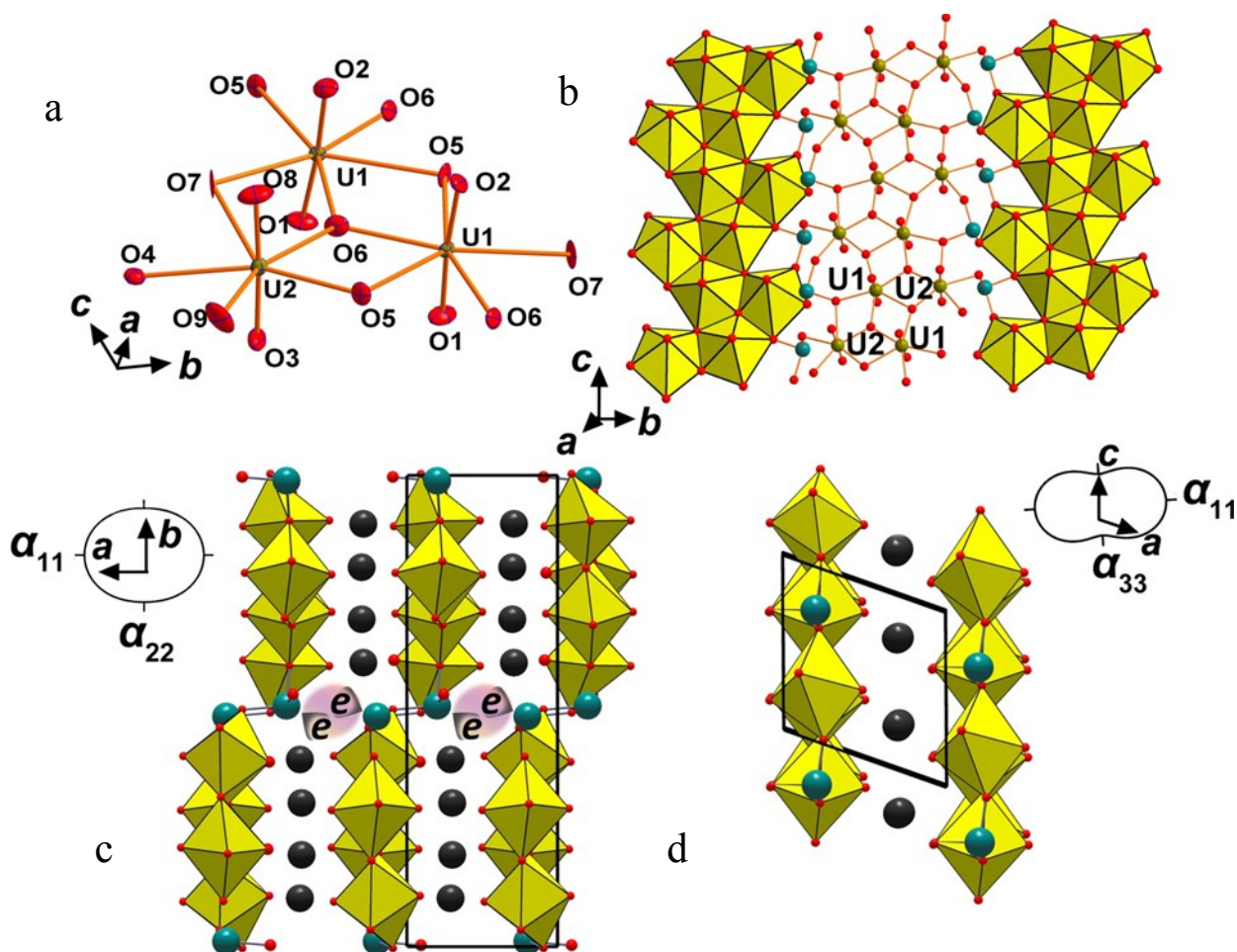


Рисунок 30. Координация атомов U1 и U2 (а), изображение лент уранильных полиэдров, объединяемых в слои группами  $\text{TeO}_3$  (b), общие проекции кристаллической структуры  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$  (с,d). Черным цветом показаны атома калия, желтым –полиэдры уранила, бирюзовым – атомы теллура.

Высокотемпературное порошковое рентгенографическое исследование проводилось на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima (Cu-K $\alpha$  излучение) с высокотемпературной камерой Rigaku HTA 1600. Образцы были подготовлены на Pt-Rh подложке с применением суспензии из гептана. Параметры элементарной ячейки при разных температурах были уточнены методом наименьших квадратов. Коэффициенты термического расширения были определены линейной аппроксимацией температурных зависимостей в программе ThetaToTensor (ТТТ). Измерения проводились от комнатной температуры с шагом в 20 градусов.

Эволюция изменения порошковых рентгенограмм с повышением температуры для соединения  $\text{Ca}_2(\text{UO}_3)(\text{TeO}_3)_2$  показана на рисунке 31а, для  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$  на рисунке

31b. Структура первого соединения остается неизменной вплоть до  $860 \pm 25^\circ\text{C}$ , где становится заметным исчезновение пиков основной фазы и одновременно появление новой:  $\text{Ca}_3(\text{TeO}_6)$ . При высоких температурах твердофазные системы, содержащие теллур, склонны к образованию теллуридов. Пики фазы  $\text{Ca}(\text{UO}_4)$  начинают появляться при температуре около  $700 \pm 25^\circ\text{C}$ , что значительно ниже температуры распада основной фазы. Зависимость изменения параметров элементарной ячейки от температуры (рис. 32a) может быть описана следующими линейными функциями:

$$a_t = 9.33638 + 0.000146159t;$$

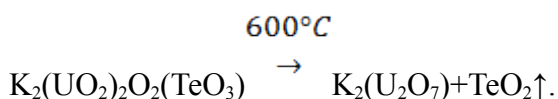
$$b_t = 7.82163 + 0.000091106t;$$

$$c_t = 11.72100 + 0.000158805t;$$

$$\beta_t = 100.16922 + 0.000091472t;$$

$V_t = 842.41180 + 0.034701329t$ , где  $t$  - температура, измеряемая в  $^\circ\text{C}$ . В процессе нагревания элементарная ячейка расширяется во всех направлениях почти изотропно. Коэффициенты термического расширения ( $\times 10^6$ ) следующие:  $\alpha_{11}=15.7$ ,  $\alpha_{22}=10.9$ ,  $\alpha_{33} = 13.0$ , что хорошо согласуется с особенностями кристаллического строения данного соединения. Так наименьшее термическое расширение ( $\alpha_{22}$ ) наблюдается вдоль оси  $b$ , вдоль которого расположены цепочки  $[\text{UO}_3]$ , являющиеся наиболее жесткими элементами структуры.

Соединение  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$  менее устойчиво к воздействию высоких температур и начинает распадаться при  $600^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ . К 750 градусам наблюдаются только пики  $\text{K}_2(\text{U}_2\text{O}_7)$ . Разложение данного соединения может быть описано таким образом:



Зависимость изменения параметров элементарной ячейки от температуры (рис. 32b) может быть описана следующими линейными функциями:

$$a_t = 6.81817 + 0.000163487t;$$

$$b_t = 20.23492 + 0.000415034t;$$

$$c_t = 6.97030 + 0.000084463t;$$

$$\beta_t = 110.08559 - 0.000333922t;$$

$V_t = 903.14032 + 0.053506840t$ , где  $t$  - температура в градусах. Термическое расширение более анизотропно, чем в первом соединении и описывается следующими коэффициентами ( $\times 10^6$ ):  $\alpha_{11}=28.0$ ,  $\alpha_{22}=22.4$ ,  $\alpha_{33}=12.9$ . Максимум термического расширения наблюдается вдоль направления  $\alpha_{11}$ , что согласуется со слоистым мотивом этой структуры и наименее прочными связями К-О. Характер расширения вдоль направления  $\alpha_{22}$

соответствует наличию мицелл неподеленных электронных пар, которые проявляют жесткость, как в случае с лентами  $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2]$  в первом соединении.



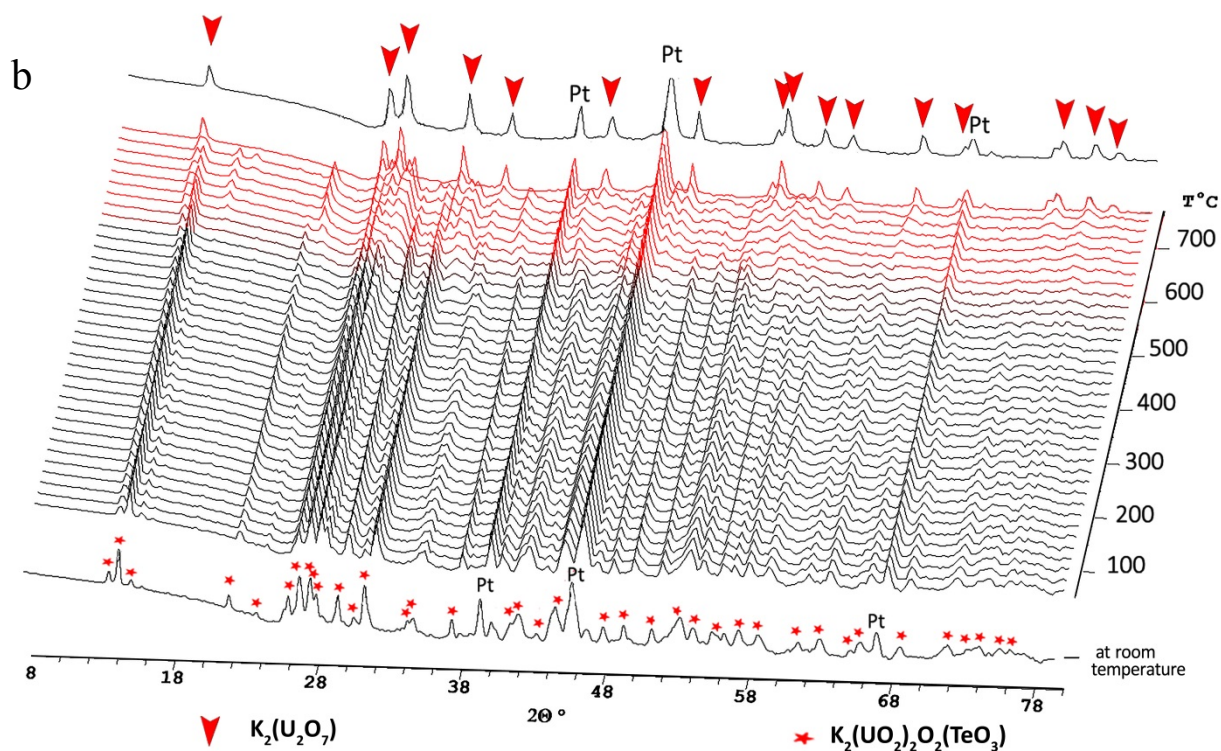
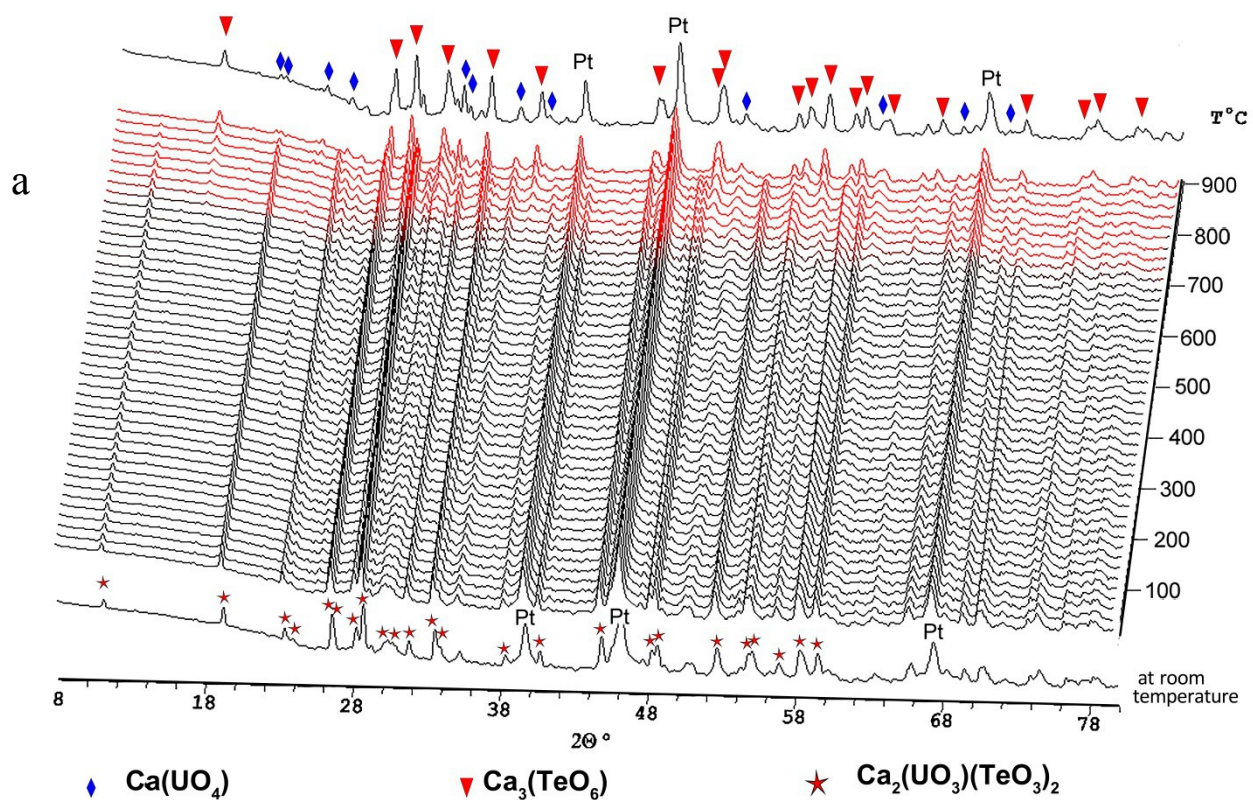


Рисунок 31. Изменение графиков порошковых рентгенограмм соединений  $\text{Ca}_2(\text{UO}_3)(\text{TeO}_3)_2$  (a) и  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$  (b). Красным цветом обозначено начало исчезновения фаз новых соединений.



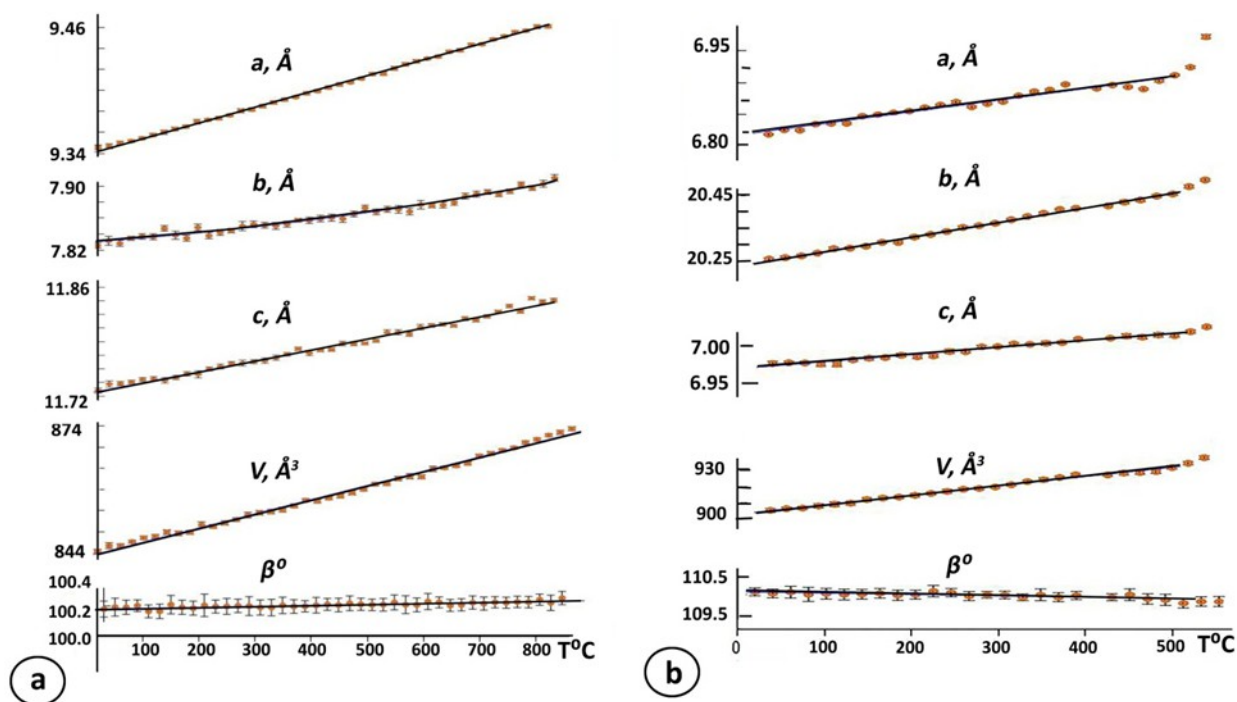


Рисунок 32. Зависимости параметров элементарных ячеек соединений от температуры Ca<sub>2</sub>(UO<sub>3</sub>)(TeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (a) и K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(TeO<sub>3</sub>)(b).

Таблица 18. Кристаллографические параметры соединений Ca<sub>2</sub>(UO<sub>3</sub>)(TeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1) и K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(TeO<sub>3</sub>)(2).

|  | 1                                  | 2                                  |
|--|------------------------------------|------------------------------------|
| Пространственная группа                | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> |
| <i>a</i> (Å)                           | 9.329(5)                           | 6.837(2)                           |
| <i>b</i> (Å)                           | 7.843(4)                           | 20.253(6)                          |
| <i>c</i> (Å)                           | 11.729(6)                          | 6.975(2)                           |
| β (°)                                  | 100.220(8)                         | 110.023(6)                         |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )             | 844.5(7)                           | 907.5(5)                           |
| μ (mm <sup>-1</sup> )                  | 27.231                             | 39.738                             |
| D <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> ) | 5.642                              | 6.045                              |
| Излучение (Å)                          |                                    | 0.71073 (MoKα)                     |
| Всего рефлексов                        | 13212                              | 3319                               |
| Уникальных рефлексов                   | 3196                               | 2111                               |
| Fo  <sup>2</sup> / <sub>F</sub>        | 1721                               | 1451                               |
| R <sub>1</sub>                         | 0.049                              | 0.051                              |

Таблица 19. Длины связей (Å) в соединениях  $\text{Ca}_2(\text{UO}_3)(\text{TeO}_3)_2$  (1) и  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$  (2).

| 1          |           | 2          |           |
|------------|-----------|------------|-----------|
| U(1)-O(5)  | 1.875(10) | U(1)-O(1)  | 1.851(14) |
| U(1)-O(3)  | 1.877(9)  | U(1)-O(2)  | 1.854(14) |
| U(1)-O(8)  | 2.078(13) | U(1)-O(6)  | 2.223(14) |
| U(1)-O(8)  | 2.087(13) | U(1)-O(5)  | 2.250(12) |
| U(1)-O(6)  | 2.201(10) | U(1)-O(6)  | 2.255(12) |
| U(1)-O(9)  | 2.203(10) | U(1)-O(7)  | 2.405(12) |
|            |           | U(1)-O(5)  | 2.530(12) |
| Te(1)-O(7) | 1.861(10) |            |           |
| Te(1)-O(4) | 1.864(10) | U(2)-O(8)  | 1.820(16) |
| Te(1)-O(1) | 1.877(9)  | U(2)-O(3)  | 1.846(15) |
|            |           | U(2)-O(5)  | 2.190(13) |
| Te(2)-O(2) | 1.872(8)  | U(2)-O(6)  | 2.200(12) |
| Te(2)-O(6) | 1.878(10) | U(2)-O(9)  | 2.259(13) |
| Te(2)-O(9) | 1.884(10) | U(2)-O(4)  | 2.448(13) |
|            |           | U(2)-O(7)  | 2.710(13) |
| Ca(1)-O(1) | 2.320(9)  |            |           |
| Ca(1)-O(7) | 2.360(10) | Te(1)-O(9) | 1.864(13) |
| Ca(1)-O(4) | 2.494(12) | Te(1)-O(7) | 1.882(12) |
| Ca(1)-O(2) | 2.576(16) | Te(1)-O(4) | 1.907(14) |
| Ca(1)-O(5) | 2.610(12) |            |           |
| Ca(1)-O(3) | 2.619(12) | K(1)-O(2)  | 2.543(15) |
| Ca(1)-O(1) | 2.636(14) | K(1)-O(3)  | 2.565(17) |
| Ca(1)-O(8) | 2.722(11) | K(1)-O(1)  | 2.727(15) |
|            |           | K(1)-O(1)  | 2.733(15) |
| Ca(2)-O(5) | 2.349(11) | K(1)-O(2)  | 2.799(14) |
| Ca(2)-O(3) | 2.371(11) | K(1)-O(8)  | 2.876(17) |
| Ca(2)-O(4) | 2.386(10) | K(1)-O(5)  | 2.983(15) |
| Ca(2)-O(7) | 2.417(12) | K(1)-O(6)  | 3.174(15) |
| Ca(2)-O(2) | 2.434(15) |            |           |
| Ca(2)-O(1) | 2.438(15) | K(1)-O(8)  | 2.534(16) |
| Ca(2)-O(2) | 2.548(9)  | K(1)-O(3)  | 2.549(16) |
|            |           | K(1)-O(4)  | 2.644(14) |
|            |           | K(1)-O(2)  | 2.733(14) |
|            |           | K(1)-O(1)  | 2.789(16) |
|            |           | K(1)-O(7)  | 3.207(16) |
|            |           | K(1)-O(9)  | 3.224(17) |

Таблица 20. Таблица координат атомов в соединении  $\text{Ca}_2(\text{UO}_3)(\text{TeO}_3)_2$ .

| Атом | x/a     | y/b      | z/c     | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|---------|----------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| U1   | 0.74407 | 0.12469  | 0.74675 | 0.01092         | 0.00920         | 0.00946         | -0.00077        | 0.00260         | -0.00121        |
| Te1  | 0.67865 | 0.38148  | 0.43251 | 0.00783         | 0.00841         | 0.00608         | 0.00022         | 0.00100         | -0.00073        |
| Te2  | 0.66621 | -0.12903 | 0.46330 | 0.00699         | 0.01194         | 0.00817         | -0.00020        | 0.00057         | -0.00063        |
| Ca1  | 0.45646 | -0.12993 | 0.85255 | 0.00787         | 0.01335         | 0.00718         | 0.00127         | -0.00186        | -0.00131        |
| Ca2  | 1.06963 | -0.12424 | 0.64245 | 0.01003         | 0.01116         | 0.00840         | 0.00314         | 0.00145         | 0.00088         |
| O1   | 0.88240 | 0.37003  | 0.47232 | 0.00891         | 0.00870         | 0.01051         | -0.00350        | 0.00155         | 0.00436         |
| O2   | 0.86718 | -0.12142 | 0.46535 | 0.00483         | 0.02412         | 0.01053         | 0.00051         | 0.00343         | 0.00941         |
| O3   | 0.55532 | 0.15425  | 0.77845 | 0.00898         | 0.01555         | 0.00790         | 0.00472         | 0.00428         | -0.00056        |
| O4   | 0.69145 | 0.56663  | 0.33516 | 0.01545         | 0.01233         | 0.02016         | -0.00128        | -0.00303        | 0.01309         |
| O5   | 0.92987 | 0.08921  | 0.71094 | 0.00471         | 0.02004         | 0.01753         | -0.00733        | 0.00101         | -0.00871        |
| O6   | 0.66374 | -0.30118 | 0.57424 | 0.02157         | 0.01060         | 0.01369         | -0.00672        | -0.00074        | 0.00195         |
| O7   | 0.67468 | 0.19563  | 0.33331 | 0.01519         | 0.01786         | 0.01224         | 0.00096         | -0.00181        | -0.00674        |
| O8   | 0.73172 | -0.12404 | 0.80522 | 0.02909         | 0.01466         | 0.00751         | 0.00078         | -0.00123        | 0.00008         |
| O9   | 0.64990 | 0.04871  | 0.56831 | 0.01481         | 0.01462         | 0.01270         | -0.00040        | 0.00646         | -0.00180        |

Таблица 21. Таблица координат атомов в соединении  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{TeO}_3)$ .

| Атом | x/a      | y/b     | z/c      | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|----------|---------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| U1   | 0.20979  | 0.71163 | 0.73417  | 0.01401         | 0.01020         | 0.00751         | -0.00074        | 0.00527         | -0.00100        |
| U2   | 0.20202  | 0.60359 | 0.25431  | 0.01839         | 0.00998         | 0.01056         | -0.00080        | 0.00637         | 0.00001         |
| Te1  | -0.20020 | 0.48875 | 0.25633  | 0.02187         | 0.00951         | 0.01208         | -0.00212        | 0.00983         | -0.00139        |
| K1   | 0.69948  | 0.80513 | 0.73972  | 0.02719         | 0.03103         | 0.02884         | -0.00575        | 0.01133         | 0.00038         |
| K2   | 0.28960  | 0.39730 | 0.24749  | 0.03527         | 0.03787         | 0.02517         | 0.00986         | 0.00518         | -0.00571        |
| O1   | -0.07543 | 0.70681 | 0.64713  | 0.01246         | 0.03444         | 0.02072         | -0.00221        | 0.00462         | -0.00788        |
| O2   | 0.49869  | 0.71037 | 0.82369  | 0.01432         | 0.02927         | 0.01774         | 0.00373         | 0.00300         | 0.00332         |
| O3   | -0.08564 | 0.60785 | 0.13259  | 0.02429         | 0.02553         | 0.04016         | -0.00165        | 0.00479         | 0.00979         |
| O4   | 0.09341  | 0.49677 | 0.34741  | 0.02027         | 0.01818         | 0.02199         | -0.00039        | 0.01285         | -0.00008        |
| O5   | 0.23542  | 0.68252 | 1.05404  | 0.02937         | 0.01464         | 0.01270         | -0.00363        | 0.01099         | -0.00058        |
| O6   | 0.18898  | 0.69709 | 0.40863  | 0.04373         | 0.00813         | 0.01732         | 0.00311         | 0.01678         | 0.00233         |
| O7   | -0.21862 | 0.40332 | 0.35402  | 0.04094         | 0.00841         | 0.02088         | -0.00495        | 0.01637         | -0.00307        |
| O8   | 0.48387  | 0.59550 | 0.37811  | 0.01711         | 0.03398         | 0.02460         | 0.00837         | 0.00581         | 0.00168         |
| O9   | -0.24283 | 0.46440 | -0.01382 | 0.05020         | 0.02438         | 0.01713         | -0.00942        | 0.01620         | -0.00786        |

## Заключение

В ходе выполнения данной работы были получены следующие результаты: было синтезировано шесть новых соединений, проведен отбор вещества для монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Кристаллы были сняты на монокристалльном дифрактометре и определены параметры элементарных ячеек. Структуры новых соединений были детально описаны, работа по оформлению графических приложений проведена в программе Diamond.

Монокристалльные исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Данные микронзондового анализа и фотографии SEM получены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Ресурсный центр микроскопии и микроанализа».

Интерпретация порошковых рентгенографических данных, полученных при высоких температурах, проводилась в Институте химии силикатов РАН под руководством Бубновой Р.С.

По результатам работы опубликовано две статьи:

- 1) Nazarchuk E V., Siidra O. I., **Zadoya A. I.**, Agakhanov A. A. Host-guest structural architectures in hydrous alkaline (Li, K) uranyl chromates and dichromates // *Inorganic Chemistry Communications* 62, 2015, 15–18;
- 2) Siidra O. I., Nazarchuk E. V., **Zadoya A. I.** Novel  $[(\text{UO}_2)\text{O}_6(\text{NO}_3)_n]$  ( $n = 1, 2$ ) based units in organically template uranyl compounds // *Inorganic Chemistry Communications* 50, 2014, 4–7.

Результаты доложены на конференциях различного уровня:

- 1) «Кристаллохимия новых уранил-хроматов щелочных металлов (Li, K)». Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике. Улан-Удэ, 24 августа 2015 г. Сборник тезисов, стр. 113-114 (2 место в секции);
- 2) «Новые уранил-хроматы щелочных металлов (Li, K)». Всероссийская студенческая научно-практическая конференция XIV конференция студенческого научного общества «Современные исследования в геологии» 10-12 апреля 2015 года. Сборник тезисов, стр.159-160;

3) «Синтез и кристаллическая структура нового уранил-хромата лития». XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы– «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», 10-12 декабря 2014 г. Сборник тезисов, стр. 94-95;

4) «Синтез и кристаллическая структура нового уранил-хромата» на XII Студенческой Конференции 20 – 21 апреля 2013 года. Сборник тезисов, стр. 33-34;

5) Стендовый доклад :«Синтез и кристаллическая структура  $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)\text{O}(\text{TeO}_3)_2$ ». XII Съезд Российского минералогического общества «Минералогия во всем пространстве сего слова», Секция: Минералогическая кристаллография, кристаллохимия и новые минералы («Федоровская секция»). 13.10.2015. стр. сборника тезисов 310-311.

Приношу благодарность Бубновой Р.С. за помощь в интерпретации данных терморентгенографического исследования, а также Назарчуку Е.В. и Бочарову С.Н.

## Литература

- Кривовичев С.В., Кривовичев В.Г., 2006: Минералогия и кристаллохимия урана: Учеб. пособие. Н62.– изд. СПбГУ;
- Abdelouas A. Uranium Mill Tailings: Geochemistry, Mineralogy, and Environmental Impact // 2006, Elements, 2, 335–341;
- Abrahams S.C., Bernstein J.L., Elemans J.B., Verschoor A.A., Paramagnetic  $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Crystal structure of the transition-metal iodates // I. J. Chem. Phys., 2007 1973, 59,;
- Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W., Rubidium uranyl phosphates and arsenates with polymeric tetrahedral anions: syntheses and structures of  $\text{Rb}_4[(\text{UO}_2)_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2\text{MP}_2\text{O}_7](\text{P}_4\text{O}_{12})$  and  $\text{Rb}[(\text{UO}_2)_2(\text{As}_3\text{O}_{10})]$  // J. Solid State Chem., 2009. 1A x82. 2074-2080;
- Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W., Structural complexity of barium uranyl arsenates: synthesis, structure, and topology of  $\text{Ba}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{As}_2\text{O}_7)_3]$ ,  $\text{Ba}_3[(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{As}_2\text{O}_7)]$ , and  $\text{Ba}_5\text{Ca}[(\text{UO}_2)_8(\text{AsO}_4)_4\text{O}_8]$  // Cryst. Growth Des., 2011, 11, 3295-3300;
- Almond P.M., Albrecht-Schmitt T.E. Hydrothermal synthesis and crystal chemistry of the new strontium uranyl selenites,  $\text{Sr}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Sr}[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]$  // Am. Mineral., 2004, 89, 976-980;
- Atencio D., Neumann R., Silva A.J.G.C., Mascarenhas Y.P. Phurcalite from Perus, São Paulo, Brazil, and redetermination of its Crystal structure // Can. Mineral., 1991, 29, 95-105;
- Barclay G. A., Sabine, T. M., Taylor, J. C., The crystal structure of rubidium uranyl nitrate: a neutron diffraction study // Acta Cryst., 1965, 19, 205-209;
- Bean A.C., Peper S. M., Albrecht-Schmitt T E. Structural Relationships, Interconversion, and Optical Properties of the Uranyl Iodates,  $\text{UO}_2(\text{IO}_3)_2$  and  $\text{UO}_2(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ : A Comparison of Reactions under Mild and Supercritical Conditions // Chem. Mater., 2001, 13, 1266-1272;
- Bean A.C., Ruf M., Albrecht-Schmitt T. E. Excision of Uranium Oxide Chains and Ribbons in the Novel One-Dimensional Uranyl Iodates  $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{IO}_3)_4\text{O}_2]$  and  $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_2(\text{IO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})$  // Inorg. Chem., 2001, 40, 3959-3963;
- Bindi L., Pratesi G. Centric or acentric crystal structure for natural schmitterite,  $\text{UTeO}_5$ ? New evidence from a crystal from the type locality // Mineralogy and Petrology. 2007, 91, 129–138;
- Bolvin H., Wahlgren U., Moll H., Reich T., Geipel G., Fanghanel T., Grenthe I. On the structure of Np(VI) and Np(VII) species in alkaline solution studied by EXAFS and quantum chemical methods // Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105, 11441–11445;
- Brandenburg N.P., Loopstra B.O. Uranyl sulphate hydrate,  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  // Crystal Structure Communication, 1973, 2, 243-246.,
- Brandenburg N.P., Loopstra B.O.  $\beta$ -Uranyl sulphate and uranyl selenate // Acta Crystallographica, 1978, B34, 3734-3736;
- Brandstatter F. Synthesis and crystal structure determination of  $\text{Pb}_2[\text{UO}_2][\text{TeO}_3]_3$  // Zeitschrift fur Kristallographie I, 1981 a, 55, I 93-200;
- Brandstatter F. Non-Stoichiometric, Hydrothermally Synthesized Cliffordite // TMPM Tschermaks Min. Pete Mitt. 1981, 29, 1-8;

Brouca-Cabarrecq C., Trombe J.-C. Thorium(IV) and dioxo-uranium(VI) croconates - synthesis, crystal structure and thermal behavior // *Inorganica Chimica Acta*. 1992, 191, 241-248;

Brugger B., Krivovichev S.V., Berlepch P., Meisser N., Ansermet S., Armbruster T. Spriggite,  $Pb_3[(UO_2)_6O_8(OH)_2](H_2O)_3$ , a new mineral with  $\beta$ - $U_3O_8$ -type sheets: description and Crystal structure // *Am. Mineral.* 89, 339-347;

Bruno J., Ewing R. C. Spent Nuclear Fuel // *Elements*, 2006, 2, 343-349;

Buck E. C., Hanson, B. D., McNamara, B. K in *Energy, Waste, and the Environment // A Geochemical Perspective Special Publication 236* (eds Gieré, R. & Stille, P.), 2004, 65–88 (The Geological Society of London);

Burns P. C.  $U^{6+}$  minerals and inorganic compounds: insights into an expanded structural hierarchy of Crystal structures // *The Can. Mineral.*, 2005, 43, 1839-1894;

Burns P.C., Hill C. Implications of the synthesis and structure of the Sr analogue of curite // *Can. Mineral*, 2000, 38, 175-182;

Burns P.C., Hill C. A new uranyl sheet in  $K_5[(UO_2)_{10}O_8(OH)_9](H_2O)$ : new insight into sheet aniontopologies // *Can. Mineral.* 2000, 38, 163-174;

Burns P.C. The crystal chemistry of uranium // *Rev. Mineral. Geoch.*, 1999, 38, 23–90;

Burns P.C., Ewing RC, Hawthorne F.C. The crystal chemistry of hexavalent uranium: Polyhedral geometries, bond-valence parameters, and polymerization of polyhedra // *Can.Min.*, 1997, 35, 1551–1570;

Burns PC, Miller ML, Ewing R.C.  $U^{6+}$  minerals and inorganic phases: a comparison and hierarchy of structures // *Can. Min.*, 1996, 34, 845–880;

Burns P. C., Ikeda Y., Czerwinski K. Advances in actinide solid-state and coordination chemistry // *MRS Bulletin*, 2010, 35, 868–876;

Burns P.C. Hawthorne F.C., Miller M.L., Ewing R.C. The Crystal structure of ianthinite,  $[U_2(UO_2)_4O_6(OH)_4(H_2O)_4](H_2O)_5$ : a possible phase for  $Pu^{4+}$  incorporation during the oxidation of spent nuclear fuel // *J. Nucl. Mater.*, 1997, 249, 199-206;

Burns P.C. A new sheet complex sheet of uranyl polyhedra in the structure of wölsendorffite // *Am. Mineral.* 1999, 84, 1661-1673;

Burns P.C., Finch R.J. Wyartite: Crystallographic evidence for the first pentavalent-uranium mineral. // *Am.Mineral.* 1999, 84, 1456-1460;

Charu Arora, Aditi Sharma, Sanju Soni, Yeshwant Naik, Gollamudi Ramarao, Solid-state reaction of strontium oxalate with uranium oxalate // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, 124, 43–49;

Chen C.-S., Chiang Ray-Kuang, Kao Hsien-Ming, Lii Kwang-Hwa, Structure, and Solid-State NMR Spectroscopy of  $Cs_2(UO_2)(Si_2O_6)$  and Variable-Temperature Powder X-ray Diffraction Study of the Hydrate Phase  $Cs_2(UO_2)(Si_2O_6) \cdot 0.5H_2O$  // *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 3914-3918;

Chen, F., Burns, P. C., Ewing R. C. Near-field behavior of  $^{99}Tc$  during the oxidative alteration of spent nuclear fuel // *J. Nucl. Mater.*, 2000, 278, 225–232;

Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Gur'eva T. A., Sazonov A. A., Baranov D. V. Synthesis and Study of  $TIHB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$  ( $B^{IV} = Si, Ge$ ) // *Radiochemistry*, 2006a, 48, 1, 11-14;

Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Knyazeva M. A., Razina Yu. V. Synthesis, Structure, and Physicochemical Properties of  $A^I_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot nH_2O$  ( $A^I = Li, Na, K, NH_4$ ) // *Radiochemistry*, 2003a, 45, 4, 329-334;

- Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Kortikova O. V., Chuprov L. A. Synthesis and Study of Uranoborates  $AIBUO_5 \cdot nH_2O$  (AI = Alkali Metals) // *Radiochemistry*, 2003, 45, 1, 9317;
- Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Sazonov A. A. Synthesis and Study of Compounds  $A^I_2(UO_2)_2Si_5O_{13} \cdot 3H_2O$  (AI = Na, K) // *Radiochemistry*, 2007, 49, 2, 127-129;
- Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Vlasova E. V., Ershova A. V. Univalent Metal Uranyl Carbonates // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 53, 4, 530–538;
- Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Zhizhin M. G., Bulanov E. N. Synthesis and Physicochemical Study of  $CsUO_2(VO_3)_3$  // *Radiochemistry*, 2006, 48, 4, 340 – 343;
- Chernorukov N. G., Nipruk O. V., Chernorukov G. N., Kostrova E. L., Chaplieva K. A. Synthesis and Study of the Rubidium Uranate  $Rb_4(UO_2)_8O_7(OH)_6 \cdot H_2O$  // *Radiochemistry*, 2015, 57, 5, 488–491;
- Chernorukov N. G., Nipruk O. V., Knyazev A. V., Arova M. I., K. A. Chaplieva. Synthesis and Characterization of  $M^{II}U_3O_{10} \cdot nH_2O$  ( $M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ ) Triuranates // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 58, 1, 9–13;
- Chernorukov N. G., Nipruk O. V., Knyazev A. V., Eremina A. A. Uranyl Orthovanadate of Composition  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ : Synthesis and Characterization // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 58, 5, 506–508;
- Chernorukov N. G., Nipruk O. V., Knyazev A. V., Pykhova Yu. P. Synthesis and Study of Uranyl Arsenate  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$  // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 56, 2, 163–167;
- Chukanov, N.V., Pushcharovsky, D.Y., Pasero, M., Merlino, S., Barinova, A.V., Mockel, S., Pekov, I.V., Zadov, A.E., Dubinchuk, V.T. Larisaite,  $Na(H_3O)(UO_2)_3(SeO_3)_2O_2 \cdot 4H_2O$ , a new uranyl selenite mineral from Repete mine, San Juan County, Utah, USA // *Eur. J. Mineral.* 16, 367-374;
- Cooper M., Hawthorne F.C. The crystal structure of wherryite,  $Pb_7Cu_2(SO_4)_4(SiO_4)_2(OH)_2$ , a mixed sulfate-silicate with  $[^{VI}M(TO_4)_2]$  chains // *Canadian Mineralogist*, 1994, 32, 373–380;
- Cooper M.A., Hawthorne F.C. Structure topology and hydrogen bonding in marthozite,  $Cu^{2+}[(UO_2)_3(SeO_3)_2O_2](H_2O)_8$ , a comparison with guilleminite,  $Ba[(UO_2)_3(SeO_3)_2O_2](H_2O)_3$  // *Can. Mineral.*, 2001, 39, 797-807;
- Cooper M.A., Hawthorne F.C. The crystal structure of guilleminite, a hydrated Ba–U–Se sheet structure // *Can. Mineral.*, 1995, 33, 1103-1109;
- Cordfunke E.H.P, Konings R.J.M. Chemical interactions in water-cooled nuclear fuel: A thermochemical approach // *J. Nucl. Mater.*, 1988, 152, 301;
- Cordfunke E.H.P, Konings R.J.M., The release of fission products from degraded  $UO_2$  fuel: Thermochemical aspects // *J. Nucl. Mater.*, 1993, 201, 57;
- Cordfunke E.H.P., Van Vlandereen, P., Onink, M., Ijdo, D.J.W.  $Sr_3U_{11}O_{36}$ : Crystal structure and thermal stability // *J. Solid State Chem.*, 1991, 94, 12-18;
- Cremers, T.L., Eller, P.G., Larson, E.M., Rosenweig, A. Single-crystal structure of lead uranate(VI) // *Acta Crystallographica*, 1986, C42, 1684–1685;



- Dahale N. D., Chawla K. L., Venugopal V. X-Ray, Thermal And Infrared Spectroscopic Studies On Potassium, Rubidium And Caesium Uranyl Oxalate Hydrates // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 61, 107-117;
- Dahale N.D., Chawla K.L., Jayadevan N.C., Venugopal V. X-ray, thermal and infrared spectroscopic studies on lithium and sodium oxalate hydrates // *Thermochimica Acta*, 1997, 293, 163-166;
- Deliens M., Piret P. La schmitterite  $UTeO_5$  de Shinkolobwe (region du Shaba, Zaire). *Bull Soc // Fr. Mineral Cristallogr.* 1976, 99, 334–335;
- Demartin F., Diella V., Donzelli S., Gramaccioli C.M., Pilati T. The importance of accurate Crystal structure determination of uranium minerals. I. Phosphuranylite  $KCa(H_3O)_3(UO_2)_7(PO_4)_4O_4 \cdot 8H_2O$  // *Acta Crystallogr.* 1991, B47, 439-446;
- Dion C., Obbade S., Raekelboom E., Abraham F., Saadi M. Synthesis, Crystal structure, and comparison of two new uranyl vanadate layered compounds:  $M_6(UO_2)_5(VO_4)_2O_5$  with  $M = Na, K$  // *J. Solid State Chem.*, 2000, 155, 342-353;
- Donova I., Stefov V., Aleksovska S. Synthesis, Characterization And Thermal Decomposition Of Hydroxylammonium Uranyl Acetate // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, 63, 125-132;
- Ewing C. Long-term storage of spent nuclear fuel // *Nature Materials*, 2015, 14, 252;
- Forsberg C.W. Rethinking high-level waste disposal: separate disposal of high-heat radionuclides ( $^{90}Sr$  and  $^{137}Cs$ ) // *Nucl. Technol.*, 2000, 131, 252-268;
- Frost R. L., Kristóf J., Martens W. N., Weier M. L., Horváth E. Thermal Decomposition Of Sabugalite. A Controlled Rate Thermal Analysis Study // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 83, 3, 675–679;
- Frost R. L., Kristóf J., Weier M. L., Martens W. N., Horváth E. Thermal Decomposition Of Metatorbernite – A Controlled Rate Thermal Analysis Study // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, 79, 721–725;
- Frost R.L, Cejka J, Weier M, Ayoko G.A. A Raman spectroscopic study of the uranyl tellurite mineral schmitterite // *Spectrochimica Acta*, 2006, A65, 571–574;
- Frost R.L., Weier M.L., Ayoko G.A., Martens W., Čejka. An XRD, SEM and TG study of a uranopilite from Australia // *J. Mineralogical Magazine.*, 2006, 70, 3, 299-307;
- Gaines R.V. Cliffordite-A New Tellurite Mineral From Moctezuma, Sonora, Mexico // *Amer. Min.*, 1969, 54, 697-701;
- Gaines R.V. Schmitterite – a new uranyl tellurite from Moctezuma, Sonora // *Am Min.*, 1971, 56, 411–415;
- Gaines R.V., Skinner H.C.W., Foord E.E., Mason B., Rosenzweig A. *Dana's New Mineralogy*. 8th ed., 1997, John Wiley & Sons, New York, U.S.A.;
- Galy J., Meunier G., Andersson S., Astrom A. Stereochimie des elements comportant des paires non liees: Ge(II), As(III), Se(IV), Br(V), Sn(III), Te(IV), I(I), Xe(VI), Tl(I), Pb(II), et Bi(III) (oxydes, fluorures et oxyfluorures) // *Journal of Solid State Chemistry*, 1975, 13, 142-159;
- Gasperin M. Synthèse et structure du borouranate de calcium:  $CaB_2U_2O_{10}$  // *Acta Crystallogr.*, 1987, C43, 1247-1250;
- Gebert E.H., Hoekstra H.R., Reis Jr.A.H., Peterson, S.W. The crystal structure of lithium urinate // *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 1978, 40, 65–68;

Geckeis H., Geckeis H., Lützenkirchen J., Polly R., Rabung T., Schmidt M. Mineral-water interface reactions of actinides // *Chem. Rev.*, 2013, 113, 1016–1062;

Ginderow, D., Cesbron, F. Structure de la roubaultite,  $\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *Acta Crystallogr.*, 1985, C41, 654-657;

Glatz R.E., Li Yaping, Hughes, K.-A., Cahill C.L., Burns P.C. Synthesis and structure of a new Ca uranyl oxide hydrate,  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_3(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ , and its relationship to becquerelite // *Can. Mineral.*, 2002, 40, 217-224;

Grambow B. Actinide Separation Science and Technology, in *Chemistry of the Actinide and Transactinide* // *Elements*, 2006, 206;

Grambow B. et al. Source Term for Performance Assessment of Spent Fuel as a Waste Form EUR19140 Report 1–355 (Euratom, 2000);

Grambow B. Mobile fission and activation products in nuclear waste disposal // *J. Contaminant Hydrology*, 2008, 102, 180–186;

Grambow B., Landesman C., Ribet S. Nuclear waste disposal: I. Laboratory simulation of repository properties // *Appl. Geochem.*, 2014, 49, 237–246;

Hedin A. Spent Nuclear Fuel – How Dangerous is it? // Technical Report TR-97–13 1–60 (SKB, 1997);

Hiernaut J.P., Wiss T. Colle J.Y., Thiele H., Walker C.T., Goll W., Konings R.J.M. Volatile fission product behaviour during thermal annealing of irradiated  $\text{UO}_2$  fuel oxidised up to  $\text{U}_3\text{O}_8$  // *J. Nucl. Mater.*, 2008, 377, 313;

Hughes K.-A., Burns P.C. A new uranyl carbonate sheet in the crystal structure of fontanite // *Am. Mineral.*, 2003, 88, 962-966;

Ijdo D.J.W.  $\text{Pb}_3\text{U}_{11}\text{O}_{36}$ , a Rietveld refinement of neutron powder diffraction data // *Acta Crystallogr.*, 1993, C49, 654-656;

Johnson L., Ferry C., Poinsot C., Lovera P. Spent fuel radionuclide source-term model for assessing spent fuel performance in geological disposal. Part I: Assessment of the instant release fraction // *J. Nucl. Mater.*, 2005, 346, 56–65;

Johnson L. H., Shoesmith D. W. *Radioactive Waste Forms for the Future* // (eds Lutze, W. & Ewing, R. C.) 1988, 635–698;

Jones T.E., Watrous R.A., Maclean G.T, Inventory Estimates for Single-Shell Tank Leaks in S, and SX Tank Farms // RPP-6285, 2000, CH2M HILL Hanford Group, Inc., Richland, WA,

Kampf A.R., Housley R.M., Marty J. Lead-tellurium oxysalts from Otto Mountain near Baker, California: III. Thorneite,  $\text{Pb}_6(\text{Te}_2^{6+}\text{O}_{10})(\text{CO}_3) \text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$ , the first mineral with edge-sharing tellurate dimers // *American Mineralogist*, 2010a, 95, 1548–1553;

Kampf A.R., Housley R.M., Mills S.J., Marty J., Thorne B. Lead-tellurium oxysalts from Otto Mountain near Baker, California: I. Ottoite,  $\text{Pb}_2\text{TeO}_5$ , a new mineral with chains of tellurate octahedra // *American Mineralogist*, 2010b, 95, 1329–1336;

Kampf A.R., Marty J., Thorne B. Lead-tellurium oxysalts from Otto Mountain near Baker, California: II. Housleyite,  $\text{Pb}_6\text{CuTe}_4\text{O}_{18}(\text{OH})_2$ , a new mineral with Cu-Te octahedral sheets // *American Mineralogist*, 2010c, 95, 1337–1343;

Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M., Marty J., Thorne B. Lead tellurium oxysalts from Otto Mountain near Baker, California: V. Timroseite,  $\text{Pb}_2\text{Cu}_5^{2+}(\text{Te}^{6+}\text{O}_6)_2(\text{OH})_2$ , and paratimroseite,

$\text{Pb}_2\text{Cu}_4^{2+}(\text{Te}^{6+}\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , new minerals with edge-sharing Cu-Te octahedral chains // *American Mineralogist*, 2010d, 95, 1560–1568;

Karyakin, N.V., Chernorukov, N.G., Suleimanov, E.V., Mochalov, L.A., Alimzhanov, M.I. Physicochemical Properties of  $\text{NaVUO}_6$  and  $\text{NaVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // *Russian Journal of General Chemistry*, 1998, 68, 4, 504-508;

Kharisun T.M.R., Bevan D.J.M., Rae A.D., Pring A. The crystal structure of mawbyite,  $\text{PbFe}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$  // *Mineralogical Magazine*, 1997, 61, 685–691;

Kim B. H., Lee Y. B., Prelas M. A., Ghosh T. K. Thermal and X-ray diffraction analysis studies during the decomposition of ammonium uranyl nitrate // *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 292, 1075–1083;

Kleykamp H. The chemical state of the fission products in oxide fuels // *J. Nucl. Mater.*, 1985, 131, 221–246;

Knyazev A. V., Bulanov E. N. High-Temperature Studies of  $\text{M}^{\text{I}}(\text{UO}_2\text{BO}_3)$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$ ) // *Radiochemistry*, 2011, 53, 2, 155–159;

Knyazev A. V., Chernorukov N. G., Zhizhin M. G., Sazhina Yu. S., Ershova A. V. Thermochemistry and Thermal Characteristics of  $\text{Ba}_2\text{M}^{\text{II}}\text{UO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) // *Radiochemistry*, 2006, 48, 6, 568-571;

Konings R., Wiss J. M., Beneš T. Predicting material release during a nuclear reactor accident // *O. Nature Mater.*, 2015, 14, 247–252;

Koshenlinna M., Mutikainen I., Leskela T., Leskela M., Low-temperature crystal structures and thermal decomposition of uranyl hydrogen selenite monohydrate // *Acta Chem. Scand.*, 1997, 51, 264-269;

Kovba L.M. Crystal structure of  $\text{K}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$  // *J. Struct.Chem.*, 1972, 13, 235-238;

Kovba L.M. The crystal structure of potassium and sodium monouranates // *Radiokhimiya*, 1971, 13, 309–311;

Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I. G. Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds // Elsevier, 2007, Amsterdam., 494;

Krivovichev S.V., Cahill C. L., Burns P.C., Syntheses and Crystal Structures of Two Topologically Related Modifications of  $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$  // *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 34-39;

Krivovichev S.V., Locock A.J., Burns P.C. Lone electron pair stereoactivity, cation arrangements and distortion of heteropolyhedral sheets in the structures of  $\text{Ti}_2((\text{UO}_2)(\text{AO}_4)_2)$  ( $\text{A} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) // *Z. Krist.*, 2005, 220, 10-18;

Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Kahlenberg V., Myasoedov B.F. Synthesis and crystal structure of the first uranyl selenite(IV)-selenate(VI)  $[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NH}(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_2\text{OH})]$  // *Dokl. Phys. Chem.*, 2005, 403, 124-127;

Krivovichev, S.V. Crystal Chemistry of Uranium Oxides and Minerals // *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*, 2013, 2, 611-640;

Kwon S.W., Ahn D.H., Kim E.H., Ahn H.G, A study on the recovery of actinide elements from molten LiCl-KCl eutectic salt by an electrochemical separation // *J. Ind. Eng. Chem.*, 2009, 15, 86-91;

Lee Cheng-Shiuan, Wang Sue-Lein, Chen Yen-Hung Li Kwang-Hwa. Flux Synthesis of Salt-Inclusion Uranyl Silicates:  $[\text{K}_3\text{Cs}_4\text{F}][(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$  and  $[\text{NaRb}_6\text{F}][(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$  // *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 8357–8361;

- Li Yaping, Burns P.C. Investigations of Crystalchemical variability in lead uranyl oxide hydrates. I. Curite // *Can. Mineral.*, 2000, 38, 727-735;
- Lin Chia-Hui, Chiang Ray-Kuang, Lii Kwang-Hwa. Synthesis of Thermally Stable Extra-Large Pore Crystalline Materials: A Uranyl Germanate with 12-Ring Channels // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 2068–2069;
- Locock, A.J., Burns, P.C. The crystal structure of bergenite, a new geometrical isomer of the phosphuranylite group // *Can. Mineral.*, 2003a, 41, 91-101;
- Locock, A.J., Burns, P.C. The structure of hügelite, an arsenate of the phosphuranylite group, and its relationship to dumontite // *Mineral. Mag.*, 2003, 67, 1109-1120;
- Loopstra B.O., Brandenburg N.P. Uranyl selenite and uranyl tellurite // *Acta Crystallographica*, 1978, B34, 1335-1337;
- Loopstra, B.O. The structure of  $\alpha$ - $U_3O_8$  // *Acta Crystallogr.*, 1970, B26, 656-657;
- Loopstra, B.O., Rietveld, H.M. The structure of some alkaline-earth metal uranates // *Acta Crystallographica*, 1969, B25, 787–791;
- Maher K., Bargar J. R., Brown G. E. Environmental speciation of actinides // *Jr. Inorganic Chem.*, 2013, 52, 3510–3532;
- Mereiter K., The crystal structure of Curite,  $[Pb_{6.56}(H_2O,OH)_4][(UO_2)_8O_8(OH)_6]_2$  // *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 1979, 26, 279-292;
- Meunier G, Galy J. Structure cristalline de la Schmitterite Synthetique  $UTeO_5$  // *Acta Cryst.*, 1973, B29, 1251–1255;
- Mills S.J., Kampf A.R., Raudsepp M., Christy A.G. The crystal structure of Ga-rich plumbogummite from Tsumeb, Namibia // *Mineralogical Magazine*, 2009b, 73, 837–845;
- Moore P.B. The joesmithite enigma: Note on the  $6s^2 Pb^{2+}$  lone pair // *American Mineralogist*, 1988, 73, 843–844;
- Muster T. H., Hughes A. E., Furman S. A., Harvey T., Sherman N., Hardin S., Corrigan P., Lau D. F. H., Scholes P. A., Glenn M. J., Mardel S. J., Garcia J. M. C. A rapid screening multi-electrode method for the evaluation of corrosion inhibitors // *Electrochim. Acta*, 2009, 54, 3402–3411;
- Nash K. L., Madic C., Mathur J. N., Lacquemont J. Actinide Separation Science and Technology // *Chemistry of the Actinide and Transactinide. Elements*, 2006, third ed., 2644–2666;
- Nazarchuk E.V., Siidra O. I., Zadoya A. I., Agakhanov A. A. Host-guest structural architectures in hydrous alkaline (Li, K) uranyl chromates and dichromates // *Inorganic Chemistry Communications*, 2015, 62, 15–18;
- Nazarchuk E.V., Krivovichev S. V., Filatov S. K. Phase Transitions and High-Temperature Crystal Chemistry of Polymorphous Modifications of  $Cs_2(UO_2)_2(MoO_4)_3$  // *Radiochemistry*, 2004, 46, 5, 438- 440;
- Nazarchuk E.V., Siidra O. I., Krivovichev S. V. High-Temperature Crystal Chemistry of  $Na_6(UO_2)_2O(MoO_4)_4$  // *Radiochemistry*, 2016, 58, 1, 6–9;
- Nipruk O.V., Chernorukov N. G., Kostrova E. L., Chernorukov G. N. Synthesis and Study of Potassium Uranates  $K_2U_6O_{19}$  and  $K_2U_4O_{13} \cdot 2.2H_2O$  // *Radiochemistry*, 2015, 57, 6, 580–583;

Notz K. J., Haas P. A Properties And Thermal Decomposition Of The Double Salts Of Uranyl Nitrate-Ammonium Nitrate // *Thermochimica Acta*, 1989, 155, 283-295;

Novikov A. P., Kalmykov S.N., Utsunomiya S., Ewing R. C., Horreard F., Merkulov A., Clark S. B., Tkachev, V.V., Myasoedov, B.F. Colloid Transport of Plutonium in the Far-Field of the Mayak Production Association, Russia // *Science*, 2006, 314, 638–641;

Obbade S., Dion C., Saadi M., Yagoubi S., Abraham F. Pb(UO<sub>2</sub>)(V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), a novel lead uranyl divanadate // *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177, 3909–3917;

Obbade S., Duvieubourg L., Saadi M., Abraham F. Synthesis and Crystal structure of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Rb<sub>6</sub>U<sub>5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>23</sub>, a new layered compound // *J. Solid State Chem.*, 2003, 173, 1-12;

Ondruš P., Skála R. Veselovský F, Sejkora J., Vitti C. Čejkaite, the triclinic polymorph of Na<sub>4</sub>(UO<sub>2</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - A new mineral from Jáchymov, Czech Republic // *American Mineralogist*, 2003, 88, 4, 686-693;

Pertlik F. Uranium. 1974, In K.H Wedepohl, Ed., *Handbook of geochemistry*, vol.5, 10;

Phongikaroon S., Herrmann S.D., Simpson M.F. Diffusion model for electrolytic reduction of uranium oxides in a molten LiCl-Li<sub>2</sub>O salt // *Nucl. Technol.*, 2011, 174 , 85-93;

Piret P., Declercq J.-P. Phurcalite // *Acta Cryst.*, 1978, B34, 1677-1679;

Poinssot C. Synthesis on the Spent Fuel Long Term Evolution CEA Report CEA -R-6084 Vols I and II ,2001;

Reis Jr.A.H., Hoekstra H.R., Gebert E., Peterson S.W. Redetermination of the crystal structure of barium uranate // *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 1976, 38, 1481–1485;

Rondinella V.V., Wiss T. The high burn-up structure in nuclear fuel // *Mater. Today*, 2010, 13, 24;

Rosenzweig A., Ryan R.R. Kasolite Pb(UO<sub>2</sub>)(SiO<sub>4</sub>) H<sub>2</sub>O // *Crystal Structure Communication*, 1977a, 6 , 617- 621;

Ruf M., Albrecht-Schmitt, T.E. Excision of uranium oxide chains and ribbons in the novel one-dimensional uranyl iodates K<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>] and Ba[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O) // *Inorg. Chem.*, 2001,40 ,3959-3963;

Ryan R.R, Rosenzweig. A Sklodowskite, MgO 2UO<sub>3</sub> 2SiO<sub>2</sub> 7H<sub>2</sub>O // *Crystal Structure Communication*, 1911, 6, 611-615;

Saad S., Obbade S., Yagoubi S., Renard C., Abraham F. A new uranyl niobate sheet in the cesium uranyl niobate Cs<sub>9</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>4</sub>(NbO<sub>5</sub>)(Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>] // *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181, 741–750;

Saine M.-C. Synthèse et structure de KU<sub>2</sub>O<sub>7</sub> monoclinique // *J. Less-Common Metals.*, 1989, 154, 361-365;

Shoesmith D. W. Fuel corrosion processes under waste disposal conditions // *J. Nucl. Mater.*, 2000, 282, 1–31;

Siegel S., Hoekstra H.R., Gebert E. The structure of  $\gamma$ -uranyl dihydroxide, UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> // *Acta Crystallographica*, 1972, B28, 3469–3473;

Siegel S., Viste A., Hoekstra H.R., Tani B.S. The structure of hydrogen triuranate // *Acta Crystallogr.*, 1972, B28, 117-121;

Siidra O.I., Nazarchuk E. V., Krivovichev S.V. Highly Kinked Uranyl Chromate Nitrate Layers in the Crystal Structures of A[(UO<sub>2</sub>)(CrO<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)] (A = K, Rb) // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2012, 982–986;

Siidra O.I., Nazarchuk E. V., Zadoya A. I., Novel  $[(\text{UO}_2)\text{O}_6(\text{NO}_3)_n]$  ( $n = 1, 2$ ) based units in organically template uranyl compounds. // *Inorganic Chemistry Communications* 50, 2014, 4–7;

Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Suknotova A.N., Kayukov R.A., Krivovichev S.V. Cr(VI) tri-oxide as a starting material for the synthesis of novel zero-, one-, and two-dimensional uranyl dichromates and chromate-dichromates // *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 4729-4735;

Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Sysoeva E.V., Kayukov R.A., Depmeier W. Isolated uranyl chromate and polychromate units in crown ether templated compounds // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 5495-5498;

Strunz H, Nickel E.H. *Strunz Mineralogical Tables // Chemical-Structural Mineral Classification System*, 2001, 9th ed. Schweizerbart, Stuttgart, Germany;

Stubbs J.E., Post J.E., Elbert D.C., Heaney P.J., Veblen D.R. Uranyl phosphate sheet reconstruction during dehydration of metatorbernite  $[\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  // *American Mineralogist*, 2010, 95, 8-9, 1132-1140.

Suleimanov E. V., Chernorukov N. G., Karyakin N. V., Knyazev A. V. Synthesis, Structure, and Physicochemical Properties of Lithium Uranovanadate // *Russian Journal of General Chemistry*, 2003, 73, 8, 1163-1166;

Sureda R., Casas I., Gimenez J., J. de Pablo, Quinones J., Zhang J., Ewing R. C. Effects of Ionizing Radiation and Temperature on Uranyl Silicates: Soddyite  $(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$  and Uranophane  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  // *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45, 2510–2515;

Svantesson I., Hagstrom I., Persson G., Liljenzin J. Determination of the interband and the free carrier absorption constants in silicon at high-level photoinjection // *Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, 41, 383–389;

Swihart G.H., Sen Gupta P.K., Schlemper E.O., Back M.E., Gaines R.V. The crystal structure of moctezumite  $[\text{PbUO}_2](\text{TeO}_3)_2$  // *American Mineralogist*, 1993, 78, 7-8, 835-839;

Taylor, J.C., Bannister, M.J. A neutron diffraction study of the anisotropic thermal expansion of  $\beta$ -uranyl dihydroxide // *Acta Crystallographica*, 1972, B28, 2995–2999;

Unruh D.K., Baranay M., Baranay M., Burns P. C. Uranium(VI) Tetraoxido Core Coordinated by Bidentate Nitrate // *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 6793–6795;

Unruh D.K., Baranay M., Pressprich L., Stoffer M., Burns P.C., Synthesis and characterization of uranyl chromate sheet compounds containing edge-sharing dimers of uranyl pentagonal bipyramids // *J. Solid State Chem.*, 2012, 186 158-164;

Urbanec Z., Thermal And Infrared Spectrum Analyses Of Some Uranyl Silicate Minerals // *Thermochimica Acta*, 1985, 93, 525-528;

Van Egmond A.B. Investigations on cesium uranates. V. The Crystal structures of  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_4\text{U}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Cs}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$  and  $\text{Cs}_2\text{U}_{15}\text{O}_{46}$  // *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, 38, 1649-1651;

Vast P., Semmoud A. Preparation Df. Nouveaux Diphosphates A Partir De. L'oxyde De Difluorure De Phosphoryle Partie V. Reactions sur le Trioxyde D'uranium // *Journal of Fluorine Chemistry*, 1985, 27, 47-52;

Weng Z., Wang S., Ling J., Morrison J. M., Burns P.C.  $(\text{UO}_2)_2[\text{UO}_4(\text{trz})_2](\text{OH})_2$ : A U(VI) Coordination Intermediate between a Tetraoxido Core and a Uranyl Ion with Cation–Cation Interactions // *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 7185–7191;

Williams C. W., Blaudeau J.-P., Sullivan J. C., Antoni M. R., Bursten B., Soderholm L. The coordination geometry of Np(VII) in alkaline solution [6] // J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 4346–4347;

Wiss T., Thiele H., Janssen A., Papaioannou D., Rondinella V. V., Konings R. J. M. Recent Results of Microstructural Characterization of Irradiated Light Water Reactor Fuels using Scanning and Transmission Electron Microscopy // Journal of Metals, 2012, 64, 12, 1390-1395;

Wronkiewicz D. J., Bates S. F., Wolf E. C., Buck J. Ten-year results from unsaturated drip tests with UO<sub>2</sub> at 90°C: Implications for the corrosion of spent nuclear fuel // Nucl. Mater., 1996, 238, 78–95;

Yagoubi S., Obbade S., Benseghir M., Abraham F., Saadi M. Synthesis, crystal structure, cationic mobility, thermal evolution and spectroscopic study of Cs<sub>8</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(WO<sub>5</sub>)<sub>2</sub> containing infinite uranyl tungstate chains // Solid State Sciences, 2007, 9, 933-943.