

Кристаллическая структура Pu_5Ru_3 , Pu_5Rh_3 , Pu_5Os_3 , Pu_5Ir_3 , Pu_5Pt_3

БЕЗНОСИКОВА А. В., ЧЕБОТАРЕВ Н. Т., ЛУКЬЯНОВ А. С., ЧЕРНЫЙ А. В., СМИРНОВА Е. А.

УДК 548.73

При взаимодействии плутония с элементами VIII группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева образуются соединения состава Pu_5X_3 , где X — Ru, Rh, Os, Ir, Pt [1].

Для рентгенографического исследования структуры этих соединений были получены монокристаллы Pu_5Ru_3 , Pu_5Rh_3 , Pu_5Os_3 и Pu_5Pt_3 . Структура соединения Pu_5Ir_3 определена по порошковой рентгенограмме. Используются методы Лауэ, колебания и фотографирования обратной решетки (излучение молибденовое). Интенсивности отражений оценены визуально по маркам почернения с учетом факторов Лоренца и поляризационного. Размеры элементарной ячейки определены по рентгенограммам колебания и уточнены по порошковым рентгенограммам.

Расчеты по определению структур проведены на ЭВМ «Минск-22» с использованием комплекса специально разработанных программ. В основу методики определения положений атомов в элементарной ячейке был положен принцип компактной упаковки с учетом интенсивностей

отдельных выбранных рефлексов. Атомные параметры уточнены методом дифференциального синтеза.

Установлено, что соединения Pu_5Ru_3 , Pu_5Rh_3 , Pu_5Os_3 и Pu_5Ir_3 относятся к тетрагональной системе, соединение Pu_5Pt_3 — к гексагональной. Pu_5Ru_3 , Pu_5Os_3 и Pu_5Ir_3 — изоструктурны, пространственная группа $I4/mcm$, структурный тип W_5Si_3 . Соединение Pu_5Rh_3 принадлежит к пространственной группе $P4/ncc$; Pu_5Pt_3 имеет пространственную группу $P6_3/mcm$, структурный тип Mn_5Si_3 . В табл. 1 приведены размеры элементарной ячейки, положение атомов и атомные параметры, плотность исследованных соединений. Для изоструктурных соединений Pu_5Ru_3 , Pu_5Os_3 , Pu_5Ir_3 в табл. 2 даны межатомные расстояния и координация атомов.

На рис. 1 представлена проекция структуры Pu_5Ru_3 на плоскость (001). Как видно из рисунка, параллельно оси *c* идут цепочки из атомов плутония и рутения. Цепочки рутения идут вдоль ребер BB' и через центр ячейки DD' . Цепочки плутония — по середине граней

Структура соединений Pu_5Ru_3 , Pu_5Os_3 , Pu_5Ir_3 , Pu_5Rh_3 и Pu_5Pt_3

Таблица 1

Соединение	Периоды решетки, Å	Пространственная группа, число формульных единиц	Положение атомов	Атомные параметры	Плотность, г/см ³
Pu_5Ru_3	$a = 10,768_5$ $c = 5,747_3$	$I4/mcm$ тип W_5Si_3 ; $Z = 4$	$Pu_{II} - 4 (b)$ $Pu_{II} - 16 (k)$ $Ru_{II} - 4 (a)$ $Ru_{II} - 8 (n)$	$x = 0,083$ $y = 0,219$ $x_1 = 0,157$	$\rho_{\Theta} = 14,80$ $\rho_T = 14,93$
Pu_5Os_3	$a = 10,881_8$ $c = 5,664_5$	То же	То же	То же	$\rho_T = 17,48$
Pu_5Ir_3	$a = 11,043_8$ $c = 5,611_5$	» »	» »	» »	$\rho_T = 17,18$
Pu_5Rh_3	$a = 10,94_1$ $c = 6,020_3$	$P4/ncc$; $Z = 4$	$Pu_{II} - 4 (b)$ $Pu_{II} - 16 (g)$ $Rh_{II} - 4 (c)$ $Rh_{II} - 8 (f)$	$x = 0,034$ $y = 0,339$ $z = 0,889$ $z_1 = 0,071$ $x_1 = 0,593$	$\rho_{\Theta} = 13,4$ $\rho_T = 13,87$
Pu_5Pt_3	$a = 8,490_5$ $c = 6,094_4$	$P6_3/mcm$ тип Mn_5Si_3 ; $Z = 2$	$Pu_{II} - 4 (d)$ $Pu_{II} - 6 (g)$ $Pt - 6 (g_1)$	$x = 0,240$ $x_1 = 0,606$	$\rho_{\Theta} = 15,4$ $\rho_T = 15,54$

Межатомные расстояния (Å) и координация атомов в структурах Pu₅Ru₃, Pu₅Os₃, Pu₅Ir₃

Таблица 2

Pu ₅ Ru ₃	Pu ₅ Os ₃	Pu ₅ Ir ₃
Pu _I —2Pu _I = 2,87 —8Pu _{II} = 3,47 —4Ru _{II} = 2,79	Pu _I —2Pu _I = 2,83 —8Pu _{II} = 3,49 —4Os _{II} = 2,80	Pu _I —2Pu _I = 2,81 —8Pu _{II} = 3,53 —4Ir _{II} = 2,82
Pu _{II} —2Pu _I = 3,47 —1Pu _{II} = 3,02 —2Pu _{II} = 3,38 —2Pu _{II} = 3,54 —2Pu _{II} = 3,57 —2Ru _I = 2,90 —1Ru _{II} = 2,88 —1Ru _{II} = 2,91 —2Ru _{II} = 3,27	Pu _{II} —2Pu _I = 3,49 —1Pu _{II} = 3,05 —2Pu _{II} = 3,36 —2Pu _{II} = 3,52 —2Pu _{II} = 3,60 —2Os _I = 2,92 —1Os _{II} = 2,91 —1Os _{II} = 2,94 —2Os _{II} = 3,24	Pu _{II} —2Pu _I = 3,53 —1Pu _{II} = 3,09 —2Pu _{II} = 3,35 —2Pu _{II} = 3,52 —2Pu _{II} = 3,66 —2Ir _I = 2,94 —1Ir _{II} = 2,95 —1Ir _{II} = 2,98 —2Ir _{II} = 3,23
Ru _I —2Ru _I = 2,87 —8Pu _{II} = 2,90	Os _I —2Os _I = 2,83 —8Pu _{II} = 2,92	Ir _I —2Ir _I = 2,81 —8Pu _{II} = 2,94
Ru _{II} —2Pu _I = 2,79 —2Pu _{II} = 2,88 —2Pu _{II} = 2,91 —4Pu _{II} = 3,27	Os _{II} —2Pu _I = 2,80 —2Pu _{II} = 2,91 —2Pu _{II} = 2,94 —4Pu _{II} = 3,24	Ir _{II} —2Pu _I = 2,82 —2Pu _{II} = 2,95 —2Pu _{II} = 2,98 —4Pu _{II} = 3,23

ячейки AA' и CC'. Атомы плутония и рутения в этих цепочках расположены на одних и тех же высотах (1/4 и 3/4), расстояние между атомами 2,87 Å. Это довольно короткое расстояние для атомов плутония в интерметаллических соединениях (следует отметить, что в структуре металлического плутония минимальное расстояние Pu—Pu изменяется от 2,52 для α-фазы до 3,19 Å для ε-фазы). Расстояние Ru—Ru = 2,87 Å самое короткое для атомов рутения в этой структуре (2r_{Ru} = 2,68 Å). Атомы плутония в цепочках окружены тетраэдрами из атомов рутения (KLMN). На высоте одной ячейки расположено два таких тетраэдра, являющихся зеркальным отображением друг друга. Тетраэдры несколько искажены. Расстояние между атомами рутения на одной высоте (0 или 1/2) составляет 4,78 Å, на разных высотах (например, MN) оно равно 4,44 Å. Расстояние между атомами плутония, находящимися в центрах тетраэдров, и атомами рутения равно 2,79 Å. Это самые короткие расстояния между плутонием и рутением в структуре Pu₅Ru₃. Атомы рутения в цепочках окружены атомами плутония, образующими антипризмы с квадратным основанием. На высоте ячейки расположены

две такие антипризмы (HGFEH'G'F'E'). Атомы рутения находятся в центрах этих антипризм, причем расстояние Pu—Ru = 2,90 Å.

Расстояния между атомами плутония, образующими квадрат основания антипризмы, равно 3,57 Å (например, HG и H'G'). Расстояния между атомами плутония, расположенными на разных высотах (0 и 1/2), составляют 3,38 и 3,54 Å. Таким образом, в антипризмах наиболее короткими являются связи Pu—Ru = 2,90 Å. Расстояние между атомами плутония двух соседних антипризм на одной высоте — короткое, равное 3,02 Å (например, PE). Антипризмы и тетраэдры в ячейке связаны между собой на одной высоте расстояниями Pu—Ru = 2,88 и 2,91 Å; на разных высотах Pu—Ru = 3,27 Å.

Изменения аналогичных межатомных расстояний в соединениях Pu₅Os₃ и Pu₅Ir₃ показаны в табл. 2.

На рис. 2 представлена проекция структуры Pu₅Rh₃ на плоскость (001), в табл. 3 приведены

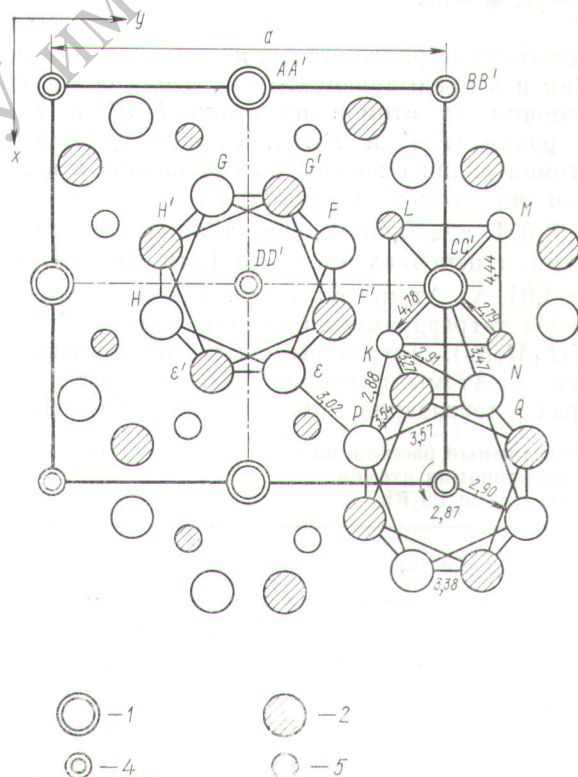


Рис. 1. Проекция структуры соединения Pu₅Ru₃ на плоскость (001):

1 — Pu z = 1/4; 3/4; 2 — Pu z = 1/2; 3 — Pu z = 0; 4 — Ru z = 1/4; 3/4; 5 — Ru z = 1/2; 6 — Ru z = 0.

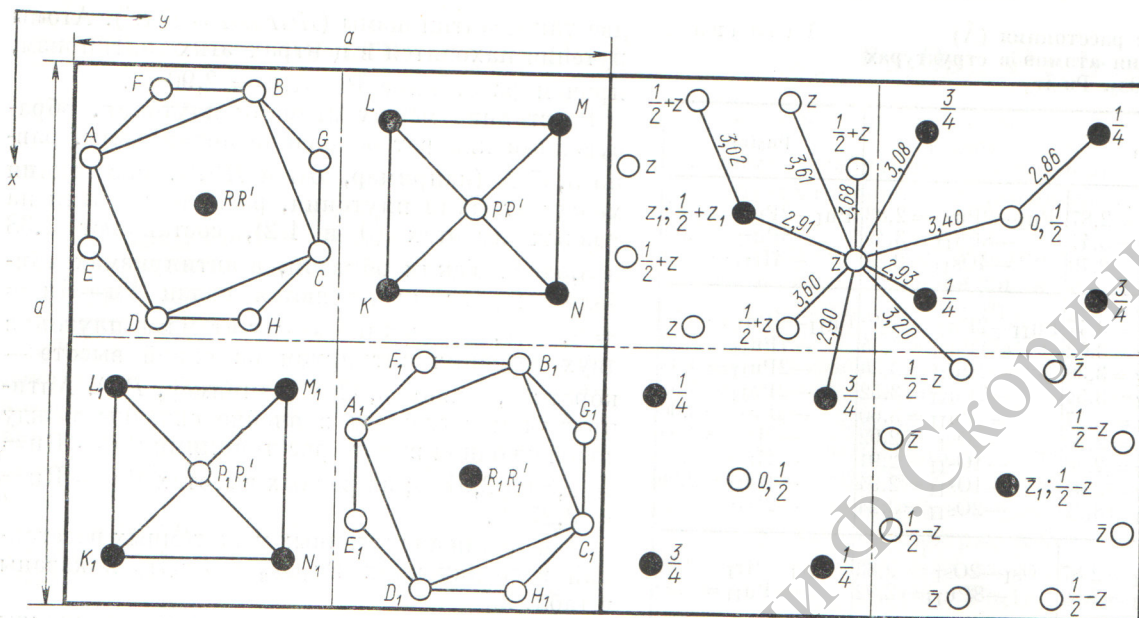


Рис. 2. Проекция структуры соединения Pu_5Rh_3 на плоскость (001):
 ○ — Pu; ● — Rh.

межатомные расстояния и координация атомов. Как и в предыдущем случае, вдоль оси c идут цепочки из атомов плутония (PP' и P_1P_1') и родия (RR' и R_1R_1'). Однако цепочки из атомов родия смещены по отношению к цепочкам из атомов плутония на величину $z_1 = 0,071 c \approx 0,43 \text{ \AA}$. Расстояние между атомами в цепочках Pu — Pu (или Rh — Rh) = $3,01 \text{ \AA}$. Атомы плутония в цепочках окружены тетраэдрами из атомов родия ($KLMN$, $K_1L_1M_1N_1$). Тетраэдры сжаты в направлении оси c . Атомы плутония расположены в центрах тетраэдров, расстояние Pu — Rh =

$= 2,86 \text{ \AA}$. Цепочки из атомов родия окружены антипризмами из атомов плутония ($ABCDEFGH$, $A_1B_1C_1D_1E_1F_1G_1H_1$). Атомы родия несколько смещены из центров антипризм (на $0,10 \text{ \AA}$), в результате чего расстояние от атома родия до четырех атомов плутония (одного из основной антипризм) равно $2,91 \text{ \AA}$, а до четырех других — $3,02 \text{ \AA}$. Каждый атом плутония в антипризмах имеет довольно короткие расстояния с двумя атомами родия, расположенными в соседних тетраэдрах (например, атом C с атомами K и M_1), — $2,93$ и $2,90 \text{ \AA}$ (сумма радиусов ε — Pu и Rh = $2,93 \text{ \AA}$). Структура Pu_5Rh_3 довольно близка к структурному типу W_5Si_3 (т. е. к структуре Pu_5Ru_3 , Pu_5Os_3 и Pu_5Ir_3). Структура типа W_5Si_3 является как бы частным случаем структуры Pu_5Rh_3 , когда $z_{\text{RhI}} = 0$

Межатомные расстояния (Å) и координация атомов в структуре Pu_5Rh_3

Таблица 3

Pu_5Rh_3	Pu_5Rh_3
$\text{PuI} - 2\text{PuI} = 3,01$	$\text{Pu} - 1\text{Rh}_{\text{II}} = 2,90$
$-4\text{Pu}_{\text{II}} = 3,40$	$-1\text{Rh}_{\text{II}} = 2,93$
$-4\text{Rh}_{\text{II}} = 2,86$	$-1\text{Rh}_{\text{II}} = 3,08$
$\text{Pu}_{\text{II}} - 1\text{PuI} = 3,40$	$\text{RhI} - 2\text{RhI} = 3,01$
$-1\text{Pu}_{\text{II}} = 3,20$	$-4\text{Pu}_{\text{II}} = 2,91$
$-2\text{Pu}_{\text{II}} = 3,58$	$-4\text{Pu}_{\text{II}} = 3,02$
$-2\text{Pu}_{\text{II}} = 3,60$	$\text{Rh}_{\text{II}} - 2\text{PuI} = 2,86$
$-2\text{Pu}_{\text{II}} = 3,61$	$-2\text{Pu}_{\text{II}} = 2,90$
$-1\text{RhI} = 2,91$	$-2\text{Pu}_{\text{II}} = 2,93$
$-1\text{RhI} = 3,02$	$-2\text{Pu}_{\text{II}} = 3,08$

и $z_{\text{Pu}_{\text{II}}} = \frac{3}{4}$, в результате чего структура из примитивной становится объемно-центрированной (при сопоставлении рис. 1 и 2 следует иметь в виду, что на изображенных проекциях начала координат сдвинуты на $1/4$ пространственной диагонали).

На рис. 3 дана проекция структуры Pu_5Pt_3 на плоскость (001), в табл. 4 приведены межатомные расстояния и координация атомов. Структура Pu_5Pt_3 представляет собой двухслойную упаковку с расположением слоев пер-

Межатомные расстояния (Å) и координация атомов в структуре Pu₅Pt₃ Таблица 4

Pu ₅ Pt ₃	Pu ₅ Pt ₃
Pu _I —2Pu _I =3,05	Pu—1Pt=3,11
—6Pu _{II} =3,63	—2Pt=3,31
—6Pt=3,02	Pt—4Pu _I =3,02
Pu _{II} —4Pu _I =3,63	—2Pu _{II} =2,92
—2Pu _{II} =3,54	—1Pu _{II} =3,11
—4Pu _{II} =3,67	—2Pu _{II} =3,31
—2Pt=2,92	—2Pt=3,54

пендикулярно оси *c*. Атомы каждого слоя образуют искаженные гексагональные кольца (например, *ABCDEF*), причем в каждом кольце последовательно чередуются атомы плутония и платины. Расстояния между атомами в кольцах 2,92 и 3,11 Å. Три стороны (например, *AB*, *CD* и *EF*) каждое гексагональное кольцо связано с соседними кольцами. «Свободные» стороны шести гексагональных колец образуют

шестиугольник *EDIKLM*, в котором атомы плутония и платины также чередуются с межатомным расстоянием 2,92 Å (сумма радиусов ϵ — Pu и Pt равна 2,98 Å). Атомы другого слоя образуют аналогичные кольца (например, *A'B'C'D'E'F'*), несколько повернутые относительно колец первого слоя вокруг общих центров. Межатомные расстояния между атомами разных слоев относительно большие: Pu — Pt = 3,31 Å; Pu — Pu = 3,67 Å. Через центры гексагональных колец вдоль оси *c* проходят цепочки из атомов плутония (например, *GG'*), центры этих атомов расположены посередине между слоями, расстояние Pu — Pu = 3,05 Å. Каждый атом плутония в цепочках связан достаточно сильно с шестью атомами платины верхнего и нижнего слоя (расстояние Pu — Pt = 3,02 Å). Таким образом, цепочки из атомов плутония играют роль связующих звеньев между слоями. Три атома плутония, расположенные в шестиугольниках типа *EDIKLM* (например, *DKM*), с такими же атомами соседнего слоя (например, *D'K'M'*) образуют незаполненные, несколько искаженные

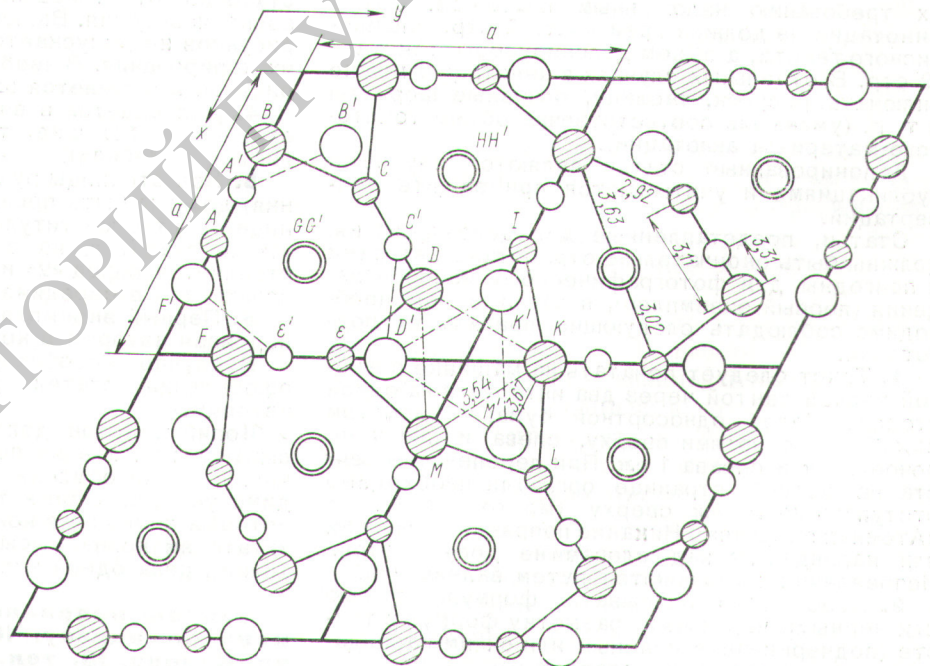
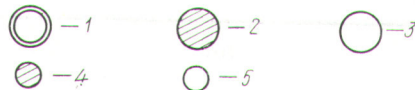


Рис. 3. Проекция структуры соединения Pu₅Pt₃ на плоскость (001):

1 — Pu $z = 0; 1/4$; 2 — Pu $z = 1/4; 3/4$; 3 — Pu $z = 3/4; 1/4$; 4 — Pt $z = 1/4$; 5 — Pt $z = 3/4$.



октаэдры. Радиус октаэдрической пустоты равен $\sim 0,95 \text{ \AA}$ (считая радиус ϵ — Pu равным $1,59 \text{ \AA}$).

В работах [2—4] показано, что структура типа Mn_5Si_3 возникает в результате присутствия примесей элементов внедрения — бора, углерода, азота и кислорода. При отсутствии таких примесей в тех же соединениях возникают тетрагональные структуры типа W_5Si_3 и Ta_5Si_3 , несколько отличающиеся друг от друга величиной периода решетки и расположением атомов. Размер октаэдрических пустот в соединении Pu_5Pt_3 может обеспечивать возможность размещения в них атомов элементов внедрения.

Возможно, что стабилизация структуры Pu_5Pt_3 обусловлена внедрением атомов кислорода.

Авторы выражают глубокую благодарность Е. С. Смотрицкой и М. П. Леонову за изготовление сплавов и получение монокристаллов соединений.

Поступила в Редакцию 31/VII 1973 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кутайцев В. И. и др. «Атомная энергия», 1967, т. 23, вып. 6, с. 511.
2. Aronsson B. Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, № 7, p. 1107.
3. Knapton A. Nature, 1955, v. 175, p. 730.
4. Parthe E., Lux B., Novotny H. Mh. Chem., 1955, Bd. 86, S. 59.

ПОРЯДОК ДЕПОНИРОВАНИЯ СТАТЕЙ

Депонирование статей осуществляется или по просьбе авторов, или по решению редакционной коллегии журнала.

В журнале печатаются подробные аннотации статей, а полные тексты хранятся в редакции в течение пяти лет и высылаются читателям по их требованию наложенным платежом. Объем аннотации не должен превышать 2 стр. машинописного текста, а объем депонируемого текста — 12 стр. В отдельных случаях в аннотацию можно включать рисунок, таблицу, основные формулы и т. п. (уменьшив соответственно объем текстового материала аннотации).

Депонированные статьи являются научными публикациями и учитываются при защите диссертаций.

Статьи, представленные для депонирования, должны быть окончательно отработаны авторами и пригодны для фотографического воспроизведения (первый экземпляр), в связи с чем необходимо соблюдать следующие правила их подготовки.

1. Текст следует печатать на машинке с жирной черной лентой через два интервала на одной стороне белой односортовой бумаги форматом $21 \times 30 \text{ см}$ с полями сверху, слева и снизу не менее 3 см и справа 1 см . При перепечатке текста на первой странице оригинала необходимо отступать на 10 см сверху (место для клише «Атомная энергия»). Никакие поправки чернилами или карандашом над словами не допускаются. Исправления выполняются путем вклеивания.

2. Необходимо вписывать формулы тушью или черными чернилами; разметку формул в тексте (подчеркивание красным или синим карандашом и т. д.) делать не следует.

3. Рисунки необходимо выполнять на ватманской бумаге или на кальке, наклеивать их на стандартные форматные страницы и помещать в конце статьи, после таблицы и списка литературы. Каждый рисунок следует снабжать подписочной подписью. Рисунки должны быть достаточно отчетливыми для фотографического воспроизведения. Включение в рукопись тоновых рисунков не допускается в связи с трудностью их копирования. В необходимых случаях тоновый рисунок выполняется штриховым методом.

4. Допускается в виде исключения печатать отдельные (большие) таблицы на неформатных листах (вклейках).

5. Все страницы рукописи (включая приложения) должны быть пронумерованы (первой страницей считается титульный лист, на нем цифра «1» не ставится, на следующей странице представляется цифра «2» и т. д.). Порядковый номер печатается в середине верхнего поля страницы.

6. Первый экземпляр рукописи должен быть подписан автором в конце статьи.

В случае несоблюдения указанных правил оформления статей рукописи возвращаются авторам.

Копии текстов депонированных статей рассылаются читателям по их запросам без ограничений. При оформлении заказа на тексты необходимо указывать регистрационный номер статьи, который помещен в конце аннотации. Советским читателям копии высылаются наложенным платежом; цена одной копии 40 коп .

Заказы направлять в редакцию журнала по адресу: 101876, Москва, Центр, ул. Кирова, 18, тел. 223-51-89.