

УДК 548.736

ХИМИЯ

В. Н. СЕРЕЖКИН, Л. М. КОВБА, В. К. ТРУНОВ

СТРОЕНИЕ ДВОЙНЫХ ОКИСЛОВ УРАНА И МОЛИБДЕНА

(Представлено академиком В. И. Спицыным 17 XI 1972)

Существование двойных окислов урана и молибдена обнаружено сравнительно недавно. Сейчас известно, что два из них — UMoO_5 (изучался изоструктурный UVO_5 (¹, ²)) и U_2MoO_8 (³) — относятся к структурным типам, производным от $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$. Согласно работам (², ⁴), представителем еще одного структурного типа двойных окислов урана и молибдена является $\beta\text{-UMo}_2\text{O}_8$. При исследовании системы $\beta\text{-UMo}_2\text{O}_8\text{—MoO}_2\text{—MoO}_3$ было обнаружено несколько новых двойных окислов: $\text{UMo}_{10}\text{O}_{32}$, $\alpha\text{-}$, $\beta\text{-}$ и $\gamma\text{-U}_3\text{Mo}_{20}\text{O}_{64}$. Рентгенографические данные для всех указанных кислородных соединений урана и молибдена приведены в табл. 1.

Так как у двойных окислов $\beta\text{-UMo}_2\text{O}_8$, $\text{UMo}_{10}\text{O}_{32}$, $\alpha\text{-}$, $\beta\text{-}$ и $\gamma\text{-U}_3\text{Mo}_{20}\text{O}_{64}$ можно выделить субъединицу с параметрами $a \approx 4,1$; $b \approx 7,2$; $c \approx 9,9$ Å, было высказано предположение о структурном родстве этих соединений. В связи с этим рентгеноструктурное исследование указанных двойных окислов урана и молибдена представляло определенный интерес.

Съемка монокристаллов $\text{UMo}_{10}\text{O}_{32}$, $\alpha\text{-}$, $\beta\text{-}$ и $\gamma\text{-U}_3\text{Mo}_{20}\text{O}_{64}$ приводилась в камере КФОР (излучение MoK_α). Интенсивности 448, 640, 345 и 286 независимых отражений (соответственно для $\text{UMo}_{10}\text{O}_{32}$, $\alpha\text{-}$, $\beta\text{-}$ и $\gamma\text{-U}_3\text{Mo}_{20}\text{O}_{64}$) были оценены по маркам почернения. Анализ трехмерных распределений межатомных функций подтвердил совпадение мотивов расположения атомов металлов в этих соединениях и $\beta\text{-UMo}_2\text{O}_8$ и позволил сделать некоторые выводы о возможных вариантах чередования атомов урана и молибдена по позициям, которые в структуре $\beta\text{-UMo}_2\text{O}_8$ заняты только атомами

Таблица 1

Известные двойные окислы урана и молибдена

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	z	Простр. группа	Источник
U_2MoO_8	6,734	23,24	4,115	4	$P2_12_12$	(³)
UMoO_5	4,115	12,761	7,338	4	$Pbcm$	(^{1,2})
$\beta\text{-UMo}_2\text{O}_8$	4,115	7,327	20,08	4	$Pncb$	(^{2,4})
$\alpha\text{-U}_3\text{Mo}_{20}\text{O}_{64}$	8,246	28,76	19,78	4	$Cccm$	—
$\beta\text{-U}_3\text{Mo}_{20}\text{O}_{64}$	4,119	14,38	19,76	1	$Pccm$	—
$\gamma\text{-U}_{1,5}\text{Mo}_{17,5}\text{O}_{32}$	4,134	14,33	9,873	1	$Pbmm$	—
$\text{UMo}_{10}\text{O}_{32}$	16,18	14,48	19,74	8	$Ccsm$	—

урана. Рассматривая образование двойных окислов $\text{UMo}_{10}\text{O}_{32}$ и $\text{U}_3\text{Mo}_{20}\text{O}_{64}$ как результат замещения части атомов урана в структуре $\beta\text{-UMo}_2\text{O}_8$ на атомы молибдена, нужно заметить, что имеющиеся данные свидетельствуют о существовании вакансий в катионной подрешетке. Так, указанные выше соединения имеют состав $\text{Me}_{11}\text{O}_{32}$ и $\text{Me}_{23}\text{O}_{64}$, тогда как при отсутствии вакансий он выражался бы соответственно формулами $\text{Me}_{12}\text{O}_{32}$ и $\text{Me}_{24}\text{O}_{64}$.

Для выяснения характера чередования атомов урана и молибдена проводилось уточнение заселенностей позиций тех правильных систем точек,

которые могли быть заняты атомами металла разного сорта. Одновременно проводилось сопоставление соотношений между высотами максимумов, присутствовавших в трехмерных распределениях электронной плотности и ожидавшихся, исходя из уточненных моделей чередования. Координаты атомов кислорода были определены из разностного трехмерного синтеза электронной плотности. При последующем уточнении координат всех атомов в структурах $\text{UMo}_{10}\text{O}_{32}$ α -, β - и γ - $\text{U}_3\text{Mo}_{20}\text{O}_{64}$, которое проводилось методом наименьших квадратов с учетом индивидуальных тепловых поправок в изотропном приближении, факторы недостоверности понизились соответственно до 0,136; 0,155; 0,126; 0,166.

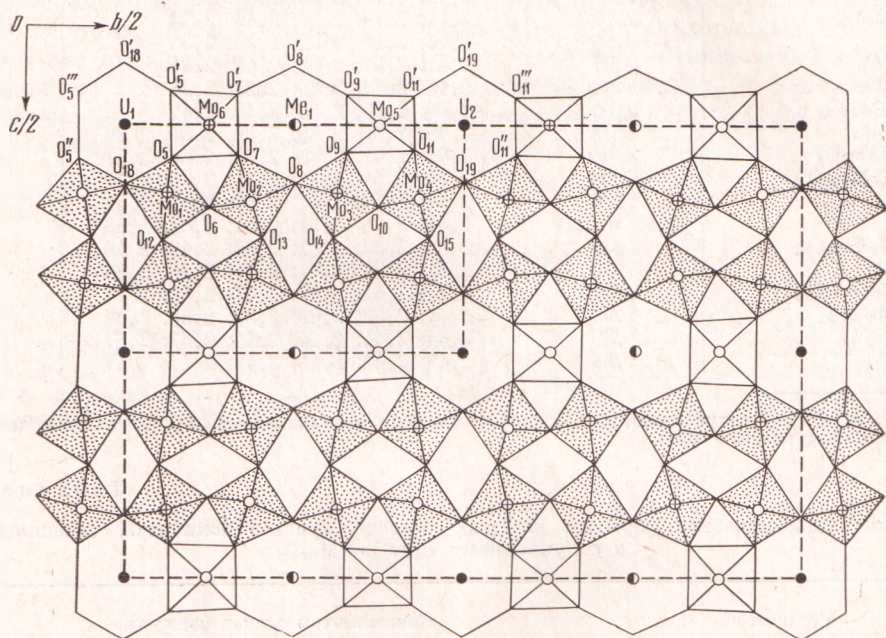


Рис. 1. Поясная проекция ($-1/4 \leq x \leq 1/4$; yz) структуры $\alpha = \text{U}_3\text{Mo}_{20}\text{O}_{64}$

Характерным элементом структуры изученных двойных оксидов являются бесконечные слои состава Mo_2O_7 , которые распространяются перпендикулярно периоду c . Слои образованы октаэдрами MoO_6 , соединенными между собой пятью общими вершинами. «Толщина» каждого слоя, как видно из рис. 1, на котором изображена поясная проекция ($-1/4 \leq x \leq 1/4$; yz) структуры $\alpha\text{-U}_3\text{Mo}_{20}\text{O}_{64}$, соответствует двум октаэдрам, имеющим общую вершину. Между слоями Mo_2O_7 во всех соединениях находятся атомы урана, молибдена и кислорода, которые соединяются в металл-кислородные цепочки, распространяющиеся параллельно периоду a (в слоях Mo_2O_7 также можно выделить бесконечные молибден-кислородные цепочки, параллельные периоду a). Кроме двух близлежащих атомов кислорода в цепочках в координационную сферу каждого атома урана и молибдена, которые находятся между слоями, входит соответственно шесть или четыре атома кислорода от соседних слоев Mo_2O_7 , в результате чего координационным многогранником атомов урана является гексагональная бипирамида, а атомов молибдена — октаэдр.

Бесконечные уран-кислородные и молибден-кислородные цепочки присутствуют не только во всех известных двойных оксидах урана и молибдена, но и в некоторых простых оксидах этих металлов. В связи с этим интересно отметить, что расстояние U—O в уран-кислородных цепочках, равное 2,06–2,08 Å, устойчиво сохраняется в структурах ряда кислородных соединений урана, в том числе и в изученных нами двойных оксидах,

Таблица 2

Межатомные расстояния (А) в полиэдрах атомов урана в некоторых кислородных соединениях *

Соединение	Расстояние U—O в цепочке	Расстояния U—O _{экр}	Источник
δ -UO ₃	2,07	2,07; 2,07; 2,07; 2,07	(5)
α -U ₃ O ₈	2,07	2,18; 2,18; 2,23; 2,23; 2,44	(6)
	2,07	2,12; 2,16; 2,20; 2,20; 2,71	
U ₂ MoO ₈	2,06	2,11; 2,18; 2,36; 2,46; 2,73	(3)
	2,08	2,13; 2,15; 2,32; 2,35; 2,58	
UVO ₅	2,07	2,31; 2,31; 2,35; 2,44; 2,44	(2)
UVO ₅	2,05 и 2,07	2,18; 2,18; 2,25; 2,25; 2,34	(1)
β -UMo ₂ O ₈	2,06	2,06; 2,06; 2,35; 2,49; 2,49	(2)
α -UO ₃	2,08	2,39; 2,39; 2,39; 2,39; 2,39; 2,39	(7)
β -UMo ₂ O ₈	2,06	2,01; 2,01; 2,30; 2,30; 2,65; 2,81	(4)
α -U ₃ Mo ₂₀ O ₆₄	2,06	2,31; 2,31; 2,31; 2,31; 2,71; 2,71	
	2,06	2,51; 2,51; 2,51; 2,51; 2,52; 2,52	
	1,92 и 2,20	2,43; 2,43; 2,51; 2,51; 2,68; 2,68	
β -U ₃ Mo ₂₀ O ₆₄	2,06	2,32; 2,32; 2,32; 2,32; 2,49; 2,49	—
	2,06	2,71; 2,71; 2,71; 2,71; 2,86; 2,86	
γ -U ₃ Mo ₂₀ O ₆₄	2,07	2,47; 2,47; 2,47; 2,47; 2,54; 2,54	—
UMo ₁₀ O ₃₂	1,93	2,39; 2,39; 2,39; 2,39; 2,68; 2,68	—
	1,89	2,44; 2,44; 2,44; 2,44; 2,57; 2,57	
	1,84	2,43; 2,43; 2,43; 2,43; 2,47; 2,47	

* Если в структуре имеются кристаллографически различные атомы урана, то представлены данные для каждого сорта.

Таблица 3

Кристаллохимические формулы двойных окислов урана и молибдена, относящихся к структурному типу β -U₃Mo₂₀O₆₄

Соединение	Кристаллохимическая формула
β -UMo ₂ O ₈	[UO] [Mo ₂ O ₇] *
α -U ₃ Mo ₂₀ O ₆₄	[U ₂ (U + □)Mo ₄ O ₈] [Mo ₂ O ₇] ₈
β -U ₃ Mo ₂₀ O ₆₄	[U ₂ (U + Mo)(Mo ₃ + □)O ₈] [Mo ₂ O ₇] ₈ или [U _{3/8} □ _{1/8} Mo _{11/2} O] [Mo ₂ O ₇]
γ -U ₃ Mo ₂₀ O ₆₄	[(U ₃ + □) _{1/2} Mo ₂ O ₄] [Mo ₂ O ₇] ₄
UMo ₁₀ O ₃₂	[U□(U + □)Mo ₄ O ₈] [Mo ₂ O ₇] ₈ или [U _{1/4} □ _{1/4} Mo _{11/2} O] [Mo ₂ O ₇]

* По данным работы (2).

хотя формальная степень окисления урана и количество лигандов в экваториальной плоскости, как видно из данных табл. 2, может изменяться в довольно широких пределах от 4 до 6. Отсутствие зависимости между величиной расстояния U—O в цепочке и валентным состоянием урана или количеством лигандов в экваториальной плоскости, по-видимому, указывает на существенное различие в электронном строении уранильных групп и уран-кислородных цепочек, несмотря на то что между ними наблюдается определенное кристаллохимическое сходство.

Сопоставление строения двойных окислов UMo₁₀O₃₂, α -, β - и γ -U₃Mo₂₀O₆₄ показывает, что структуры этих соединений очень близки и отличаются только характером размещения атомов урана и молибдена между слоями Mo₂O₇ (т. е. по позициям атомов урана в структуре β -UMo₂O₈). Наиболее наглядно структурное родство указанных двойных окислов выявляется при сравнении их кристаллохимических формул (табл. 3).

Уменьшение расстояний U—O_{акс} в некоторых изученных двойных окислах по сравнению с расстояниями U—O в бесконечных цепочках (табл. 2)

в соответствии с полученными данными обусловлено либо статистическим размещением атомов урана (α - $\text{U}_3\text{Mo}_{20}\text{O}_{64}$), либо отсутствием бесконечных цепочек $\text{U}-\text{O}$ ($\text{UMo}_{10}\text{O}_{32}$). Наличие в структуре $\text{UMo}_{10}\text{O}_{32}$ только фрагментов смешанных уран-молибден-кислородных цепочек, одновременно с которыми присутствуют бесконечные цепочки $\text{Mo}-\text{O}$, позволяет понять, почему период металл-кислородных цепочек, т.е. кратчайшее расстояние $\text{O}-\text{O}$ или $\text{Me}-\text{Me}$ в цепочке, в этом соединении (4,045 Å) заметно меньше периода бесконечных уран-кислородных цепочек (4,12–4,13 Å) и близок по величине к периоду молибден-кислородных цепочек в простых окислах молибдена (соответственно 4,052 и 4,019 Å для Mo_8O_{23} и Mo_9O_{26} (⁸)).

Бесконечные молибден-кислородные цепочки, присутствующие в изученных нами двойных окислах, в отличие от уран-кислородных цепочек, являются неравноплечными. Вследствие смещения атомов молибдена к одному из атомов кислорода расстояния $\text{Mo}-\text{O}$ в октаэдрах находятся в интервале от 1,62 до 2,62 Å, однако средние расстояния $\text{Mo}-\text{O}$ изменяются не так значительно и колеблются в пределах от 1,91 до 2,06 Å.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Chevalier, M. Gasperin, Bull. Soc. fr. Mineral. Crystallogr., 93, № 1, 18 (1970). ² Л. М. Ковба, Радиохимия, 13, № 6, 909 (1971). ³ В. Н. Сережкин, Л. М. Ковба, В. К. Трунов, Кристаллография, 18, № 3 (1973). ⁴ P. Paillere, C. R., C. 265, № 2, 85 (1967). ⁵ W. Wait, J. Inorg. and Nucl. Chem., 1, 309 (1955). ⁶ В. О. Loopstra, Acta crystallogr., 17, № 6, 651 (1964). ⁷ W. H. Zachariasen, Acta crystallogr., 1, 265 (1948). ⁸ A. Magneli, Acta chem. scand., 2, 501 (1948).