

$5 \cdot 10^{-2}\%$ не превышает 0,1%. Качественно аналогичная тенденция характерна и для изменения химического выхода OsO_4 с изменением концентрации O_2 . Отмечена близость значений $-\Delta H_a^\circ$ OsO_4 и энтальпии адсорбции легколетучей формы. Совокупность полученных данных указывает на получение в газовой фазе восьмивалентного плутония, который в виде летучего тетраоксида PuO_4 осаждается при отрицательных температурах.

Координационные полиэдры AX_n в структуре кристаллов комплексов актинидов

А.П. Шевченко, В.Н. Сержкин
Самарский ГУ, г. Самара

RU0210343

С помощью полиэдров Вороного-Дирихле и метода пересекающихся сфер проведен кристаллохимический анализ всех известных на сегодняшний день соединений, содержащих в своей структуре координационные полиэдры AX_n , где А – любой металл от Th до Cf, а X – O, F, Cl, Br или I. Установлено, что при фиксированной степени окисления атомов актинида в комплексах AX_n объем полиэдров ВД ($V_{\text{пвд}}$) атомов А определяется природой атомов X и не зависит от координационного числа атомов А. Например, в структурах BaPuO_3 , $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $[\text{Na}_6\text{Pu}(\text{CO}_3)_5]_2 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$ атомы Pu(IV) имеют соответственно координационные числа 6, 8, 10 и 12, при этом межатомные расстояния $r(\text{Pu}-\text{O})$ отличаются на $0,3\text{Å}$. Однако изменение $K\text{Ч}_{\text{Pu}}$ и $r(\text{Pu}-\text{O})$ в указанных соединениях практически не сказывается на величине $V_{\text{пвд}}$ атомов Pu(IV). Так, для атомов Pu в обсуждаемых соединениях радиус сферического домена $R_{\text{сд}}$, объем которого совпадает с $V_{\text{пвд}}$, равен соответственно 1,382, 1,368, 1,369 и $1,369\text{Å}$.

Обнаружено, что при постоянной степени окисления А для любых двух фиксированных сортов атомов неметаллов X и Y приблизительно постоянна величина разностей $R_{\text{сд}}(\text{AX}_n) - R_{\text{сд}}(\text{AY}_n)$. Например, разброс абсолютных значений разностей $R_{\text{сд}}$ атомов А в координационных полиэдрах $\text{A}^{\text{IV}}\text{X}_n$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{O}_n$ не превышает $0,05\text{Å}$ и изменяется при X – F, Cl, Br или I соответственно в диапазонах 0,04-0,06; 0,23-0,24; 0,30-0,35 и 0,47-0,50Å. Для выявления характера влияния на размеры атома актинида химического сорта атомов его окружения для комплексов AX_n при фиксированном X, но разных А были построены распределения точек с координатами $(\xi_A, R_{\text{сд}})$, где ξ_A – степень окисления атома А. Каждое из распределений аппроксимировали линейной функцией вида:

$$R_{\text{сд}} = R_{\text{сд}}^0 - \Delta R_{\text{сд}}^1 \xi_A, \quad (1)$$

где $R_{\text{сд}}$ и $\Delta R_{\text{сд}}^1$ – некоторые постоянные. Рассчитанные значения величины коэффициентов корреляции, изменяющиеся в диапазоне от 0,89 до 0,97, свидетельствуют о достаточно корректном описании обсуждаемых распределений функциями (1).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП “Интеграция” (проект А-0056).