

Синтез и кристаллическая структура $\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$

© С. В. Кривовичев*, П. К. Бернс**

* Санкт-Петербургский государственный университет

** Университет г. Нотр-Дам, Индиана, США

Получено 19.12.2002

УДК 548.736

Светло-зеленые прозрачные кристаллы $\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ получены методом испарения из водных растворов. Кристаллическая структура уточнена до $R_1 = 0.039$ ($wR_2 = 0.081$) для 2311 рефлексов с $|F_{hkl}| \geq 4\sigma|F_{hkl}|$. Сингония моноклинная, пространственная группа $C2/c$, $a = 11.5131(9)$, $b = 9.6037(8)$, $c = 12.9177(10)$ Å, $\beta = 93.767(2)^\circ$, $V = 1425.2(2)$ Å³. Структура $\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ состоит из изолированных комплексных ионов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, образованных уранильным катионом UO_2^{2+} и тремя группами CO_3^{2-} . Экваториальные плоскости ионов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ориентированы примерно параллельно плоскости (201). Катионы Cs^+ в девятикратной координации располагаются между комплексными ионами. Соединение изоструктурно соединениям $\text{M}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ с $\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Tl}$, но не изоструктурно $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$.

Трикарбонатный комплекс $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ является одной из самой распространенных форм существования уранильного иона UO_2^{2+} в условиях окружающей среды [1]. Карбонаты уранила, содержащие такие группировки, играют важную роль в процессах вторичного минералообразования на лавовых потоках четвертого блока Чернобыльской АЭС [2]. В связи с этим изучение трикарбонатов уранила представляется весьма интересным с точки зрения их способности к аккумуляции радионуклидов, в частности ¹³⁷Cs. Известно по крайней мере шесть минералов, содержащих в своей структуре комплексы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$: бейлиит $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})_{18}$ [3], андерсонит $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})_{5.333}$ [4, 5], шварцит $\text{CaMg} \cdot [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})_{12}$ [6], шрекингерит $\text{NaCa}_3[\text{UO}_2 \cdot (\text{CO}_3)_3](\text{SO}_4)\text{F}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ [7], либигит $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}$ [8] и гримзелит $\text{K}_3\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})$ [9]. Ни один из этих минералов не содержит цезий в качестве минералообразующего компонента. Из синтетических карбонатуранилатов цезия известны два: гексагидрат $\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})_6$ и безводный карбонатуранилат $\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$. Структура $\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})_6$ была рашифрована К. Мерейтером [10], тогда как структура безводного соединения $\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ оставалась до сегодняшнего дня неизвестной, несмотря на то что структуры соединений $\text{M}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ были известны для $\text{M} = \text{NH}_4$ [11, 12], K [13, 14], Tl [15], Na [16, 17]. Целью настоящей работы является расшифровка и уточнение кристаллической структуры $\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ и ее сравнение со структурами других соединений с общей формулой $\text{M}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$.

Экспериментальная часть

Кристаллы $\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ были получены при попытках синтеза боратуранилатов из водных

растворов. 0.058 г H_3BO_3 растворяли в 2 мл воды, к полученному раствору прибавляли 3 мл раствора 1 моль/л $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.5 мл раствора 1 моль/л CsOH . Раствор был помещен в вытяжной шкаф. После нескольких дней наблюдалось выпадение из раствора желто-зеленых прозрачных кристаллов $\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, а также кристаллов гексагидрата $\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})_6$ [10], обезвоживающихся на воздухе в течение нескольких десятков секунд. Кристаллы $\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ отличаются от гексагидрата своей устойчивостью в воздушной атмосфере, что позволило провести их структурный анализ в обычных условиях.

Исследование было проведено с использованием дифрактометра Bruker SMART, оснащенного плоским CCD (charge-coupled device) детектором, в лаборатории Университета г. Нотр-Дам (Индиана, США). Массив интенсивностей дифракционных максимумов был получен с монокристалла размерами $0.14 \times 0.08 \times 0.03$ мм. Время выдержки каждого снимка составляло 10 с; всего было получено свыше 1200 снимков при сканировании по оси ω с шагом 0.3° , что соответствует более чем половине дифракционной сферы. Параметры элементарной ячейки были рассчитаны методом наименьших квадратов на основе 1681 сильного рефлекса: $a = 11.5131(9)$, $b = 9.6037(8)$, $c = 12.9177(10)$ Å, $\beta = 93.767(2)^\circ$, $V = 1425.2(2)$ Å³. Массив структурных факторов был получен при помощи программы SAINT после введения соответствующих поправок. Поправка на поглощение была введена полуэмпирическим методом псевдо- ψ -сканирования с использованием 894 рефлексов с $I > 15\sigma(I)$ путем моделирования кристалла как эллипсоида. Усреднение симметрично эквивалентных рефлексов привело к индексу $R_{\text{int}} = 0.060$.

Структура уточнена с использованием координат, взятых из работы [11], посвященной струк-

Таблица 1. Координаты и тепловые параметры атомов (Å²) в кристаллической структуре Cs₄[UO₂(CO₃)₃]

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Cs(1)	0.68514(4)	0.33101(4)	0.34713(3)	0.02678(11)	0.0240(2)	0.0301(2)	0.0261(2)	-0.0023(2)	-0.0001(2)	0.0068(2)
Cs(2)	0.60677(4)	0.82882(4)	0.54016(3)	0.02509(11)	0.0279(2)	0.0248(2)	0.0229(2)	-0.0036(1)	0.0041(2)	-0.0020(2)
U	0.5000	0.68409(3)	0.2500	0.01543(9)	0.0185(2)	0.0131(1)	0.0148(1)	0.000	0.0016(1)	0.000
C(1)	0.5000	-0.0143(9)	0.2500	0.0225(18)	0.026(4)	0.017(4)	0.025(4)	0.000	0.007(4)	0.000
C(2)	0.6162(5)	0.5381(6)	0.0937(4)	0.0184(11)	0.023(3)	0.016(3)	0.016(3)	-0.002(2)	0.000(2)	0.000(2)
O(1)	0.5380(4)	0.9089(4)	0.1745(3)	0.0265(10)	0.043(3)	0.016(2)	0.022(2)	-0.000(2)	0.011(2)	0.0013(19)
O(2)	0.5925(4)	0.6708(4)	0.0864(3)	0.0207(9)	0.026(2)	0.018(2)	0.019(2)	0.001(2)	0.006(2)	0.0007(16)
O(3)	0.5581(4)	0.4735(4)	0.1621(3)	0.0229(9)	0.035(3)	0.0141(19)	0.021(2)	-0.001(2)	0.010(2)	-0.0001(17)
O(4)	0.5000	0.1126(6)	0.2500	0.0323(17)	0.055(5)	0.011(3)	0.033(4)	0.000	0.016(4)	0.000
O(5)	0.6899(5)	0.4812(5)	0.0423(4)	0.0351(12)	0.042(3)	0.028(3)	0.037(3)	0.000(2)	0.018(3)	0.011(2)
O(6)	0.6422(4)	0.6832(4)	0.3180(3)	0.0220(9)	0.0178(19)	0.025(2)	0.023(2)	-0.002(2)	-0.006(2)	-0.0003(17)

туре (NH₄)₄[UO₂(CO₃)₃]. Структура уточнена до $R_1 = 0.039$ ($wR_2 = 0.081$) для 2311 рефлексов с $|F_{hkl}| \geq 4\sigma|F_{hkl}|$. Окончательная модель включала координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов (табл. 1). Межатомные расстояния приведены в табл. 2. Таблица измеренных и вычисленных структурных амплитуд может быть получена согласно запросу от первого автора.

Результаты и обсуждение

Структура Cs₄[UO₂(CO₃)₃] состоит из изолированных ионов [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻, изображенных на

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре Cs₄[UO₂(CO₃)₃]

Связь	Длина	Связь	Длина
Cs(1)–O(3)	3.044(4)	U–O(6) ^c	1.806(4) × 2
Cs(1)–O(2) ^a	3.062(4)	U–O(1) ^c	2.420(4) × 2
Cs(1)–O(5) ^b	3.098(5)	U–O(2) ^c	2.432(4) × 2
Cs(1)–O(3) ^c	3.112(5)	U–O(3) ^c	2.435(4) × 2
Cs(1)–O(4)	3.188(4)	⟨U–O _{U_r} ⟩	1.806
Cs(1)–O(1) ^a	3.304(5)	⟨U–O _{э_{кв}} ⟩	2.430
Cs(1)–O(6) ^a	3.328(4)		
Cs(1)–O(2) ^b	3.335(4)	C(1)–O(4)	1.219(10)
Cs(1)–O(6)	3.435(4)	C(1)–O(1) ^{h,i}	1.320(6) × 2
⟨Cs(1)–O⟩	3.21	⟨C(1)–O⟩	1.286
Cs(2)–O(5) ^d	3.014(5)	C(2)–O(5)	1.238(7)
Cs(2)–O(4) ^e	3.100(1)	C(2)–O(3)	1.301(7)
Cs(2)–O(2) ^c	3.122(4)	C(2)–O(2)	1.305(7)
Cs(2)–O(5) ^b	3.127(5)	⟨C(2)–O⟩	1.281
Cs(2)–O(1) ^f	3.188(4)		
Cs(2)–O(1) ^c	3.233(5)		
Cs(2)–O(6)	3.243(4)		
Cs(2)–O(6) ^g	3.321(4)		
Cs(2)–O(3) ^b	3.367(4)		
⟨Cs(2)–O⟩	3.19		

Примечание. Преобразования симметрии: *a* – ($-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$); *b* – ($x, -y + 1, z + 1/2$); *c* – ($-x + 1, y, -z + 1/2$); *d* – ($-x + 3/2, y + 1/2, -z + 1/2$); *e* – ($-x + 1, -y + 1, -z + 1$); *f* – ($x, -y + 2, z + 1/2$); *g* – ($-x + 3/2, -y + 3/2, -z + 1$); *h* – ($-x + 1, y - 1, -z + 1/2$); *i* – ($x, y - 1, z$).

рис. 1. Уранильный катион UO₂²⁺ координирован в экваториальной плоскости тремя группами CO₃²⁻, образуя по две связи U–O_{э_{кв}} с атомами кислорода каждой из трех карбонатных групп. Средняя длина связи ⟨U–O_{U_r}⟩ в уранильном катионе и средняя длина экваториальной связи ⟨U–O_{э_{кв}}⟩ составляют 1.806 и 2.430 Å соответственно, что хорошо согласуется с ранее полученными данными для шестерной координации катиона UO₂²⁺ в кислородных соединениях [18]. В структуре имеют место две кристаллографически независимые группы CO₃, которые довольно сильно искажены. Так, длины связей C–O для мостиковых атомов кислорода (т.е. связанных с уранильным катионом) находятся в пределах 1.300–1.320 Å, в то время как связи C–O для конечных атомов кислорода (не связанных с атомами урана) значительно короче (1.219–1.238 Å). Аналогичные искажения наблюдаются для соединений M₄[UO₂(CO₃)₃] с крупны-

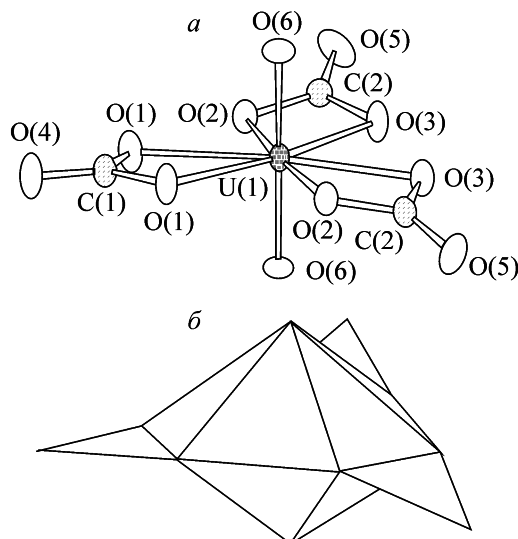


Рис. 1. Трикарбонатный комплексный ион [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ в кристаллической структуре Cs₄[UO₂(CO₃)₃], изображенный в эллипсоидах тепловых колебаний атомов (*a*) и в полиэдрической форме (*б*).

Таблица 3. Кристаллографические характеристики соединений $M_4[UO_2(CO_3)_3]$ и соединения $Cs_4[UO_2(CO_3)_3](H_2O)_6$

Формула	Пространственная группа	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	Ссылка
$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$	$\bar{P}3c1$	9.3417	—	12.824	—	[16, 17]
$K_4[UO_2(CO_3)_3]$	$C2/c$	10.240	9.198	12.222	95.12	[13, 14]
$(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$	$C2/c$	10.679	9.373	12.850	96.43	[11, 12]
$Tl_4[UO_2(CO_3)_3]$	$C2/c$	10.684	9.309	12.726	94.95	[15]
$Cs_4[UO_2(CO_3)_3]$	$C2/c$	11.5131	9.6037	12.9177	93.767	Настоящая работа
$Cs_4[UO_2(CO_3)_3](H_2O)_6$	$P2_1/n$	18.723	9.647	11.297	96.84	[10]

ми катионами ($M = K, Tl, NH_4$), но они отсутствуют в структуре $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ [16]. Последнее обстоятельство связано с тем, что для Na характерны сравнительно низкие координационные числа (обычно 6) и, следовательно, образование более прочных связей Na–O, способных ликвидировать искажения карбонатных групп, тогда как крупные катионы обычно образуют 9–12 более слабых связей. Так, в рассматриваемой структуре два симметрично независимых атома цезия – Cs(1) и Cs(2) – координированы девятью атомами кислорода каждый. Длины связей Cs–O находятся в пределах 3.00–3.45 Å.

Проекция структуры $Cs_4[UO_2(CO_3)_3]$ на плоскость (010) показана на рис. 2. Экваториальные плоскости ионов $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ ориентированы примерно параллельно плоскости (201). Катионы Cs^+ располагаются между комплексными ионами.

Анализ локального баланса валентностей для структуры $Cs_4[UO_2(CO_3)_3]$ проведен с использованием известного уравнения $s_{ij} = \exp[(r_0 - d_{ij})/b]$, где d_{ij} и s_{ij} – длина и кратность связи между i -м

и j -м атомами соответственно, а r_0 и b – эмпирические параметры для данной пары катион–анион. Последние были взяты из работы [19] для связей C(IV)–O ($r_0 = 1.390$ Å; $b = 0.37$ Å) и Cs(I)–O ($r_0 = 2.417$ Å; $b = 0.37$ Å) и из работы [18] для связей U(VI)–O ($r_0 = 2.042$ Å; $b = 0.506$ Å для уранильного иона в шестерной координации). Суммы кратностей связей, сходящихся на катионах, составляют 5.98, 4.00, 4.04, 1.12 и 1.16 валентных единиц (в.е.) для U, C(1), C(2), Cs(1) и Cs(2) соответственно, что находится в полном согласии с их формальными степенями окисления. Суммы кратностей связей, сходящихся на атомах кислорода, находятся в пределах 1.94–2.15 в.е.

Кристаллографические характеристики соединений $M_4[UO_2(CO_3)_3]$, а также соединения $Cs_4[UO_2(CO_3)_3](H_2O)_6$ приведены в табл. 3. Соединения с $M = K, NH_4, Tl, Cs$ изоструктурны между собой и принадлежат к пространственной группе $C2/c$, тогда как соединение $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ имеет тригональную симметрию. Параметры моноклинных элементарных ячеек закономерно увеличиваются в ряду $K-NH_4-Tl-Cs$, причем наиболее значительное изменение претерпевает параметр a . Аналогичное поведение параметра a наблюдается и при переходе от безводного соединения $Cs_4[UO_2(CO_3)_3]$ к его гексагидрату $Cs_4[UO_2(CO_3)_3](H_2O)_6$ – параметр a увеличивается примерно в полтора раза. Такое изменение параметра a в ряду рассматриваемых соединений объясняется тем, что группировки $[UO_2(CO_3)_3]$ в структурах $M_4[UO_2(CO_3)_3]$ ($M = K, NH_4, Tl, Cs$) и $Cs_4[UO_2(CO_3)_3](H_2O)_6$ уложены в слои, параллельные плоскости (100). В структуре гексагидрата $Cs_4[UO_2(CO_3)_3](H_2O)_6$ [10] молекулы воды находятся в пространстве между этими слоями и удерживаются в структуре только связями Cs–H₂O. Относительная непрочность этих связей объясняет быструю дегидратацию $Cs_4[UO_2(CO_3)_3](H_2O)_6$ и переход в $Cs_4[UO_2(CO_3)_3]$ в условиях воздушной атмосферы.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (01-05-64883 для С.В.К.) и программы Environmental Management Sciences Program, US Department of Energy (DE-FG07-97ER 14820).

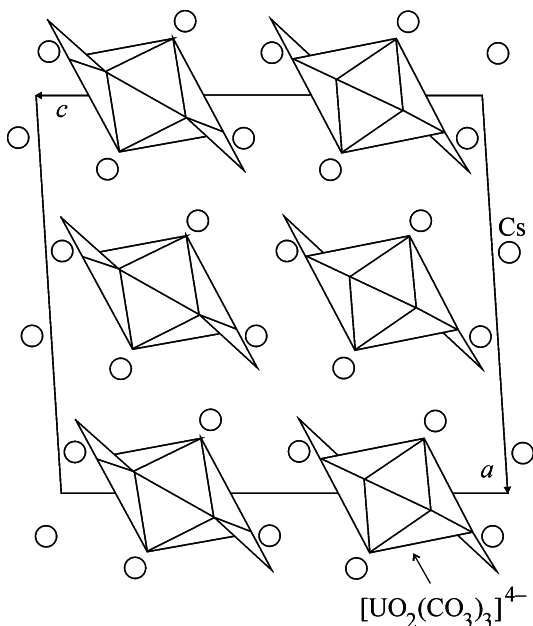


Рис. 2. Кристаллическая структура $Cs_4[UO_2(CO_3)_3]$ в проекции на плоскость (010).

Список литературы

- [1] Clark D. L., Hobart D. E., Neu M. P. // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 25-48.
- [2] Тетерин Ю. А., Баев А. С., Тетерин А. Ю. и др. // Радиохимия. 1997. Т. 39. С. 175-179.
- [3] Mayer H., Mereiter K. // Tschemm. Mineral. Petrogr. Mitt. 1986. Bd 35. S. 133-146.
- [4] Coda A., Giusta A. D., Tazzoli V. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1981. Vol. 37. P. 1496-1500.
- [5] Mereiter K. // Anz. Oesterr. Akad. Wiss., Math.-Naturwiss. 1986. Bd 3. S. 39-41.
- [6] Mereiter K. // N. Jb. Mineral. Mh. 1986. S. 481-492.
- [7] Mereiter K. // Tschemm. Mineral. Petrogr. Mitt. 1986. Bd 35. S. 1-18.
- [8] Mereiter K. // Tschemm. Mineral. Petrogr. Mitt. 1982. Bd 30. S. 277-288.
- [9] Li Y., Burns P. C. // Can. Mineral. 2001. Vol. 39. P. 1147-1151.
- [10] Mereiter K. // Acta Crystallogr., Sect. C. 1988. Vol. 44. P. 1175-1178.
- [11] Graziani R., Bombieri G., Forsellini E. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. P. 2059-2061.
- [12] Серезкин В. Н., Солдаткина М. А., Бойко Н. В. // ЖСХ. 1983. Т. 24. С. 138-143.
- [13] Anderson A., Chieh C., Irish D. E., Tong J. P. K. // Can. J. Chem. 1980. Vol. 58. P. 1651-1658.
- [14] Han J.-C., Rong S.-B., Chen S.-B., Wu X.-R. // Chin. J. Chem. 1990. P. 313-318.
- [15] Mereiter K. // Acta Crystallogr., Sect. C. 1986. Vol. 42. P. 1682-1684.
- [16] Cisarova I., Skala R., Ondrus P., Drabek M. // Acta Crystallogr., Sect. E. 2001. Vol. 57. P. 32-34.
- [17] Li Y., Krivovichev S. V., Burns P. C. // Mineral. Mag. 2001. Vol. 65. P. 297-304.
- [18] Burns P. C., Hawthorne F. C., Ewing R. C. // Can. Mineral. 1997. Vol. 35. P. 1551-1570.
- [19] Brese N. E., O'Keeffe M. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1991. Vol. 47. P. 192-197.