

# Кристаллическая структура $K[UO_2(NO_3)_3]$ и некоторые особенности соединений группы $M[UO_2(NO_3)_3]$ ( $M = K, Rb, Cs$ )

© С. В. Кривовичев\*, П. К. Бернс\*\*

\* Санкт-Петербургский государственный университет

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

Получено 19.12.2002

УДК 548.736

Зеленовато-желтые прозрачные кристаллы  $K[UO_2(NO_3)_3]$  получены из водных растворов как побочный продукт при синтезе хроматоуранилатов калия. Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена до  $R_1 = 0.037$  ( $wR_2 = 0.070$ ) для 1452 рефлексов с  $|F_{hkl}| \geq 4\sigma |F_{hkl}|$ . Сингония моноклинная, пространственная группа  $C2/c$ ,  $a = 13.4877(10)$ ,  $b = 9.5843(7)$ ,  $c = 7.9564(6)$  Å,  $\beta = 116.124(2)^\circ$ ,  $V = 923.45(12)$  Å<sup>3</sup>. Структура  $K[UO_2(NO_3)_3]$  содержит изолированные комплексные ионы  $[UO_2(NO_3)_3]^-$ , уранильные группы которых ориентированы параллельно плоскости  $[\bar{1}01]$ . Катионы  $K^+$ , координированные двенадцатью атомами кислорода, располагаются между комплексными ионами. На основании сравнения структуры с известными данными о соединениях  $M[UO_2(NO_3)_3]$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) сделано предположение о возможности в них фазовых переходов за счет сравнительно незначительных смещений анионов  $[UO_2(NO_3)_3]^-$  и катионов  $K^+$ , сохраняющих общую архитектуру кристаллической решетки.

Нитраты уранила и щелочных металлов с общей формулой  $M[UO_2(NO_3)_3]$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) представляют интерес в связи с их специфическими оптическими свойствами [1], вызванными особенностями их кристаллической структуры. Так, в ромбоэдрическом уранилатонитрате рубидия  $Rb[UO_2(NO_3)_3]$  линейные уранильные группы  $UO_2^{2+}$  расположены параллельно оси третьего порядка, что определяет резкий дихроизм кристаллов этого соединения: в плоскополяризованном свете при ориентации плоскости поляризации параллельно оси третьего порядка кристаллы бесцветны, тогда как при поляризации в перпендикулярном направлении кристаллы имеют обычный для соединений уранила желто-зеленый цвет [1, 2]. Необходимо заметить, что, хотя соединения  $M[UO_2(NO_3)_3]$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) были известны еще в девятнадцатом веке [3], их кристаллохимия изучена еще не до конца. Так, до сих пор не было проведено полной структурной расшифровки соединения  $K[UO_2(NO_3)_3]$ , что и является предметом настоящей статьи.

## Экспериментальная часть

Кристаллы  $K[UO_2(NO_3)_3]$  были получены из водных растворов как побочный продукт при синтезе хроматоуранилатов калия [4]. 3 мл раствора 0.1 моль/л  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  были смешаны с 1 мл раствора 0.05 моль/л  $K_2CrO_4$ . Полученная смесь была поставлена в вытяжной шкаф и оставлена до полного испарения раствора. Среди образовавшихся на дне кристаллизатора кристаллов были обнаружены зеленовато-желтые прозрачные кристаллы соединения  $K[UO_2(NO_3)_3]$ .

Исследование монокристалла  $K[UO_2(NO_3)_3]$  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  $0.12 \times 0.08 \times 0.04$  мм. Время выдержки каждого снимка составляло 10 с; всего было получено свыше 1200 снимков при сканировании по оси  $\omega$  с шагом  $0.3^\circ$ , что соответствует более чем половине дифракционной сферы. Параметры элементарной ячейки были рассчитаны методом наименьших квадратов на основе 2174 сильных рефлексов:  $a = 13.4877(10)$ ,  $b = 9.5843(7)$ ,  $c = 7.9564(6)$  Å,  $\beta = 116.124(2)^\circ$ ,  $V = 923.45(12)$  Å<sup>3</sup>. Массив структурных факторов был получен при помощи программы SAINT после введения соответствующих поправок. Поправка на поглощение была введена полуэмпирическим методом псевдо- $\psi$ -сканирования с использованием 778 рефлексов с  $I > 15\sigma(I)$  путем моделирования кристалла как эллипсоида. Усреднение симметрично эквивалентных рефлексов привело к индексу  $R_{int} = 0.065$ .

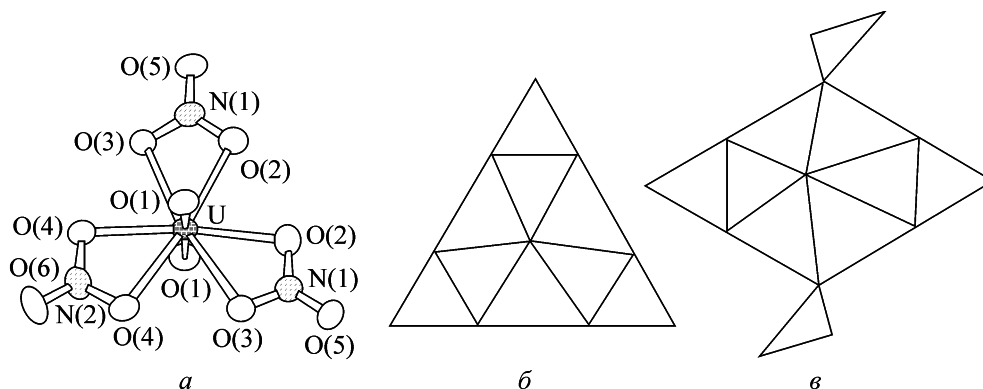
Структура была решена прямыми методами и уточнена до  $R_1 = 0.037$  ( $wR_2 = 0.070$ ) для 1452 рефлексов с  $|F_{hkl}| \geq 4\sigma |F_{hkl}|$ . Окончательная модель включала координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов (табл. 1). Межатомные расстояния приведены в табл. 2. Таблица измеренных и вычисленных структурных амплитуд может быть получена согласно запросу от первого автора.

## Результаты и обсуждение

Структура  $K[UO_2(NO_3)_3]$  содержит изолированные комплексные ионы  $[UO_2(NO_3)_3]^-$ , изображен-

Таблица 1. Координаты и тепловые параметры атомов ( $\text{\AA}^2$ ) в кристаллической структуре  $K[UO_2(NO_3)_3]$ 

Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
U	0	0.76173(2)	0.25	0.03365(12)	0.0308(2)	0.0384(2)	0.0347(2)	0	0.0171(1)	0
K	-0.25	0.75	0.5	0.0527(5)	0.0527(12)	0.0652(12)	0.050(1)	-0.0036(8)	0.0315(10)	-0.0073(8)
N(1)	-0.1615(4)	0.9170(5)	-0.0693(7)	0.0425(10)	0.037(3)	0.051(3)	0.043(3)	0.003(2)	0.022(2)	-0.003(2)
N(2)	0	0.4576(7)	0.25	0.051(2)	0.061(5)	0.052(4)	0.047(4)	0	0.030(4)	0
O(1)	-0.0955(4)	0.7608(3)	0.3447(7)	0.0442(9)	0.039(2)	0.055(2)	0.047(2)	-0.001(2)	0.026(2)	-0.001(2)
O(2)	-0.0952(4)	0.9771(4)	0.0820(6)	0.0495(10)	0.056(3)	0.048(2)	0.043(3)	0.003(2)	0.021(2)	0.003(2)
O(3)	-0.1493(4)	0.7852(4)	-0.0734(6)	0.0492(10)	0.046(3)	0.047(2)	0.048(3)	-0.007(2)	0.015(2)	0.003(2)
O(4)	-0.0698(4)	0.5289(4)	0.1156(6)	0.0502(10)	0.047(3)	0.052(2)	0.045(3)	-0.005(2)	0.014(2)	0.001(2)
O(5)	-0.2310(4)	0.9791(4)	-0.1980(7)	0.0591(12)	0.043(3)	0.062(3)	0.060(3)	0.018(2)	0.013(2)	0.001(2)
O(6)	0	0.3320(6)	0.25	0.074(2)	0.123(7)	0.036(3)	0.070(5)	0	0.048(5)	0

Рис. 1. Комплексный анион  $[UO_2(NO_3)_3]^-$  в кристаллической структуре  $K[UO_2(NO_3)_3]$ , изображенный в эллипсоидах тепловых колебаний атомов (а) и в полиэдрической форме (б), и анион  $[UO_2(NO_3)_4]^{2-}$  в кристаллической структуре  $Rb_2[UO_2(NO_3)_4]$  (в).

ные на рис. 1. Уранильный катион  $UO_2^{2+}$  координирован в экваториальной плоскости тремя группами  $NO_3^-$ . Средняя длина связи  $\langle U-O_{UR} \rangle$  в уранильном катионе и средняя длина экваториаль-

ной связи  $\langle U-O_{ЭКВ} \rangle$  составляют 1.755 и 2.482  $\text{\AA}$  соответственно. Длины связей N–O для мостиковых атомов кислорода находятся в пределах 1.198–1.204  $\text{\AA}$ , в то время как связи N–O для конечных атомов кислорода (не связанных с атомами урана) значительно короче (1.269–1.278  $\text{\AA}$ ). Аналогичные искажения наблюдаются для карбонатуранилатов щелочных металлов, например  $Cs[UO_2(CO_3)_3]$  [5].

Таблица 2. Межатомные расстояния ( $\text{\AA}$ ) в кристаллической структуре  $K[UO_2(NO_3)_3]$ 

Связь	Длина	Связь	Длина
$U-O(1)^a$	$1.755(4) \times 2$	$N(1)-O(5)$	1.198(6)
$U-O(4)^a$	$2.475(4) \times 2$	$N(1)-O(3)$	1.276(5)
$U-O(3)^a$	$2.483(5) \times 2$	$N(1)-O(2)$	1.278(6)
$U-O(2)^a$	$2.487(4) \times 2$	$\langle N(1)-O \rangle$	1.25
$\langle U-O_{UR} \rangle$	1.755		
$\langle U-O_{ЭКВ} \rangle$	2.482	$N(2)-O(6)$	1.204(8)
		$N(2)-O(4)^a$	$1.269(5) \times 2$
$K-O(1)^b$	$2.854(4) \times 2$	$\langle N(2)-O \rangle$	1.25
$K-O(3)^{c,d}$	$3.069(5) \times 2$		
$K-O(5)^{e,f}$	$3.105(4) \times 2$		
$K-O(6)^{g,h}$	$3.168(1) \times 2$		
$K-O(5)^{c,d}$	$3.181(4) \times 2$		
$K-O(2)^{e,f}$	$3.229(4) \times 2$		
$\langle K-O \rangle$	3.10		

Примечание. Преобразования симметрии: а –  $(-x, y, -z + 1/2)$ ; б –  $(-x - 1/2, -y + 3/2, -z + 1)$ ; в –  $(x, y, z + 1)$ ; д –  $(-x - 1/2, -y + 3/2, -z)$ ; е –  $(x, -y + 2, z + 1/2)$ ; ф –  $(-x - 1/2, y - 1/2, -z + 1/2)$ ; г –  $(x - 1/2, y + 1/2, z)$ ; h –  $(-x, -y + 1, -z + 1)$ .

Структура содержит один симметрично независимый атом К, координированный двенадцатью атомами кислорода. Координация атома К по отношению к двенадцати соседним атомам кислорода примерно соответствует координации шара в кубической плотнейшей упаковке равновеликих шаров. Так как ионный радиус катиона  $K^+$  (1.64  $\text{\AA}$  для координационного числа 12 [6]) несколько превышает ионный радиус аниона  $O^{2-}$  (1.35–1.42  $\text{\AA}$  [6]), образуемая конфигурация не является вполне плотной, что может служить причиной возможных фазовых переходов (см. ниже).

Проекция структуры  $K[UO_2(NO_3)_3]$  на плоскость (010) показана на рис. 2. Линейные уранильные группы ионов  $[UO_2(NO_3)_3]^-$  ориентирова-

Таблица 3. Кристаллографические характеристики соединений  $M[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ )

Формула	Пространственная группа	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , град	Ссылка
$\text{K}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$	$C2/c$	13.4877	9.5843	7.9564	116.124	Настоящая работа
$\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$	$R\bar{3}c$	9.384	–	18.899	–	[2, 9]
$\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$	$R\bar{3}c$	9.64	–	19.509	–	[10]

ны параллельно направлению  $[101]$ . Катионы  $\text{K}^+$  располагаются между комплексными анионами.

Анализ локального баланса валентностей для структуры  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  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 [7] для связей  $\text{N(V)}-\text{O}$  ( $r_0 = 1.432$  Å;  $b = 0.37$  Å) и  $\text{K(I)}-\text{O}$  ( $r_0 = 2.132$  Å;  $b = 0.37$  Å) и из работы [8] для связей

$\text{U(VI)}-\text{O}$  ( $r_0 = 2.042$  Å;  $b = 0.506$  Å для уранильного иона в шестерной координации). Суммы кратностей связей, сходящихся на катионах, составляют 6.04, 4.92, 4.96 и 0.93 валентных единиц (в.е.) для  $\text{U}$ ,  $\text{N(1)}$ ,  $\text{N(2)}$  и  $\text{K(1)}$  соответственно. Суммы кратностей связей, сходящихся на атомах кислорода, находятся в пределах 1.90–2.02 в.е.

Кристаллографические характеристики соединений  $M[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  для  $M = \text{Rb}, \text{Cs}$  в сравнении с  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  приведены в табл. 3. Интересно, что  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  и  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  изоструктурны и имеют тригональную (ромбоэдрическую) симметрию. Однако взаимное расположение кластеров  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и катионов  $M^+$  в структурах этих соединений полностью идентично таковому в структуре  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ . В последней структуре можно «найти» ромбоэдрическую ячейку, близкую по размерам ячейкам в  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  и  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  (с поправкой на ионные радиусы катионов). Переход от истинной моноклинной ячейки  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  (задаваемой векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ) к псевдоромбоэдрической подъячейке (в гексагональных осях  $\mathbf{a}_R$ ,  $\mathbf{b}_R$ ,  $\mathbf{c}_R$ ) задается следующей системой уравнений:  $\mathbf{a}_R = \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{b}_R = 1/2(\mathbf{a} - \mathbf{b} + 2\mathbf{c})$ ,  $\mathbf{c}_R = \mathbf{a} - \mathbf{c}$ . Соответствующий переход изображен геометрически на рис. 3. Псевдоромбоэдрическая подъячейка в структуре  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  имеет следующие параметры:  $a_R = 9.584$ ,  $b_R = 9.192$ ,  $c_R = 18.432$  Å,  $\alpha_R = 90^\circ$ ,  $\beta_R = 88.64^\circ$ ,  $\gamma_R = 121.42^\circ$ . Эти величины вполне согласуются с параметрами истинных ромбоэдрических ячеек в  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  и  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  ( $a = 9.35\text{--}9.65$  Å,  $c = 18.9\text{--}19.5$  Å), учитывая разницу размеров катионов щелочных металлов.

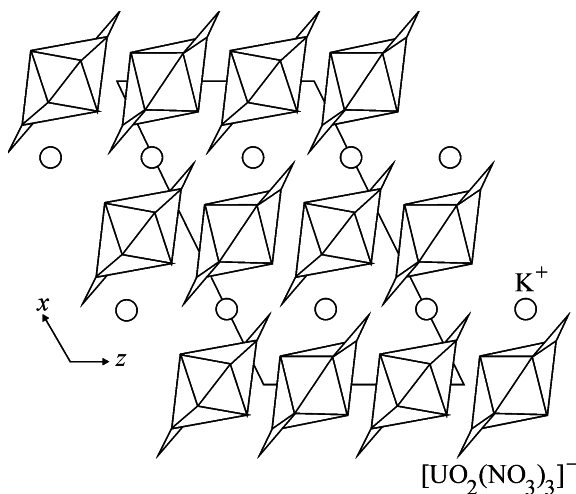


Рис. 2. Кристаллическая структура  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  в проекции на плоскость  $(010)$ .

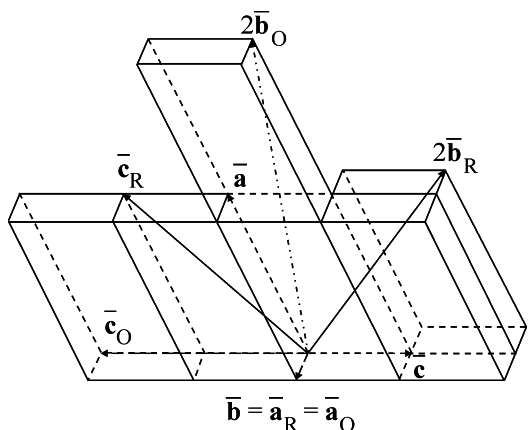


Рис. 3. Схема перехода от истинной моноклинной ячейки  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ , задаваемой векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , к псевдоромбоэдрической подъячейке ( $\mathbf{a}_R$ ,  $\mathbf{b}_R$ ,  $\mathbf{c}_R$ ) и псевдоромбической ячейке ( $\mathbf{a}_O$ ,  $\mathbf{b}_O$ ,  $\mathbf{c}_O$ ).

Заметим, что в работе [11] для соединения  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  были определены следующие кристаллографические характеристики: пространственная группа  $Pbca$ ,  $a = 9.34$ ,  $b = 12.46$ ,  $c = 15.95$  Å. Эти данные находятся в противоречии с нашими данными, подтвержденными расшифровкой кристаллической структуры. Однако объем элементарной ячейки, определенной в работе [11], –  $1856.2$  Å<sup>3</sup> – практически полностью согласуется с величиной  $1846.9$  Å<sup>3</sup>, полученной в настоящей работе. Можно предположить, что существуют две полиморфные модификации  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  – моноклинная и ромбическая. Переход от моноклинной

ячейки к ромбической (задаваемой векторами  $\mathbf{a}_O$ ,  $\mathbf{b}_O$ ,  $\mathbf{c}_O$ ) может быть задан уравнениями:  $\mathbf{a}_O = \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{b}_O = 1/2(2\mathbf{a} + \mathbf{c})$ ,  $\mathbf{c}_O = -2\mathbf{c}$  (рис. 3). Механизмом фазового перехода от моноклинной к ромбической модификации могут являться сравнительно незначительные смещения анионов  $[UO_2(NO_3)_3]^-$  и катионов  $K^+$ , сохраняющие общую архитектуру кристаллической постройки. Предпосылкой для перехода (например, при изменении температуры) может являться изменение координации калия – от плотноупакованных к более открытым конфигурациям. При этом с повышением температуры более низкие координационные числа выглядят более предпочтительно из-за разницы радиусов катионов щелочных металлов и анионов  $O^{2-}$ . Любопытно, что для соединения  $Rb[UO_2(NO_3)_3]$  в работе [12] была также определена моноклинная С-ячейка. Залкин и др. [2] подвергли эти данные критике, не принимая во внимание возможность существования низкосимметричных полиморфных модификаций этого соединения. Исследование фазовых переходов в семействе  $M[UO_2(NO_3)_3]$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) представляет собой интересную и пока еще не решенную проблему.

Комплексный анион  $[UO_2(NO_3)_3]^-$ , наблюдаемый в структуре  $K[UO_2(NO_3)_3]$ , является менее распространенным по сравнению с трикарбонатным анионом  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ , имеющим аналогичную структуру, что может свидетельствовать о его меньшей устойчивости [13]. Характерно, что тринитратный анион не является единственно возможным для нитратоуранилатов щелочных металлов. Так, структура  $Rb_2[UO_2(NO_3)_4]$  [14, 15] со-

держит тетранитратный комплекс  $[UO_2(NO_3)_4]^{2-}$ , изображенный на рис. 1, в.

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).

### Список литературы

- [1] Templeton D. H., Templeton L. K. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1982. Vol. 38. P. 62–67.
- [2] Zalkin A., Templeton L. K., Templeton D. H. // Acta Crystallogr., Sect. C. 1989. Vol. 45. P. 810–811.
- [3] Groth P. Chemische Kristallographie. Leipzig: Engelmann, 1908. Vol. II.
- [4] Krivovichev S. V., Burns P. C. // Solid State Sci. (В печати).
- [5] Кривовичев С. В., Бернс П. К. // Радиохимия. 2004. Т. 46, N 1. С. 12–15.
- [6] Shannon R. D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. Vol. 32. P. 751–767.
- [7] Brese N. E., O'Keeffe M. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1991. Vol. 47. P. 192–197.
- [8] Burns P. C., Hawthorne F. C., Ewing R. C. // Can. Mineral. 1997. Vol. 35. P. 1551–1570.
- [9] Barclay G. A., Sabine T. M., Taylor J. C. // Acta Crystallogr. 1965. Vol. 19. P. 205–209.
- [10] Malcic S. S., Manojlovic L. M. // Bull. Inst. Nucl. Sci. 1961. Vol. 11. P. 135–139.
- [11] Капшук И. И., Волков Ю. Ф., Яковлев Г. Н. // ЖСХ. 1969. Т. 10. С. 940–941.
- [12] Kvapil J., Kvapil J., Tethal T. // J. Cryst. Growth. 1971. Vol. 10. P. 279–280.
- [13] Серезкина Л. Б., Серезкин В. Н. // Радиохимия. 1996. Т. 38. С. 117–125.
- [14] Капшук И. И., Волков Ю. Ф., Москвичев Е. П. и др. // ЖСХ. 1971. Т. 12. С. 94–98.
- [15] Irish D. E., Pursel R., Taylor N. J. et al. // Acta Crystallogr., Sect. C. 1985. Vol. 41. P. 1012–1013.