

УДК 549.766.8

ХИМИЯ

В. Н. СЕРЕЖКИН, Л. М. КОВБА, В. К. ТРУНОВ,
академик Вит. И. СПИЦЫН

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРИГИНИТА

В то время как двойные окислы переходных металлов интенсивно исследуются, фазовые и структурные особенности двойных гидроокисей изучены недостаточно. В частности, это относится к двойным гидроокисям урана и молибдена, представляющим особый интерес, так как в природе встречаются минералы, которые могут рассматриваться как двойные гидроокиси урана и молибдена. Один из недавно найденных минералов — иригинит служит в последние годы объектом многочисленных исследований. На основании данных химического анализа образцов минерала, обнаруженных в различных месторождениях, ему приписывается состав $\text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, несмотря на то, что отношение $\text{UO}_3 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ в большой степени зависит от предыстории образца. Попытки синтезировать иригинит привели к получению продуктов со сходной рентгенограммой⁽¹⁻³⁾, причем содержание воды в полученных образцах было ниже, чем это следовало бы из стехиометрической формулы $\text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^(2, 3). Обнаруженные различия в химических анализах природных и синтетических образцов иригинита, по-видимому, объясняются структурными особенностями исследуемого соединения.

До настоящего времени структура иригинита не определена, однако разными авторами были высказаны предположения о его строении. Одни считают этот минерал гидратированным кислым молибдатом уранила $\text{UO}_2(\text{HMoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁴⁾, другие же предлагают рассматривать его как гидрат основного молибдата урана $\text{U}(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁵⁾. Нужно отметить, что по данным структурного исследования другой минерал урана и молибдена, умохонт $\text{UO}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, является двойной гидроокисью⁽⁶⁾. Возможно, что иригинит также представляет собой двойную гидроокись урана и молибдена. Окончательно решить вопрос о строении иригинита можно будет только после рентгеноструктурного исследования. До сих пор иригинит изучался только методом порошка^(1, 5) и имеющиеся данные вызывают сомнение.

С целью получения монокристаллов иригинита, пригодных для рентгеноструктурного исследования, мы применили видоизмененную методику, предложенную ранее⁽²⁾. Монокристаллы были получены при нагревании в течение 2—3 месяцев водной взвеси стехиометрических количеств $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ и MoO_3 в запаянных толстостенных кварцевых ампулах при температуре 190°С. Несмотря на то, что изменения отношения $\text{U} : \text{Mo}$ в образцах не могло произойти ввиду малой растворимости исходных и конечного продуктов, полученное вещество анализировалось на содержание урана, молибдена и воды.

Найдено %: U 37,28; Mo 30,27; H_2O 8,40
 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: U 37,31; Mo 30,56; H_2O 8,61

Параметры элементарной ячейки $\text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ были определены при съемке монокристалла в камерах РК ОП, РК У, КФОР и уточнены при индифференцировании порошкограммы, снятой в камере-монокроматоре типа камеры Гинье (CuK_α). Индифференцирование проводилось с учетом данных, полученных из рентгенограмм разверток слоевых линий. Уточненные параметры элементарной ромбической ячейки $a = 12,77 \pm 0,01$, $b =$

$= 6,715 \pm 0,005$, $c = 11,53 \pm 0,01$ Å, $Z = 4$, $\rho_s = 4,20$ г/см³, $\rho_t = 4,22$ г/см³. Плотность определялась пикнометрически в бромформе. Возможная пространственная группа *Pcat* или *Pca2₁*.

Съемкой в камере-монокроматоре нами также была получена порошковая рентгенограмма природного образца пригинита, любезно предоставленного Г. А. Сидоренко. Почти полное сходство рентгенограмм природного и синтетического образцов позволило проиндифицировать порошковую рентгенограмму природного пригинита в ромбической ячейке с $a = 12,81 \pm 0,01$, $b = 6,701 \pm 0,005$, $c = 11,54 \pm 0,01$ Å. В табл. 1 приведены данные по индифицированию рентгенограмм природного и искусственного пригинита. Как видно, в то время как рентгенограмма $UO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 3H_2O$ индифицируется полностью, рентгенограмма природного пригинита содержит несколько слабых линий, которые не удалось проиндифицировать. Обнаруженное различие в рентгенограммах, по-видимому, может быть объяснено либо наличием примесей в природном пригините (их общее содержание 6,08%), либо какими-то структурными различиями.

Сходство рентгенограмм природных образцов пригинита, заметно различающихся по своему химическому составу (описаны образцы, в которых отношение $UO_3 : MoO_3$ как меньше, так и больше чем 1 : 2), позволило предположить наличие области гомогенности у $UO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 3H_2O$. Проведенный нами количественный рентгенофазовый анализ образцов с отношением $UO_3 : MoO_3$ равным 1 : 2,33, 1 : 2,5 и 1 : 2,75 (синтез осуществлялся по методике, описанной выше), позволил установить, что верхний предел области гомогенности пригинита соответствует отношению $UO_3 : MoO_3 = 1 : 2,14$. Количественный рентгенофазовый анализ образцов с отношением $UO_3 : MoO_3$ равным 1 : 1,2, 1 : 1,4, 1 : 1,6 и 1 : 1,8 был затруднен, так как полученные образцы являлись трехфазными (наряду с пригинитом образуются две модификации $UO_3 \cdot MoO_3 \cdot 2H_2O$). Однако сравнение изменения соотношения интенсивностей ярких линий α - и β - $UO_3 \cdot MoO_3 \cdot 2H_2O$ с $UO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 3H_2O$ на рентгенограммах образцов с отношением $UO_3 : MoO_3$ равным 1 : 1,2, 1 : 1,4, 1 : 1,6 и 1 : 1,8 позволяет считать, что нижний предел области гомогенности пригинита соответствует отношению $UO_3 : MoO_3 \approx 1 : 1,9$. Таким образом, состав пригинита при условии синтеза, использованных нами, может быть выражен формулой $UO_3 \cdot xMoO_3 \cdot 3H_2O$, где $1,9 \leq x \leq 2,14$.

Определенный интерес представляло термографическое исследование $UO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 3H_2O$. Кривые нагревания были записаны на пирометре Курнакова марки ФРУ-64 и дериватографе марки Paulik — Erdey. Нагревание проводилось до 800° со скоростью 5—8 град/мин. На термограммах $UO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 3H_2O$ присутствуют эндотермические эффекты при 185, 280, 480 и 745°. Эндотермические эффекты при 185 и 280° обусловлены полной дегидратацией синтетического пригинита. Набор межплоскостных расстояний и интенсивности линий рентгенограмм обезвоженного пригинита хорошо согласуются с данными (?). Небольшой эндотермический эффект при 480° соответствует разложению образовавшегося при обезвоживании пригинита $UO_3 \cdot 2MoO_3$ на UO_2MoO_4 и MoO_3 . Однако при термографическом исследовании $UO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 3,5H_2O$, полученном при кипячении водной взвеси $UO_2(OH)_2$ и MoO_3 , обнаружено, что разложение $UO_3 \cdot 2MoO_3$ сопровождается большим экзотермическим эффектом, вследствие чего был сделан вывод о метастабильности образующегося $UO_3 \cdot 2MoO_3$ (?).

Для выяснения причины различия в характере теплового эффекта, приводящего к разложению $UO_3 \cdot 2MoO_3$, нами был синтезирован образец состава $UO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 3,4H_2O$ кипячением водной взвеси $UO_2(OH)_2$ и MoO_3 . На его термограмме разложению $UO_3 \cdot 2MoO_3$ соответствует большой экзотермический эффект при 490°. Следует отметить, что линии на рентгенограмме $UO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 3,4H_2O$ были сильно размыты, по-видимому, вследствие высокой дисперсности и малой закристаллизованности образцов, получаемых при кипячении водной взвеси $UO_2(OH)_2$ и MoO_3 . В то же время на

Таблица 1

Межплоскостные расстояния (А) и результаты индиферирования рентгенограмм природного и синтетического иригинита

Природный		Синтетический				Природный		Синтетический			
I	d _{эксп}	I	d _{эксп}	hkl	d _{вычисл}	I	d _{эксп}	I	d _{эксп}	hkl	d _{вычисл}
70	6,42	1	6,71	0 1 0	6,71	4	2,083	6	2,087	0 3 2	2,086
7	5,78	19	6,40	2 0 0	6,39			4	2,070	2 2 4	2,069
1	5,62	2	5,78	0 0 2	5,77	3	2,032	2	2,029	6 1 0	2,029
16	5,29	1	5,60	2 0 1	5,59					5 1 3	2,028
		28	5,29	1 1 1	5,29	2	2,005				
		¹ / ₂	4,62	2 1 0	4,63	4	1,9803	8	1,9836	2 3 2	1,9833
5	4,37	3	4,38	0 1 2	4,37	2	1,9457	3	1,9426	3 2 4	1,9455
9	4,29	16	4,29	2 1 1	4,30					3 1 5	1,9410
				2 0 2	4,28	4	1,9240	7	1,9232	0 0 6	1,9217
		¹ / ₂	4,14	1 1 2	4,14			2	1,9133	6 1 2	1,9140
5	3,616	13	3,613	2 1 2	3,609					1 3 3	1,9125
4	3,442	5	3,437	3 1 1	3,433	3	1,8798	4	1,8798	1 2 5	1,8800
9	3,353	9	3,358	0 2 0	3,358	7	1,8426	19	1,8405	2 0 6	1,8403
		3	3,295	2 0 3	3,294	1	1,7790				
100	3,229	100	3,229	1 1 3	3,228	4	1,7672	5	1,7678	0 3 4	1,7678
4	3,204	1	3,188	4 0 0	3,192	2	1,7458	2	1,7471	4 3 2	1,7467
16	3,123	23	3,127	1 2 1	3,125			1	1,7372	3 2 5	1,7357
9	2,970	19	2,974	2 2 0	2,972	3	1,7025	8	1,7036	2 3 4	1,7038
5	2,899	5	2,904	0 2 2	2,901	2	1,6770	5	1,6681	0 2 6	1,6678
		¹ / ₂	2,881	0 0 4	2,882	5	1,6445	9	1,6472	1 4 1	1,6472
1	2,800					2	1,6143	8	1,6137	2 2 6	1,6138
3	2,651	5	2,644	2 2 2	2,642			1	1,5943	2 0 7	1,5950
10	2,630	13	2,627	2 0 4	2,627					1 3 5	1,5944
				3 1 3	2,625	1	1,6040				
2	2,569	2	2,572	3 2 1	2,570	1	1,5893				
		3	2,447	2 1 4	2,446						
2	2,346							2	1,5618	2 4 2	1,5626
1	2,314	2	2,314	4 2 0	2,314					3 4 0	1,5618
2	2,162	4	2,165	1 3 1	2,165	2	1,5457	4	1,5475	3 4 1	1,5476
4	2,151	11	2,150	1 1 5	2,150					4 3 4	1,5466
2	2,137					2	1,4687	9	1,4692	1 2 7	1,4690

рентгенограмме $\text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$ видны только четкие узкие линии. Мы предположили, что большой экзотермический эффект на кривой нагревания $\text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$ обусловлен кристаллизацией обезвоженного препарата и этот экзотермический эффект кристаллизации скрывает слабый эндотермический эффект разложения $\text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$. Для проверки этого предположения была получена термограмма образца $\text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$, выдержанного при температуре 360—400° в течение нескольких дней. На термограмме имеется слабый экзотермический эффект при 450°. Уменьшение величины экзотермического эффекта при длительном нагревании образца ниже температуры исследуемого эффекта, позволяет считать, что экзотермический эффект обусловлен кристаллизацией образца, предшествующей его распаду, который сопровождается эндотермическим эффектом. Не исключено, что наблюдаемое различие в характере тепловых эффектов при 480° у разных образцов иригинита вызывается одновременно несколькими факторами, включающими и кристаллизацию, но это может быть выяснено только при более подробном исследовании.

Следует подчеркнуть, что по данным рентгенофазового анализа, при разложении $\text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ образуется смесь UO_2MoO_4 и MoO_3 , на что было указано ранее (2) и подтверждено результатами нашей работы. Неясно, на основании каких данных авторами работы (7) при термографическом исследовании природного иригинита сделан вывод, что распад $\text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ приводит к образованию смеси U_3O_8 и MoO_3 . Так, из табл. 2, в которой

Таблица 2

Рентгенофазовый анализ продукта термообработки иригинита при 500°С

Иригинит (?)		UO ₂ MoO ₄ (8)		MoO ₃ (9)		Иригинит (?)		UO ₂ MoO ₄ (8)		MoO ₃ (9)	
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
1	6,87	3	6,95	34	6,93	4	2,31	{ 1	2,322	{ 12	2,332
4	5,52	4	5,50					{ 1	2,306	{ 31	2,309
5*	4,62					2	2,18	2	2,189		
5	4,31	3	4,29			7	2,12	4	2,125		
10	4,18	10	4,21			6	2,04	3	2,036		
6	3,90	6	3,900	82	3,810	4	1,968	2	1,969	17	1,960
7	3,46	{ 5	3,485	61	3,463	2	1,903	1	1,901		
		{ 5	3,445			5	1,839	3	1,843	21	1,849
5	3,36	{ 4	3,371			6	1,794	3	1,800		
		{ 5	3,333			2	1,780	1	1,772		
5	3,26	6	3,285	100	3,260	2	1,747	1	1,743		
6	2,94	3	2,938			2	1,652	2	1,658	13	1,663
2	2,84	1	2,827			4	1,629	2	1,627	13	1,631
1	2,75	4	2,768			3	1,574	2	1,569	16	1,569
5	2,57	3	2,554			3	1,514	2	1,517		
2	2,46	{ 1	2,471								
		{ 1	2,460								

* β -линии.

приведено сравнение межплоскостных расстояний природного иригинита после нагрева до 500° по данным (7), молибдата уранила (8) и MoO₃ (9), видно, что продукт термообработки иригинита при 500° представляет собой смесь UO₂MoO₄ и MoO₃, а не U₃O₈ и MoO₃, как указывалось. Подобная же ошибка допущена при интерпретации термического разложения умохойта (7). Экзотермический эффект при 520° объясняется разложением безводного UO₂MoO₄ на U₃O₈ и MoO₃, тогда как по нашим данным, UO₂MoO₄ плавится с разложением при 1010° (10). По-видимому, ошибочный вывод авторов (7) о природе эффектов при 450—600°, у разных минералов урана и молибдена объясняется несовершенностью методики рентгенофазового анализа. Эндотермический эффект при 740—750° на кривой пагревания иригинита, до сих пор никем не объясненный, по нашим данным обусловлен плавлением эвтектики в системе UO₂MoO₄—MoO₃ (10).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. S. Rocha, A. Baptista, Anais Acad. Brasil ciênc., **32**, № 3—4, 92 (1960).
² В. К. Трунов, Л. М. Ковба, Вестн. Московск. унив., сер. 2, Химия, № 6, 34 (1963). ³ Л. Н. Карпова, И. Г. Жильцова и др., Геохимия, № 2, 166 (1968).
⁴ Г. Ю. Эпштейн, Зап. Всесоюз. минералогич. общ., **88**, № 5, 564 (1959). ⁵ Ю. В. Казыцын, Матер. Всесоюз. н.-и. геол. инст., в. 45, 117 (1961). ⁶ Е. С. Макаров, А. И. Анпкина, Геохимия, № 1, 15 (1963). ⁷ А. Д. Дара, Г. А. Сидоренко, Атомная энергия, **23**, № 2, 126 (1967). ⁸ Л. М. Ковба, В. К. Трунов, А. И. Григорьев, ЖСХ, **6**, № 6, 919 (1965). ⁹ A.S.T.M. 5—0508. ¹⁰ В. Н. Сережкин, Л. М. Ковба, В. К. Трунов, Радиохимия, **13**, № 4, 659 (1971).