

**НОВЫЙ МИКРОПОРИСТЫЙ КАРКАС В СТРУКТУРЕ
(K_{0.67}Rb_{0.33})₂[(UO₂)₂(Si₅O₁₃)](H₂O)****Е.В. Назарчук¹, О.И. Сийдра^{1,2}**¹*Кафедра кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*²*Центр наноматериаловедения, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия*
E-mail: o.siidra@spbu.ru*Статья поступила
25.11.2024**С доработки
03.12.2024**Принята к публикации
03.12.2024*

Новый уранил-силикат калия и рубидия (K_{0.67}Rb_{0.33})₂[(UO₂)₂(Si₅O₁₃)](H₂O) (**1**) получен методом синтеза из расплава в вакуумированной кварцевой ампуле. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, *Pbca*, *a* = 14.1909(4), *b* = 14.0406(5), *c* = 17.9151(7) Å, *V* = 3569.6(2) Å³, *R*₁ = 0.03. В кристаллической структуре нового соединения слои [Si₅O₁₃]⁶⁻ объединяются с цепочками из урановых полиэдров с образованием микропористого гетерополиэдрического каркаса, содержащего каналы размером 9.63×3.34 Å, в которых располагаются смешанно-заселенные позиции катионов щелочных металлов. Приводится кристаллохимическое сравнение нового соединения со структурами родственных соединений и минералов.

DOI: 10.26902/JSC_id142580
EDN: HMLNUF**Ключевые слова:** уран, силикаты, кристаллическая структура, микропористые каркасы.**ВВЕДЕНИЕ**

Силикаты шестивалентного урана – типичные минералы зон окисления урановых месторождений [1]. В настоящее время достоверно установлен 21 минерал [2] и охарактеризовано около 50 синтетических силикатов шестивалентного урана. Присутствие уранил-силикатов в продуктах окисления отработанного ядерного топлива показано в ходе модельных экспериментов по окислению UO₂ [3], а также при гидратации легированного ураном боросиликатного стекла [4]. Способность уранил-силикатов к катионному обмену, описанная на кристаллах болтвудита, (K,Na)(UO₂)(SiO₃OH)(H₂O)_{1.5} [5] и купроскладовскита, Cu(UO₂)₂(SiO₃OH)₂(H₂O)₆ [6], указывает на возможную роль этих соединений в процессах миграции радионуклидов [7].

Для атома шестивалентного урана характерно образование симметричных линейных комплексов [O≡U≡O]²⁺ с длинами связей U—O ≈ 1.8 Å [8], называемых уранил-ионами (*Ur*). В структурах уранил-силикатов уранил-ионы координируются четырьмя или пятью лигандами с формированием тетрагональных или пентагональных дипирамид *UrO*₄, *UrO*₅. Помимо атомов кислорода в качестве лигандов могут выступать Cl⁻, F⁻, OH⁻ или H₂O [9]. Анизотропия длин связей в полиэдрах уранила приводит к преимущественному их объединению с другим и с тетраэдрами SiO₄ по вершинам и ребрам экваториальной плоскости и, как следствие, – к преобладанию слоистых или цепочечных архитектур [9].

Кристаллические структуры минералов и синтетических соединений урана и кремния обладают богатой кристаллохимией [10, 11], во многом благодаря способности кремнекислородных тетраэдров к полимеризации. Кремний, как правило, имеет тетраэдрическую координацию; описано лишь несколько структур, в которых он образует дополнительную слабую связь с атомом фтора, формируя полиэдр SiO_4F [12, 13]. В структурах синтетических соединений установлено четыре островных, шесть цепочечных и пять слоистых типов кремнекислородных комплексов [11]. Островные комплексы представлены группами $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ и $[\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{OH}]^{9-}$. Объединение силикатных тетраэдров по вершинам приводит к образованию неразветвленных $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, $[\text{Si}_5\text{O}_{13}]^{6-}$, разветвленных $[\text{Si}_{10}\text{O}_{30}]^{20-}$, трубчатых и многослойных цепочек $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ и $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ и лент $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ [14–19]. Некоторые соединения демонстрируют комбинацию нескольких силикатных мотивов. Так, структура $\text{K}_{14}(\text{UO}_2)_3\text{Si}_{10}\text{O}_{30}$ содержит цепочки $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$ и изолированные группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ [20]. Слоистые комплексы представлены пятью типами: $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ и $[\text{Si}_5\text{O}_{13}]^{6-}$, $[\text{Si}_{10}\text{O}_{22}]^{4-}$ и два $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$.

Отличительная особенность структур уранил-силикатов – широкое развитие микропористых гетерополиэдрических каркасных построек. Например, в основе каркаса в структуре $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{19})](\text{H}_2\text{O})_4$ [11] лежат слои $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]^{6-}$. Применение методик синтеза с использованием флюса, а также недавно предложенный нами метод синтеза в кварцевых трубках из расплава стали ключом к получению микропористых соединений. Так, в каркасах соединений $[\text{A}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$, ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) комплексы $[\text{A}_3\text{Cl}]^{2+}$ располагаются в каналах размером $10.07 \times 11.15 \text{ \AA}$. В структуре $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{Si}_3\text{O}_8)]$ [21] шесть цепочек $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$, объединяясь через экваториальные вершины полиэдров UrO_4 , формируют трубчатые комплексы $[(\text{UO}_2)(\text{Si}_6\text{O}_{17})]^{8-}$ с внутренним диаметром 12.01 \AA .

Среди минералов силикатов уранила микропористые каркасы отмечаются в структурах уиксита $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ [22] и содиита $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [23]. Каркас в структуре уиксита пронизан системой каналов размерами 6.98×0.98 и $6.21 \times 6.21 \text{ \AA}$, содиита – 3.84×4.51 и $3.80 \times 4.55 \text{ \AA}$. Уиксит демонстрирует характерные для цеолитов свойства. Основной остов структуры остается стабильным при замене внутриканальных катионов, а также при изменении количества молекул воды в каналах [11].

В настоящей работе мы описываем синтез и кристаллическую структуру нового уранил-силиката калия и рубидия $(\text{K}_{0.67}\text{Rb}_{0.33})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})$, структура которого тоже относится к микропористым каркасам и по топологии близка каркасу в структуре уиксита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Желтые призматические кристаллы **1** получены в результате синтеза в вакууме из смеси $0.155 \text{ г } \text{U}_3\text{O}_8$ и $0.053 \text{ г } \text{RbCl}$ (Вектон, 99.7 %), $0.05 \text{ г } \text{KCl}$ (Вектон, 99.7 %) и $0.035 \text{ г } \text{RbO}$ (Вектон, 99.7 %). Кварцевая трубка до вакуумирования активировалась 15%-ным раствором HF. Предварительно перетертую смесь реагентов нагревали в вакуумированной кварцевой трубке до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$, выдерживали 2 сут при этой температуре, после охлаждали со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$. В итоге на стенке трубки в холодной зоне обнаружены кристаллы **1**.

Рентгеноструктурный эксперимент. Отобранный для рентгеноструктурного анализа монокристалл соединения **1** наклеили на стеклянный волосок и установили на дифрактометр «Rigaku XtaLAB Synergy-S», оснащенный детектором «PhotonJet-S», работающим с излучением MoK_α при 50 кВ и 1 мА . Данные, полученные в ходе рентгеноструктурного эксперимента, обработаны с использованием программы Rigaku CrysAlis Pro 1.171.41.103a (Rigaku OD, 2021). Эксперименты проводились при охлаждении до 100 К . Параметры элементарной ячейки рассчитаны методом наименьших квадратов. Структура соединения определена прямыми методами с помощью программного комплекса Olex2. Смешанная заселенность позиций катионов щелочных металлов установлена исходя из сопоставления данных химического анализа и распределения электронной плотности по атомным позициям. Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры приведены табл. 1. Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2405137).

Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры
($K_{0.67}Rb_{0.33}$)₂[(UO₂)₂(Si₅O₁₃)](H₂O)

Параметр	Данные
Температура эксперимента, К	100
Излучение MoK _α	0.71073
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	14.1909(4), 14.0406(5), 17.9151(7)
<i>V</i> , Å ³	3569.6(2)
<i>d</i> _{расч.} , г/см ³	3.772
<i>μ</i> , мм ⁻¹	20.663
Размер кристалла, мм	0.15×0.12×0.05
Диапазон угла <i>θ</i> , град.	3.22–28.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–18 → 18, –15 → 18, –18 → 23
Собрано рефлексов всего / независимых	4278 / 3352
<i>R</i> _{int}	0.031
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> > 4σ <i>F</i>), <i>wR</i> ₁ (<i>F</i> > 4σ <i>F</i>)	0.033, 0.074
<i>R</i> _{all} , <i>wR</i> _{all}	0.049, 0.079
GOOF	1.237

Химический анализ. Полуколичественный элементный анализ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «LEO EVO 50», оснащенного рентгеновским спектрометром «Oxford INCA» с энергодисперсионным излучением (EDX). Данные EDX, полученные по нескольким кристаллам, подтверждают присутствие только Rb, K, Si и U в структуре соединения **1**.

Кристаллическая структура. В кристаллической структуре **1** присутствуют два симметрично-независимых атома урана, образующих уранил-ион (*Ur*) ($\langle U-O \rangle = 1.803 \text{ \AA}$). В экваториальной плоскости каждый уранил-ион координируется пятью атомами кислорода, формируя пентагональные дипирамиды *UrO*₅ ($\langle U-O \rangle = 2.365 \text{ \AA}$). Пять симметрично-независимых атомов кремния координированы тетраэдрически ($\langle Si-O \rangle = 1.613, 1.605, 1.628, 1.605$ и 1.613 \AA) (рис. 1).

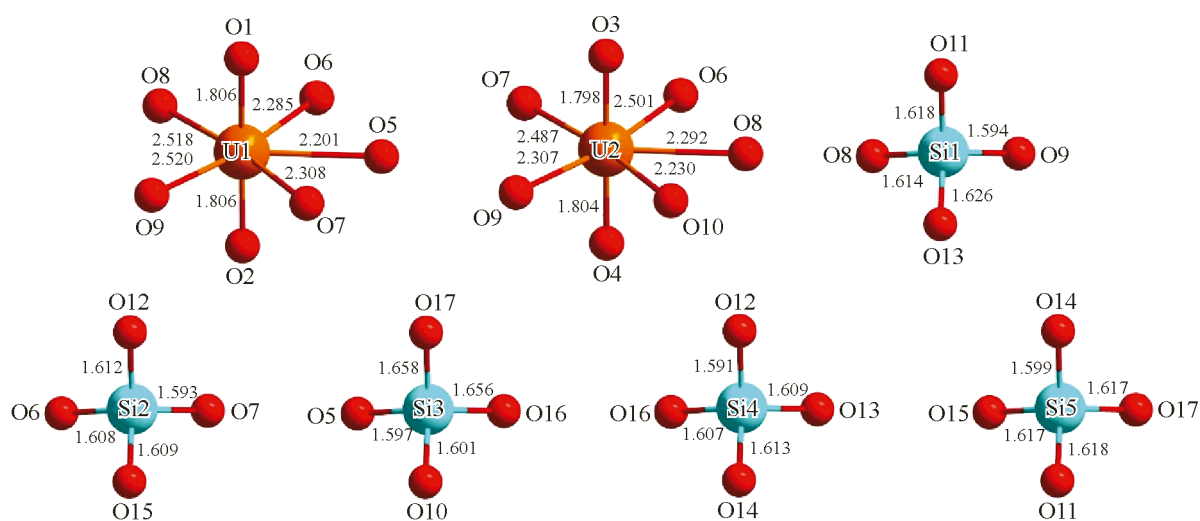


Рис. 1. Координация атомов урана и кремния в структуре ($K_{0.67}Rb_{0.33}$)₂[(UO₂)₂(Si₅O₁₃)](H₂O)

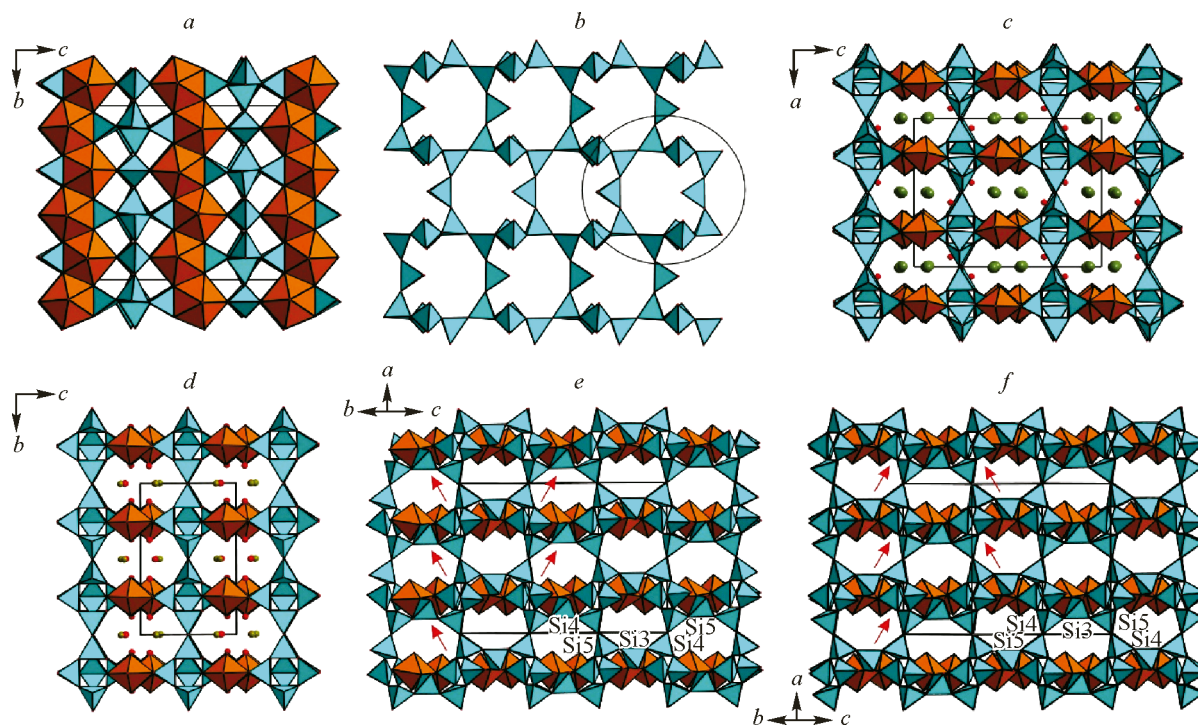


Рис. 2. Кристаллическая структура **1**: проекция структуры на плоскость *bc* (*a*); слои $[\text{Si}_5\text{O}_{13}]^{6-}$ (*b*); проекция структуры **1** на плоскость *ac* (*c*); проекция структуры уиксита на плоскость *bc* (*d*); слои L_1 и L_2 , где красными стрелками показана ориентировка групп Si_2O_7 (*e, f*). Полиэдры урана показаны оранжевым цветом, кремния – синим (см. электронную версию)

Локальный баланс валентности рассчитывался для связей $\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}$ с использованием параметров, взятых из работы [24], а для связей $\text{U}^{\text{VI}}-\text{O}$ – из [25]. Суммы для атомов урана составляют 5.96 и 5.98 в. е., а для атомов кремния Si1, Si2, Si3, Si4 и Si5, 4.12, 4.20, 3.97, 4.20 и 4.12 в. е. соответственно. Полученные значения хорошо согласуются с ожидаемыми для валентности атомов в структуре. Суммы валентностей связей для атомов кислорода O1–O17 находятся в пределах 1.8–2.1 в. е. Атом O18, согласно расчетам, принадлежит молекуле воды. Для сильно разупорядоченных внутриканальных позиций щелочных катионов расчет баланса не проводился.

В структуре **1** (рис. 2*a*) полиэдры UrO_5 объединяются по ребрам в цепочки, ранее описанные в структурах склодовскита $\text{Mg}[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_3\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_6]$, казолита $\text{Pb}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4)](\text{H}_2\text{O})_2$ и хейвиита $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2\text{Si}_5\text{O}_{12}(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_3$. Кремнекислородные тетраэдры, объединяясь по вершинам, образуют слои $[\text{Si}_5\text{O}_{13}]^{6-}$ (рис. 2*b*). В слое можно выделить 12-членное кольцо с внутренним диаметром $7.38 \times 5.50 \text{ \AA}$.

Цепочки урановых полиэдров и слои $[\text{Si}_5\text{O}_{13}]^{6-}$, объединяясь по ребрам и вершинам, формируют микропористый каркас в структуре **1** (рис. 2*c*). В каркасе в плоскости *ac* присутствуют каналы диаметром $9.63 \times 3.34 \text{ \AA}$, в которых располагаются слабозаселенные позиции рубидия и калия.

ОБСУЖДЕНИЕ

Два из трех параметров элементарной ячейки близки к таковым в кристаллической структуре уиксита $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})_4$ (табл. 2). Параметры *a* и *b* в структуре **1** и в структуре уиксита составляют 14.191 и 14.196 \AA , 14.041 и 14.229 \AA соответственно. Однако параметр *c* в элементарной ячейке соединения **1** почти в 2 раза больше такового в структуре уиксита (17.915 и 9.631 \AA). Отметим, что уиксит кристаллизуется в моноклинной сингонии, а **1** – в ром-

Кристаллографические параметры соединений, родственных уикситу, содержащих слои $[\text{Si}_5\text{O}_{13}]^{6-}$:
 $(\text{K}_{0.67}\text{Rb}_{0.33})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})$ (**1**), $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})]$ (**2**), $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2\text{Si}_8\text{O}_{19}$ (**3**)
и $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{19})](\text{H}_2\text{O})_4$ (**4**)

Параметр	Уиксит	1	2	3	4
Пространственная группа	<i>C2/m</i>	<i>Pbca</i>	<i>C222</i>	<i>Pnma</i>	<i>Cmce</i>
<i>a</i> , Å	14.1957(4)	14.1909(4)	7.118(1)	14.196(2)	14.5795(2)
<i>b</i> , Å	14.2291(5)	14.0406(5)	17.949(3)	14.627(2)	14.2083(2)
<i>c</i> , Å	9.6305(3)	17.9151(7)	7.0568(1)	23.054(5)	23.1412(4)
β , град.	111.578(3)	–	–	–	–
<i>R1</i> , %	2.84	3.30	3.10	5.20	2.00
Ссылка	[22]	Настоящая работа	[26]	[26]	[11]

бической. В соединении **1** на элементарную ячейку приходится два силикатных слоя (рис. 2с), обозначенных нами как *L_1* (рис. 2е) и *L_2* (рис. 2ф), а в структуре уиксита – только один (рис. 2д). Оба слоя соединения **1** можно разбить на уранил-силикатные цепочки, объединяемые через группы Si_2O_7 . Различие между слоями проявляется в изменении ориентировки групп Si_2O_7 , которая на рис. 2 показана стрелками. Ориентация дигрупп у соседних слоев противоположная и повторяется только через один слой, что и приводит к удвоению параметра элементарной ячейки в структуре **1**.

Несмотря на одинаковую формулу $[\text{Si}_5\text{O}_{13}]^{6-}$, топология кремнекислородных слоев в структурах уиксита и **1** различна (рис. 3). В последней полиэдры Si_3O_4 , Si_4O_4 и Si_5O_4 , объединяясь по вершинам, образуют группы $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ (рис. 3а), которые, соединяясь друг с другом в *цис*- и *транс*-положении, формируют сильно гофрированные цепочки. В свою очередь цепочки объединяются в слои через тетраэдры Si_1O_4 и Si_2O_4 . Силикатный слой подобной топологии ранее не описан. В структуре уиксита тройные группы, построенные объединением полиэдров Si_3O_4 , Si_2O_4 и Si_3O_4 , объединяясь друг с другом, образуют шестичленные кольца (рис. 3б). Схоже со структурой **1** шестичленные кольца связываются в слои через пары тетраэдров Si_1O_4 .

В [26] описывается синтез и структура $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})]$ и $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2\text{Si}_8\text{O}_{19}$. Несмотря на то, что топология каркаса $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})]$ идентична таковой в уиксите, структура решена в ромбической пространственной группе и с другими параметрами элементарной ячейки. Пара-

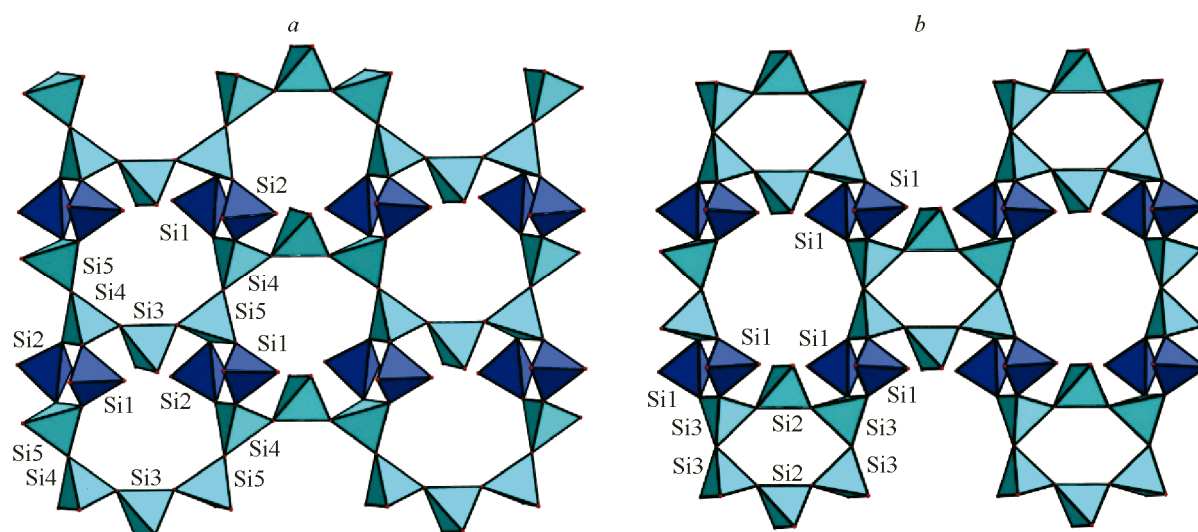


Рис. 3. Слои $[\text{Si}_5\text{O}_{13}]^{6-}$ в структуре **1** (а) и в уиксите (б)

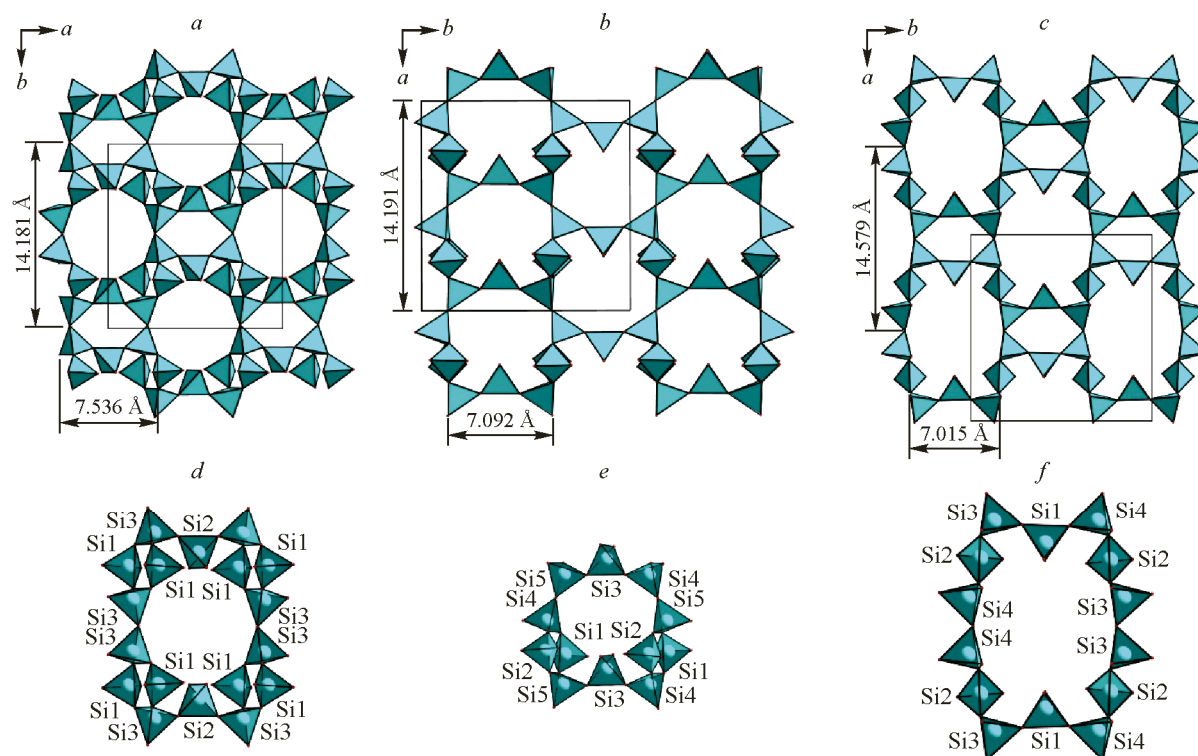


Рис. 4. Сравнение слоев $[\text{Si}_5\text{O}_{13}]^{6-}$ в уиксите (а) и **1** (б) и половины слоя $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]^{6-}$ в $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2\text{Si}_8\text{O}_{19}$ (с). Силикатные кольца, выделенные из слоев описываемых соединений

метры a и b элементарных ячеек $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2\text{Si}_8\text{O}_{19}$ и $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{19})](\text{H}_2\text{O})_4$ (табл. 2) близки к таковым уиксита. Каркасы в структурах этих соединений построены из двойных слоев $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]^{6-}$, объединенных цепочками урановых полиэдров. Как показано в работе [11], каждый слой $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]^{6-}$ состоит из двух объединенных между собой слоев уикситовой топологии.

У соединений, перечисленных в табл. 2, очень близки по своим величинам параметры элементарной ячейки a и b . В каждой из структур на плоскость ab проектируется силикатный слой (рис. 4а–с). Во всех трех случаях в силикатных слоях в одном направлении повторяется группа из шести тетраэдров, а в другом из трех. Причем размер комплекса из шести тетраэдров сопоставим по значению (Å) с параметром элементарной ячейки. Геометрические параметры всех трех силикатных слоев очень близки, а небольшая разница в параметрах элементарных ячеек обусловливается гибкостью связей Si—O—Si. В силикатном слое уиксита можно выделить 18-членные (рис. 4d), в слое **1** – 12-членные (рис. 4e), а в слое $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]^{6-}$ – 14-членные (рис. 4f) силикатные кольца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами синтезирован и структурно охарактеризован новый уранил-силикат рубидия и калия $(\text{K}_{0.67}\text{Rb}_{0.33})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})$. Кристаллическая структура относится к новому структурному типу и представляет собой цеолитоподобный микропористый гетерополиэдрический каркас. Силикатный слой Si_5O_{13} в структуре **1** новый по топологии и не был описан ранее. Структура соединения **1** расширяет топологическое разнообразие охарактеризованных нами недавно каркасных силикатов уранила [11, 12, 21] и показывает успешность предложенного нами метода синтеза уранил-силикатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-27-00153. Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании Ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L.N. Belova, O.A. Doinikova. Usloviya obrazovaniya uranovykh mineralov v zone okisleniya uranovykh mestorozhdenii (Conditions of formation of uranium minerals in the oxidation zone of uranium deposits). *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **2003**, *45*, 148–152. [In Russian]
2. J. Plášil. Mineralogy, crystallography and structural complexity of natural uranyl silicates. *Minerals*, **2018**, *8*(12), 551. <https://doi.org/10.3390/min8120551>
3. D.J. Wronkiewicz, J.K. Bates, T.J. Gerding, E. Veleckis, B.S. Tani. Uranium release and secondary phase formation during unsaturated testing of UO_2 at 90 °C. *J. Nucl. Mater.*, **1992**, *190*, 107–127. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90081-u](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90081-u)
4. P.C. Burns, R.A. Olson, R.J. Finch, J.M. Hanchar, Y. Thibault. $\text{KNa}_3(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, a new compound formed during vapor hydration of an actinide-bearing borosilicate waste glass. *J. Nucl. Mater.*, **2000**, *278*(2–3), 290–300. [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(99\)00247-0](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(99)00247-0)
5. P.C. Burns. Cs boltwoodite obtained by ion exchange from single crystals: Implications for radionuclide release in a nuclear repository. *J. Nucl. Mater.*, **1999**, *265*(1–2), 218–223. [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(98\)00646-1](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(98)00646-1)
6. A.A. Zolotarev, S.V. Krivovichev, M.S. Avdontseva. Cs-exchanged cuprosklodowskite. In: *Minerals as Advanced Materials II* / Ed. S. Krivovichev. Berlin, Germany: Springer, **2011**, 163–166. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20018-2_15
7. M.-H. Baik, H.-R. Cho. Roles of uranyl silicate minerals in the long-term mobility of uranium in fractured granite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2022**, *331*(1), 451–459. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-08084-1>
8. H.T. Evans. Uranyl ion coordination. *Science*, **1963**, *141*(3576), 154–158. <https://doi.org/10.1126/science.141.3576.154>
9. *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds* / Eds. S.V. Krivovichev, P.C. Burns, I.G. Tananaev. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, **2007**.
10. S.V. Krivovichev, J. Plášil. Mineralogy and crystallography of uranium. In: *Uranium: Cradle to Grave* / Eds. P.C. Burns, G.E. Sigmon. Mineralogical Association of Canada, **2013**, Vol. 43, 15–120.
11. E.V. Nazarchuk, O.I. Siidra, D.O. Charkin, Y.G. Tagirova. Framework uranyl silicates: Crystal chemistry and a new route for the synthesis. *Materials*, **2023**, *16*(11), 4153. <https://doi.org/10.3390/ma16114153>
12. E.V. Nazarchuk, O.I. Siidra, D.O. Charkin, Y.G. Tagirova. U(VI) coordination modes in complex uranium silicates: $\text{Cs}[(\text{UO}_6)_2(\text{UO}_2)_9(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{F}]$ and $\text{Rb}_2[(\text{PtO}_4)(\text{UO}_2)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)]$. *Chemistry*, **2022**, *4*(4), 1515–1523. <https://doi.org/10.3390/chemistry4040100>
13. M.P. Attfield, C.R.A. Catlow, A.A. Sokol. True structure of trigonal bipyramidal SiO_4F^- species in siliceous zeolites. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*(12), 4708–4713. <https://doi.org/10.1021/cm011141i>
14. G. Morrison, M.D. Smith, T.T. Tran, P.S. Halasyamani, H.-C. zur Loye. Synthesis and structure of the new pentanary uranium(VI) silicate, $\text{K}_4\text{CaUSi}_4\text{O}_{14}$, a member of a structural family related to fresnoite. *Cryst.-EngComm*, **2015**, *17*(22), 4218–4224. <https://doi.org/10.1039/c5ce00504c>
15. G. Morrison, H.-C. zur Loye. Flux growth of $[\text{NaK}_6\text{F}][(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ and $[\text{KK}_6\text{Cl}][(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$: The effect of surface area to volume ratios on reaction products. *Cryst. Growth Des.*, **2016**, *16*(3), 1294–1299. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01408>
16. X. Wang, J. Huang, L. Liu, A.J. Jacobson. The novel open-framework uranium silicates $\text{Na}_2(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (USH-1) and $\text{RbNa}(\text{UO}_2)(\text{Si}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (USH-3). *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*(3), 406–410. <https://doi.org/10.1039/b109878k>
17. H.-K. Liu, W.-J. Chang, K.-H. Lii. High-temperature, high-pressure hydrothermal synthesis and characterization of an open-framework uranyl silicate with nine-ring channels: $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{22}$. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*(22), 11773–11776. <https://doi.org/10.1021/ic201857e>
18. C.-S. Chen, S.-F. Lee, K.-H. Lii. $\text{K}(\text{UO})\text{Si}_2\text{O}_6$: A pentavalent–uranium silicate. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*(35), 12208–12209. <https://doi.org/10.1021/ja0543853>
19. J. Huang, X. Wang, A.J. Jacobson. Hydrothermal synthesis and structures of the new open-framework uranyl silicates $\text{Rb}_4(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{20})$ (USH-2Rb), $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)(\text{Si}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (USH-4Rb) and $\text{A}_2(\text{UO}_2)(\text{Si}_2\text{O}_6) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (USH-5A; A = Rb, Cs). *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*(2), 191–196. <https://doi.org/10.1039/b208787c>
20. H. Li, P. Kegler, V.V. Klepov, M. Klinkenberg, D. Bosbach, E.V. Alekseev. Comparison of uranium(VI) and thorium(IV) silicates synthesized via mixed fluxes techniques. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*(11), 6734–6745. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01072>
21. E.V. Nazarchuk, O.I. Siidra, D.O. Charkin, Y.G. Tagirova. Uranyl silicate nanotubules in $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{Si}_3\text{O}_8)]$: Synthesis and crystal structure. *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.*, **2023**, *238*(9–10), 349–354. <https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0019>

22. K. Fejfarova, J. Plasil, H. Yang, J. Cejka, M. Dusek, R.T. Downs, M.C. Barkley, R. Skoda. Revision of the crystal structure and chemical formula of weeksite, $K_2(UO_2)_2(Si_5O_{13}) \cdot 4H_2O$. *Am. Mineral.*, **2012**, 97(4), 750–754. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4025>
23. F. Demartin, C.M. Gramaccioli, T. Pilati. The importance of accurate crystal structure determination of uranium minerals. II. Soddyite $(UO_2)_2(SiO_4) \cdot 2H_2O$. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1992**, 48(1), 1–4. <https://doi.org/10.1107/s0108270191004481>
24. O.C. Gagné, F.C. Hawthorne. Bond-length distributions for ions bonded to oxygen: Results for the transition metals and quantification of the factors underlying bond-length variation in inorganic solids. *IUCrJ*, **2020**, 7(4), 581–629. <https://doi.org/10.1107/s2052252520005928>
25. P.C. Burns, R.C. Ewing, F.C. Hawthorne. The crystal chemistry of hexavalent uranium; polyhedron geometries, bond-valence parameters, and polymerization of polyhedra. *Can. Mineral.*, **1997**, 35(6), 1551–1570.
26. J.-M. Babo, T.E. Albrecht-Schmitt. High temperature synthesis of two open-framework uranyl silicates with ten-ring channels: $Cs_2(UO_2)_2Si_8O_{19}$ and $Rb_2(UO_2)_2Si_5O_{13}$. *J. Solid State Chem.*, **2013**, 197, 186–190. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.07.048>