3 ОХ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

Э. Г. АРУТЮНЯН

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА И ТОРИЯ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Москва — 1963 г.

63610-Ав,-

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

Э. Г. АРУТЮНЯН

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА И ТОРИЯ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химически
наук АН СССР

Москва — 1963 г.

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в сентябре 1963 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата 1 августа 1963 г.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
кандидат хим. наук *М. А. Глушкова*

Научный руководитель — доктор физико-математических наук
профессор М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ

Т-09743 Тираж 220 экз. Тип. зак. 2411

2-я типография Издательства АН СССР

Рентгеноструктурные исследования комплексных соединений, направленные на определение пространственной конфигурации, координационного числа и симметрии комплексов, выяснение индивидуальности и способа присоединения лигандов, играют особо существенную роль в тех областях неорганической химии, где многообразие различных форм комплексов особенно велико, а степень химической или физико-химической изученности строения еще далеко недостаточна. К такой категории относятся комплексные (более широко — координационные) соединения транс-урановых элементов, включая и наиболее исследованные из них соединения урана и тория.

Структурные работы в этой области можно разделить на две группы. К первой относятся исследования соединений уранила, среди которых имеется ряд достаточно прецизионных работ, позволяющих сделать вполне объективные заключения о строении координационных полиэдров уранила, а в некоторых случаях — и о вариациях в межатомных расстояниях уран — лиганды. Однако подавляющее большинство работ этой группы относится к соединениям уранила с кислородными лигандами (SO_4, NO_3, CO_3 и др.), и очередной задачей кристаллохимии в этой области можно считать выяснение вопроса о том, происходят ли какие-либо существенные изменения в формировании комплексных узлов кристаллической структуры при переходе к некислородным лигандам.

Вторая группа работ относится к соединениям четырехвалентных урана и тория, стереохимия которых изучена значительно хуже, чем соединений уранила с кислородными лигандами. Имеющиеся в литературе сведения о координационных полиэдрах Th (IV) и U (IV) не являются абсолютно убедительными, т. к. во всех структурных исследованиях локализация атомов лигандов производилась на основе косвенных соображений из геометрических представлений. В этой области важнейшей задачей является получение данных о стереохимии урана и тория на основе объективного рентгеновского исследования без привлечения априорных допущений.

В настоящей работе приводятся результаты рентгеноструктурного исследования одного из соединений уранила с некислородными лигандами — пентароданоуранилата цезия $Cs_3[UO_2(NCS)_5]$ и нескольких роданидных и сульфатных соединений четырехвалентных урана и тория, в которых атомам Th и U по

формальному химическому составу приписывалась восьмерная координация: $Cs_4[U(NCS)_8] \cdot H_2O$ $Cs_4[Th(NCS)_8] \cdot 2H_2O$ и $K_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]$. Полное структурное исследование, включающее стадию уточнению координат «легких атомов (C, N, O) проведено для $Cs_3[UO_2(NCS)_5]$ и $K_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]$. Существенное внимание было уделено методике эксперимента, поскольку получение достоверных данных о расположении атомов углерода, азота и кислорода в присутствии урана или тория (а также цезия) возможно только при достаточно высокой точности и большом числе экспериментальных данных и тщательном устранении побочных факторов, влияющих на интенсивность дифракционных рентгеновских лучей.

Работа состоит из 4 глав: первая и третья посвящены обзору литературы; вторая, четвертая — описанию методики исследования и обсуждению результатов.

В первой главе приводится обзор структурных данных по соединениям уранила. Для соединений этого класса характерны, в основном слоистые, цепочечные и островные структуры с координацией урана в форме сплющенной гекса-, пента- и тетрагональной дипирамиды, с группой UO_2^{2+}, расположенной по оси дипирамиды. Экваториальный слой лигандов обычно более или менее гофрирован. Чаще всего встречается конфигурация гексагональной дипирамиды. Поэтому априори не очевидно, должно ли иметь соединение $Cs_3[UO_2(NCS)_5]$ мономерное строение с координацией U в виде пентагональной бипирамиды или димерное (полимерное) с гексагонально-бипирамидальным окружением U.

Расстояния в группе UO_2^{2+} в разных соединениях различаются в пределах 1,7—1,9 Å. Косвенные физико-химические данные (в особенности спектральные) довольно убедительно показывают, что прочность связей U—O в ураниле закономерно связана с донорными свойствами лигандов, окружающих U в экваториальной плоскости. В связи с этим можно предвидеть, что в ионе $[UO_2(NCS)_5]^{3-}$ расстояние U—O должно быть близко к нижнему пределу (1,7Å), если родано-группы присоединяются атомом N, к верхнему (1,9) — в случае присоединения атомом S. В ряде структурных исследований показано, что симметричность UO_2^{2+} нарушается вследствие взаимодействия с внешнесферными катионами. Можно, однако, предвидеть, что нарушение симметричности и линейности групп UO_2^{2+} должно иметь место вне зависимости от внешнесферных катионов, если U имеет пентагонально-дипирамидальную координацию. Искажения группы UO_2^{2+} в этом случае могут быть обусловлены гофрированностью экваториального слоя. Степень гофрированности в свою очередь должна зависеть от величины расстояния U-лиганд. Пентароданидный ион уранила представляет собой подходящий объект для проверки этого предположения.

Таблица 1

Координаты атомов и индивидуальные температурные поправки в структуре кристаллов $Cs_3[UO_2(NCS)]_5$

	x	y	z	B	ε(x)
U	0,385	0,250	0,261	2,50	0,003
Cs_1	0,151	0,466	0,167	6,80	0,003
Cs_2	0,461	0,750	0,113	6,40	+1,440
S_1	0,144	0,468	0,474	4,30	0,03
S_2	0,421	0,617	0,387	3,50	—1,45
S_3	0,308	0,250	0,701	3,90	—1,44
N_1	0,394	0,347	0,078	5,20	0,04
N_2	0,385	0,418	0,333	5,30	+0,46
N_3	0,357	0,250	0,464	4,60	—0,44
C_1	0,374	0,441	0,025	6,50	0,06
C_2	0,402	0,507	0,337	6,90	+1,49
C_3	0,329	0,250	0,576	6,30	+1,41
O_1	0,253	0,250	0,243	5,40	+0,03
O_2	0,501	0,250	0,283	4,70	—0,42

Вторая глава посвящена ходу и результатам структурного исследования $Cs_3[UO_2(NCS)_5]$. Соединение синтезировано Е. Н. Траггейм в лаборатории актинидов ИОНХ. Кристаллы светлооранжевого цвета относятся к ромбо-дипирамидальному виду симметрии. По погасаниям возможны две пространственные группы Pnma и $Pn2_1a$. Параметры решетки a = 13,629, в = 13,249, c = 11,556 — уточнены сотрудником лаборатории кристаллохимии ИОНХ Л. А. Бутманом на ионизационном дифрактометре. $\rho_{эксп} = 3{,}09$ *г/см*^{3}, Z = 4. Исследование велось на сферических образцах (d = 0,20—0,25 мм) в камере типа КФОР, на неотфильтрованном молибденовом излучении. Уточнение пространственной группы и определение координат атомов U и Cs производились по взвешенным (данные разверток I—III слоевых линий вдоль оси) и обычным проекциям Паттерсона. Число независимых отражений типа hko, okl, hol, h1l, h2l, h3l равны соответственно 143, 99, 95, 97, 98, 111. Локализация легких атомов производилась по трехмерному распределению электронной плотности. Число независимых отражений общего типа 1055. Структура уточнялась методом наименьших квадратов (также по трехмерным данным). Общее число циклов уточнения около 40. Фактор недостоверности R менялся следующим образом: 0,24— по данным трехмерного распределения электронной плотности, 0,20— после уточнения координат тяжелых атомов, 0,18 — после уточнения координат легких

Таблица 2

Межатомные расстояния и валентные углы в структуре кристаллов $[Cs_3[UO_2(NCS)_5]$

Окружение U

$U-O_1=1,73$	$O_1-N_3=2,88$
$U-O_2=1,60$	$O_2-N_1=2,90$ (2)
$U-N_1=2,475$ (2)	$O_2-N_2=2,79$ (2)
$U-N_2=2,375$ (2)	$O_2-N_3=2,87$.
$U-N_3=2,38$	$N_1-N_1=2,57$
$O_1-N_1=2,94$ (2)	$N_1-N_2=2,72$ (2)
$O_1-N_2=2,99$ (2)	$N_2-N_3=3,09$ (2)

$\angle O_1-U-O_2=175°30'\pm1°10'$
$\angle U-N_1-S_1=144°50'$
$\angle U-N_2-S_2=167°30'$
$\angle U-N_3-S_3=174°00'$

Окружение Cs_1

$Cs_1-S_1=3,55$	$Cs_1-C_3=3,92$
$Cs_1-S_1=3,68$	$Cs_1-S_2=3,56$
$Cs_1-O_1=3,34$	$Cs_1-C_2=3,77$
$Cs_1-O_2=3,58$	$Cs_1-C_1=3,44$
$Cs_1-S_3=3,82$	$Cs_1-C_1=3,90$

Окружение Cs_2

$Cs_2-S_1=3,60$(2)	$Cs_2-S_1=3,81$ (2)
$Cs_2-S_2=3,66$ (2)	$Cs_2-N_1=3,23$ (2)
$Cs_2-S_3=3,80$	$Cs_2-S_3=3,81$

Роданидные группы

	S—C	C—N	S—N	∠S—C—N
$(SCN)_1$	1,35	1,41	2,76	176°50′
$(SCN)_2$	1,59	1,21	2,75	159°10′
$(SCN)_3$	1,48	1,35	2,82	173°10′

атомов, 0,165— после введения индивидуальных температурных поправок, 0,155 — окончательное значение.

В табл. I приведены координаты атомов и значение индивидуальных температурных поправок; в последней графе табл. 1 — погрешности в определении координат атомов, рассчитанные по формулам Б. К. Вайнштейна и константам М. А. Порай-Кошица для трехмерных распределений электронной плотности. Реальная величина погрешности при уточнении методом МНК должна лежать, по-видимому, несколько ниже этих значений. Межатомные расстояния приведены в табл. 2. Структура пентароданоуранилата построена из изородановых комплексов состава $[UO_2(NCS)_5]$ и катионов Cs^+. Координационный полиэдр U — пентагональная дипирамида.

Все роданогруппы присоединены к урану атомами азота. Расстояния U — N в среднем равны 2,41 Å (табл. 2). Экваториальная плоскость атомов N значительно гофрирована: отклонения от средней плоскости равны: 0,18 Å для N_1, 0,12 Å для N_2 и 0,12 Å для N_3.

Гофрированность обеспечивает удаление атомов азота и кислорода друг от друга на расстояния, соответствующие сумме межмолекулярных радиусов (среднее значение расстояний O—N равно 2,90). С другой стороны гофрированность экваториального слоя приводит к нарушению линейности и симметричности группы $UO^2{}_2{}^+$. Расстояние $U—O_1$ равно 1,73, $U—O_2$ = 1,60 Å, угол между связями $O_1—U—O_2$ равен 175°30′. Роданидные группы в пределах ошибки эксперимента линейны, некоторое увеличение расстояний S—C в них объясняется специфическим окружением роданидных групп ионами Cs^+ — последние контактируют в отдельных случаях не только с атомами S, но и C. Контакты этого типа наиболее характерны для $(SCN)_1$, наименее — $(SCN)_2$. Это соответствует реальным значениям межатомных расстояний (табл. 2).

Угол связи роданогрупп с атомами урана близок к 180° (165°—175°). Комплекс окружают 13 ионов Cs^+, 4 из которых находятся приблизительно в экваториальной плоскости, попадая в промежутки между «клешнями» роданидных групп. Шесть других окружают комплекс по три сверху и снизу, образуя весьма искаженный октаэдр, три остальных иона окружают комплекс, контактируя с одной роданидной группой. Ионы попадают в довольно крупные пустоты и характеризуются большими координационными числами (табл. 2). Общий мотив структуры кратко можно описать так: экваториальные плоскости всех комплексов параллельны плоскости (100). Комплексы располагаются друг над другом вдоль оси X с интервалом в $^1/_2$ *a* и прослаиваются ионами Cs^+. Соседние колонки комплексов, связанные плоскостью n, смещены по высоте приблизительно на $^1/_4$ *a*.

Таблица 3

Координаты атомов и индивидуальные температурные поправки в структуре кристаллов $K_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]$

	x	y	z	ε(x)	B
Th	0,483	0,239	0,843	0,001	0,36
K_1	0,366	0,131	0,363	0,012	1,49
K_2	0,896	0,091	0,784	»	1,69
K_3	0,761	0,013	0,365	»	1,20
K_4	0,750	0,250	0,500	»	2,64
K_5	0,500	0	0	»	0,95
S_1	0,839	0,302	0,825	0,021	0,61
S_2	0,270	0,387	0,017	»	0,56
S_3	0,561	0,077	0,692	»	0,84
S_4	0,041	0,123	0,435	»	0,72
O_1^*	0,712	0,264	0,765	0,035	1,33
O_2^*	0,888	0,254	0,014	»	1,38
O_3	0,927	0,295	0,714	»	2,14
O_4	0,820	0,387	0,870	»	1,24
O_5^*	0,342	0,310	0,998	»	1,28
O_6^*	0,135	0,359	0,059	»	0,93
O_7	0,258	0,431	0,887	»	2,47
O_8	0,334	0,440	0,114	»	2,35
O_9	0,499	0,005	0,696	»	1,39
O_{10}	0,671	0,073	0,603	»	2,79
O_{11}^*	0,607	0,113	0,843	»	0,75
O_{12}^*	0,464	0,137	0,634	»	1,11
O_{13}^*	0,450	0,305	0,642	»	2,23
O_{14}	0,581	0,371	0,472	»	2,43
O_{15}	0,335	0,374	0,471	»	2,20
O_{16}	0,470	0,451	0,646	»	1,76
H_2O	0,237	0,231	0,740	»	0,88
H_2O	0,563	0,383	0,910	»	1,30

В третьей главе дан обзор по структурным исследованиям соединений четырехвалентных Th и U. Для этих металлов известны следующие типы координационных многогранников: куб додекаэдр, антипризма Архимеда, антипризма с одной центрированной гранью, тригональная призма с одной, двумя и тремя центрированными гранями и ряд других. В диссертации показа-

Таблица 4

Межатомные расстояния и валентные углы в координационном многограннике

$Th—O_1=2,47$	$O_1—O_{13}=2,93$	$O_5—H_2O''=2,72$
$Th—O_2=2,30$	$O_1—H_2O''=2,84$	$O_6—O_{11}=2,84$
$Th—O_5=2,35$	$O_2—O_5=2,96$	$O_6—O_{12}=3,21$
$Th—O_6=2,41$	$O_2—O_6=3,04$	$O_6—H_2O'=2,86$
$Th—O_{11}=2,49$	$O_2—O_{11}=2,87$	$O_{11}—O_{12}=2,32$
$Th—O_{12}=2,46$	$O_2—H_2O'=2,90$	$O_{12}—O_{13}=2,87$
$Th—O_{13}=2,34$	$O_5—O_6=2,86$	$O_{12}—H_2O'=2,89$
$Th—H_2O'=2,54$	$O_5—O_{13}=3,33$	$O_{13}—H_2O'=2,71$
$Th—H_2O''=2,58$	$O_5—H_2O'=2,80$	$O_{13}—H_2O''=2,93$
$O_1—O_2=3,01$	$\angle H_2O'—Th—H_2O''=112°10'$	
$O_1—O_{11}=2,85$	$\angle O_1—Th—O_{11}=70°10'$	
$O_1—O_{12}=3,33$	$\angle O_1—Th—O_2=78°10'$	$\pm 1°20'$
	$\angle O_1—Th—O_{13}=75°00'$	

но, что эти многогранники легко переходят друг в друга при весьма малых смещениях вершин. Между тем координаты легких атомов во всех без исключения структурных исследованиях определены лишь на основании пространственных соображений. Поэтому трудно решить, является ли многообразие типов координационных полиэдров объективной особенностью Th и U в четырехвалентном состоянии, или в действительности все многообразие ограничится одним-двумя типами. Таким образом основная задача структурных исследований в этой области заключается в накоплении достаточно объективных данных о типах координационного многогранника.

В четвертой главе излагается ход и результаты структурного исследования $K_4\,[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]$. Соединение синтезировано А. К. Молодкиным в лаборатории актинидов ИОНХ. Белого цвета, прозрачные кристаллы относятся к триклинной сингонии. Пьезоэффект отсутствует. Пространственная группа $C\bar{1}$, параметры решетки $a = 10,096$, $в = 16,752$, $c = 9,762$Å, $\alpha = 95°09'$, $\beta = 95°13'$, $\gamma = 91°00'$. При $\rho_{эксп} = 3,27$ *г/см*^{3}, $Z = 4$. Координаты атомов Th легко определяются по паттерсоновским проекциям.

На независимую часть ячейки приходится 27 атомов. Это обстоятельство делает ненадежными попытки локализации легких атомов на проекциях, поэтому основная часть исследования проводилась по трехмерным распределениям. Экспериментальные данные получены с цилиндрических образцов в камере типа КФОР. Число независимых отражений общего типа 5500. Определение структуры велось методом последовательных приближений трехмерного распределения электронной плотности с

параллельной проверкой координат атомов по распределению паттерсоновской функции. Близкие по рассеивающей способности атомы K и S удалось различить лишь на последних стадиях, когда были локализованы атомы O. После идентификации всех атомов на трехмерном распределении не осталось ни одного сколько-нибудь значительного лишнего максимума. Уточнение координат производилось методом наименьших квадратов. Окончательное значение фактора недостоверности R—0,103. В процессе уточнения он менялся следующим образом: 0,217 — после уточнения координат атомов Th, 0,181 — после уточнения коор-

Таблица 5

Межатомные расстояния и валентные углы в структуре кристаллов $K_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]$

Окружение ионов K.

$K_1—O_{15}=2,74$ $K_1—H_2O'=2,78$ $K_1—O_{12}=2,84$ $K_1—O_{13}=(3,38)$ $K_1—O_7=2,74$ $K_1—O_{10}=(3,48)$ $K_1—O_3=2,69$ $K_1—O_9=2,71$	$K_3—O_{10}=2,70$ $K_3—O_{15}=2,71$ $K_3—O_8=2,65$ $K_3—O_9=2,75$ $K_3—O_{16}=2,82$ $K_3—O_4=2,87$ $K_3—H_2O''=3,12$ $K_3—O_3=2,74$
$(K_1—O)_{средн.}=2,92$	$(K_3—O)_{средн.}=2,78$
$K_2—O_1=(3,49)$ $K_2—O_2=3,09$ $K_2—O_3=(3,46)$ $K_2—O_{10}=2,76$ $K_2—O_{11}=3,03$ $K_2—O_7=3,32$ $K_2—O_{14}=2,81$ $K_2—H_2O'=2,94$	$K_4—O_3=2,63$ (2) $K_4—O_{14}=2,71$ (2) $K_4—O_{10}=3,32$ (2) $K_4—O_1=2,74$ (2) $(K_4—O)_{средн.}=2,85$ $K_5—O_{11}=2,84$ (2) $K_5—O_4=2,76$ (2) $K_5—O_7=2,89$ (2) $K_5—O_9=2,98$ (2) $K_5—O_6=2,82$ (2)
$(K_2—O)_{средн.}=3,10$	$(K_5—O)_{ср.}=2,86$

$(SO_4)_1$	$(SO_4)_3$
$S_1—O_1^*=1,47$	$S_3—O_9=1,41$
$S_1—O_2^*=1,52$	$S_3—O_{10}=1,47$
$S_1—O_3=1,44$	$S_3—O_{11}^*=1,51$
$S_1—O_4=1,44$	$S_3—O_{12}^*=1,47$
$O_1—O_2=2,38$	$O_9—O_{10}=2,39$
$O_1—O_3=2,34$	$O_9—O_{11}=2,39$
$O_1—O_4=2,37$	$O_9—O_{12}=2,33$
$O_2—O_3=2,43$	$O_{10}—O_{11}=2,44$
$O_2—O_4=2,42$	$O_{10}—O_{12}=2,32$
$O_3—O_4=2,42$	$O_{11}—O_{12}=2,32$
$O_1—S_1—O_2=105°40'$	$O_{11}—S_3—O_{12}=102°15'$
$O_3—S_1—O_4=114°10'$ $\pm 2°20'$	$O_9—S_3—O_{10}=112°10'$
$(SO_4)_2$	$(SO_4)_4$
$S_2—O_5^*=1,50$	$S_4—O_{13}^*=1,57$
$S_2—O_6^*=1,48$	$S_4—O_{14}=1,41$
$S_2—O_7=1,44$	$S_4—O_{15}=1,42$
$S_2—O_8=1,42$	$S_4—O_{16}=1,47$
$O_5—O_6=2,37$	$O_{13}—O_{14}=2,40$
$O_5—O_7=2,45$	$O_{13}—O_{15}=2,36$
$O_5—O_8=2,34$	$O_{13}—O_{16}=2,37$
$O_6—O_7=2,31$	$O_{14}—O_{15}=2,42$
$O_6—O_8=2,35$	$O_{14}—O_{16}=2,37$
$O_7—O_8=2,50$	$O_{15}—O_{16}=2,41$
$O_5—S_2—O_6=104°40'$	$O_{13}—S_4—O_{14}=107°10'$
$O_7—S_2—O_8=115°10'$	$O_{15}—S_4—O_{16}=113°00'$
$S—O_{ср}^*=1,50$	$S—O_{ср}=1,44$

динат атомов K и S, 0,149 — после уточнения атомов O, 0,114 — после введения индивидуальных температурных поправок. Координаты атомов водорода не определялись. Схемы уточнения для обоих структур совпадают, но, по-видимому, она не является наилучшей — одновременное уточнение всех параметров — координатных и тепловых в принципе должно привести к лучшему

результату: это, однако, невозможно из-за чрезмерно большого их числа. Окончательные значения координат атомов приведены в табл. 3. Погрешности определены тем же способом, как и при анализе первой структуры.

Координационный многогранник Th—девятивершинник в форме тригональной призмы с тремя центрированными квадратными гранями. Сульфатогруппы кристаллохимически различны — две мостиковые, одна монодентатная, одна бидентатная. Молекулы воды входят во внутреннюю сферу и связаны с центральным атомом через центры граней призмы. Эти связи, также как связь Th—O по третьей грани тригональной призмы слабее, чем связи Th—O с лигандами, располагающимися в вершинах призмы. Межатомные расстояния приведены в табл. 4. Атомы Th окружены девятью кислородными атомами от 6 SO_4 — групп и 2 молекул воды и связаны в бесконечные зигзагообразные цепи, направленные вдоль оси X. Плоскость цепочек приблизительно параллельна (010). Структура таким образом состоит из цепочечных анионов состава $\{[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]^{4-}\}_{1\infty}$ и связывающих катионов K^+.

Ионы K^+ характеризуются большими координационными числами. Межатомные расстояния в окружении атомов K приведены в табл. 5. Конфигурация групп SO_4 близка к правильной тетраэдрической. Как правило, наибольшим расстоянием S — O характеризуются атомы кислорода, связанные с атомом Th. В табл. 3 и 5 они отмечены звездочкой.

ВЫВОДЫ

1. Кристаллы $Cs_3[UO_2(NCS)_5]$ состоят из изородановых комплексов $[UO_2(NCS)_5]^{3-}$ и ионов цезия. Координационный многогранник урана — искаженная пентагональная дипирамида.

2. Структура подтверждает существование корреляции в расстояниях U — O и U — лиганд. Связи U — N относятся к числу слабейших для донорных атомов азота. Расстояния U — O в группе UO_2^{2+} относятся к самым коротким из известных в литературе.

3. Вандерваальсовское взаимодействие атомов O и N приводит к искажению формы уранильной группы.

4. $K_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]$ имеет цепочечную структуру. Координационный многогранник тория — девятивершинник в форме тригональной призмы с тремя центрированными гранями. Связи торий — лиганд, направленные через центры квадратных граней, заметно слабее связей, направленных к вершинам призмы.

5. В $K_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]$ сульфатогруппы имеют различную функцию: две из четырех групп SO_4 связывают комплексы в цепочки, две принадлежат отдельным комплексам, одна в роли бидентатного лиганда другая — монодентатного. Молекулы воды входят во внутреннюю сферу.

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР