

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. А. Линде, Ю. Е. Горбунова, А. В. Лавров,
В. Г. Кузнецов, Синтез и строение кристаллов
 $\text{CsUO}_2(\text{PO}_3)_3$,
Докл. АН СССР, 1978, том 241, номер 5, 1083–
1085

<https://www.mathnet.ru/dan41920>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.86

25 мая 2025 г., 07:20:46



С. А. ЛИНДЕ, Ю. Е. ГОРБУНОВА, А. В. ЛАВРОВ, В. Г. КУЗНЕЦОВ

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ CsUO₂(PO₃)₃

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 13 IV 1978)

Ранее при исследовании взаимодействия в системе UO₃-P₂O₅-(H₂O) (расплав полифосфорных кислот) выделен кислый полифосфат уранила UO₂H(PO₃)₃ (1), а в аналогичных условиях в присутствии ионов натрия — NaUO₂(PO₃)₃ (2). В результате расшифровки структур указанных соединений (1, 2) зафиксирована для U(VI) наиболее предпочтительная пентагонально-бипирамидальная координация с линейной и симметричной уранильной группировкой в UO₂H(PO₃)₃ и нелинейной и асимметричной в NaUO₂(PO₃)₃.

В структурах (1) и (2) выделяются уранил-фосфатные слои, связанные через мостики —P—O—P— в трехмерный каркас, в которых реализуется различное окружение U-семивершинников полифосфатными цепочками. Если в (1) каждый U-полиэдр связан с четырьмя цепочками, то в (2) — с тремя. Естественно, что при переходе от Na к Cs (более крупному катиону) возникающие стерические препятствия должны приводить к изменению характера сочленения фосфоркислородных радикалов. В свете этого выполнена расшифровка структуры кристаллов CsUO₂(PO₃)₃, синтезированных по методике, аналогичной для NaUO₂(PO₃)₃. При медленном нагревании во фторопластовом тигле смеси 8M H₃PO₄ (87%), 0,5 M UO₂(NO₃)₂·6H₂O и 2 M CsNO₃ при температуре 350° C сначала образуется вязкий гомогенный расплав (стекло), из которого через двое суток отжига выпадает мелкокристаллический осадок CsUO₂(PO₃)₃ с образованием расплава, насыщенного по CsUO₂(PO₃)₃. Для синтеза кристаллов, пригодных для рентгеновского исследования, в последний добавлялось небольшое количество UO₂(NO₃)₂·6H₂O для создания оптимальной степени пересыщения расплава по уранилу (контроль осуществляется экспериментально). Выдерживание слабо пересыщенного расплава при температуре 350° C в течение недели приводит к образованию хорошо ограненных кристаллов CsUO₂(PO₃)₃.

Объектом для рентгеновского исследования послужил монокристалл размером 0,41×0,20×0,10 мм³. Параметры моноклинной ячейки: a=6,988(2) Å, b=10,838(4) Å, c=13,309(3) Å, β=104,25(2)°, Z=4 формульным единицам CsUO₂(PO₃)₃, пространственная группа P2₁/n.

Таблица 1

Координаты атомов и анизотропные тепловые параметры

Атом	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
U	0,32861(4)	0,23098(3)	0,17284(2)	0,48(1)	0,36(1)	0,52(1)	0,02(1)	0,46(4)	-0,07(1)
Cs	0,77697(10)	0,48962(6)	0,11301(5)	2,33(3)	1,16(2)	2,12(2)	-0,05(2)	0,27(2)	-0,18(2)
P ₁	0,78997(33)	0,87120(20)	0,10878(15)	0,86(8)	0,64(8)	0,56(6)	-0,01(6)	-0,00(6)	-0,16(6)
P ₂	0,39668(36)	0,80086(20)	0,11309(16)	1,46(9)	0,50(8)	1,02(7)	-0,20(7)	1,03(7)	0,02(6)
P ₃	0,80560(32)	0,13970(21)	0,09568(16)	0,45(7)	0,67(8)	1,27(8)	-0,14(6)	0,39(6)	-0,45(6)
O ₁	0,33219(95)	0,38044(57)	0,11766(44)	1,6(3)	1,0(2)	1,2(2)	-0,4(2)	1,0(2)	0,2(2)
O ₂	0,31156(134)	0,81460(69)	0,20358(57)	4,9(4)	1,7(3)	2,8(3)	0,1(3)	4,0(3)	0,4(3)
O ₃	0,63979(99)	0,17708(70)	0,13861(53)	1,0(3)	2,3(3)	2,9(3)	0,8(2)	1,5(2)	0,1(3)
O ₄	0,32829(99)	0,08327(58)	0,22866(45)	1,8(3)	1,0(3)	1,3(2)	0,0(2)	1,2(2)	0,4(2)
O ₅	0,88286(85)	0,00449(54)	0,13645(47)	0,5(2)	0,5(2)	1,9(2)	-0,1(2)	-0,2(2)	-0,1(2)
O ₆	0,91490(135)	0,78386(69)	0,17979(55)	3,7(4)	1,3(3)	2,5(3)	-0,5(3)	-1,8(3)	1,1(2)
O ₇	0,97916(99)	0,22232(69)	0,11508(68)	0,6(2)	1,3(3)	6,0(4)	-0,1(2)	1,3(3)	-0,5(3)
O ₈	0,59176(119)	0,88459(79)	0,14245(68)	2,2(3)	3,0(4)	5,6(5)	-1,3(3)	2,8(3)	-3,0(4)
O ₉	0,26397(142)	0,88445(67)	0,02462(52)	5,5(5)	1,1(3)	1,4(3)	1,0(3)	0,1(3)	-0,3(2)
O ₁₀	0,24986(117)	0,15136(66)	0,00242(44)	3,5(4)	1,4(3)	0,8(2)	-0,4(3)	0,5(2)	-0,6(2)
O ₁₁	0,43818(108)	0,67908(61)	0,07485(48)	2,5(3)	0,6(3)	1,9(3)	-0,2(2)	0,9(2)	-0,0(2)

Экспериментальный материал включал 2549 независимых отражений с $I = 1,96 G$ (Syntex P2₁, $(\theta : 2\theta)$ -сканирование, $\theta_{\max} = 30^\circ$). Поглощение учтено по экспериментальным кривым пропускания (метод азимутального сканирования), введена поправка на аномальную дисперсию U и Cs. Анализом функции Патерсона локализованы атомы U, а из последовательных синтезов $\rho(xyz)$ — атомы Cs, P и O. Уточнение м.н.к. позиционных и анизотропных тепловых параметров приводит к фактору расхождения $R_1 = 0,036$ и $R_2 = 0,036$ (при учете «ненаблюдаемых» отражений $R_1 = 0,042$ и $R_2 = 0,036$). Координаты атомов и анизотропные тепловые параметры приведены в табл. 1.

Исследование структуры $CsUO_2(PO_3)_3$ констатировало различие в строении фосфатного аниона по сравнению с Na-производным. В отличие от $NaUO_2(PO_3)_3$ в изученной структуре реализуются гексаметафосфатные циклы $(P_6O_{18})^{6-}$ (с собственной симметрией $\bar{1}$), которые наряду с ионами UO_2^{2+} и Cs^+ составляют основу структуры.

В структуре можно выделить уранил-фосфатные слои, аналогичные таковым в $UO_2H(PO_3)_3$, связанные в трехмерный каркас через мостики

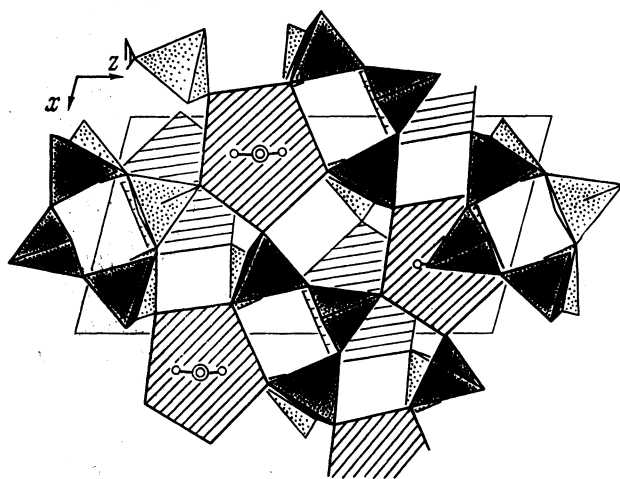


Рис. 1. Проекция структуры на плоскость (010) (атомы Cs на рисунке не показаны)

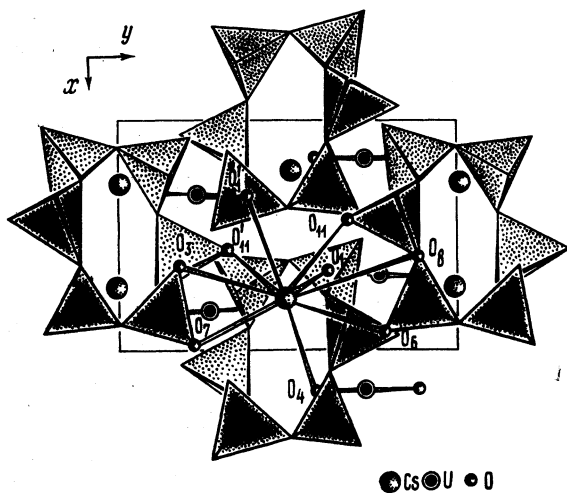


Рис. 2. Проекция структуры на плоскость (001)

—P—O—P— (рис. 1). В слое каждый U-полиэдр (пентагональная бипирамида) связан с четырьмя гексаметафосфатными циклами, которые имеют по одному монодентатно-концевому и по два бидентатно-мостиковых P-тетраэдра (в слое). Два концевых атома O монодентатных тетраэдров в каждом цикле ($O_{11} \times 2$) не входят в координацию U, а контактируют с атомами Cs.

Каждый атом U координирован в экваториальной плоскости с 5 атомами O (один монодентатного и по одному от четырех бидентатных). Длины связей и валентные углы в U-полиэдре приведены в табл. 2. Из пяти U—O-связей при четырех практически равных (среднее значение U—O = 2,379 Å) одна укорочена — 2,298 Å (с атомом O_2 от монодентатного тетраэдра). Экваториальная плоскость пентагональной бипирамиды сильно гофрирована, фиксируется смещение атома U из ее «средней» плоскости в сторону «нижне-

Длины связей (Å) и валентные углы

U-полиэдр

U—O ₁ 1,781(6)	U—O ₇ 2,375(7)	O ₁ —O ₂ 2,891(10)	O ₄ —O ₂ 2,913(10)	O ₂ —O ₆ 2,732(13)
O ₂ 2,298(8)	O ₁₀ 2,362(6)	O ₃ 3,043(10)	O ₃ 2,914(10)	O ₇ 2,688(11)
O ₃ 2,401(7)		O ₆ 3,024(10)	O ₆ 2,889(10)	O ₈ —O ₆ 2,789(10)
O ₄ 1,765(6)		O ₇ 2,997(10)	O ₇ 2,948(10)	O ₁₀ 2,894(10)
O ₆ 2,378(8)		O ₁₀ 2,901(9)	O ₁₀ 3,016(8)	O ₇ —O ₁₀ 2,793(11)
O ₁ —U—O ₂ 89,3(3)	O ₁ —U—O ₁₀ 87,7(3)	O ₄ —U—O ₇ 89,6(3)	O ₃ —U—O ₆ 71,4(3)	
O ₁ —U—O ₃ 92,2(3)	O ₄ —U—O ₂ 90,7(3)	O ₄ —U—O ₁₀ 92,8(3)	O ₃ —U—O ₁₀ 74,8(2)	
O ₁ —U—O ₆ 92,2(3)	O ₄ —U—O ₃ 87,4(3)	O ₂ —U—O ₆ 71,5(3)	O ₇ —U—O ₁₀ 72,3(3)	
O ₁ —U—O ₇ 91,2(3)	O ₄ —U—O ₆ 87,1(3)	O ₂ —U—O ₇ 70,2(3)	O ₁ —U—O ₄ 179,2(3)	

Цикл (P₃O₁₁)⁶⁻

P ₁ —O ₅ 1,589(6)	P ₂ —O ₂ 1,476(9)	O ₅ —O ₆ 2,459(9)	O ₂ —O ₈ 2,420(13)	O ₅ —O ₅ 2,532(9)
O ₆ 1,466(8)	O ₈ 1,604(9)	O ₈ 2,432(11)	O ₉ 2,443(10)	O ₇ 2,516(10)
O ₈ 1,564(9)	P ₂ —O ₉ 1,590(8)	O ₁₀ 2,506(9)	O ₁₁ 2,573(10)	O ₉ 2,517(10)
O ₁₀ 1,458(6)	O ₁₁ 1,469(7)	O ₆ —O ₈ 2,448(12)	O ₈ —O ₉ 2,437(12)	O ₅ —O ₇ 2,490(10)
	P ₃ —O ₃ 1,469(7)	O ₁₀ 2,515(9)	O ₁₁ 2,539(11)	O ₉ 2,452(9)
	O ₅ 1,609(6)	O ₈ —O ₁₀ 2,481(11)	O ₉ —O ₁₁ 2,546(10)	O ₇ —O ₉ 2,475(11)
	O ₇ 1,478(8)			
	O ₉ 1,576(7)			
O ₅ —P ₁ —O ₆ 107,1(4)	O ₅ —P ₁ —O ₁₀ 110,3(5)	O ₈ —P ₂ —O ₁₁ 111,4(4)	O ₅ —P ₃ —O ₇ 107,5(5)	
O ₅ —P ₁ —O ₈ 100,9(4)	O ₂ —P ₂ —O ₈ 103,5(5)	O ₉ —P ₂ —O ₁₁ 112,6(4)	O ₅ —P ₃ —O ₉ 100,7(4)	
O ₅ —P ₁ —O ₁₀ 110,6(4)	O ₂ —P ₂ —O ₉ 105,5(5)	O ₃ —P ₃ —O ₅ 110,6(4)	O ₇ —P ₃ —O ₉ 108,2(5)	
O ₆ —P ₁ —O ₈ 107,7(5)	O ₂ —P ₂ —O ₁₁ 121,8(4)	O ₃ —P ₃ —O ₇ 117,2(4)	P ₁ —O ₅ —P ₃ 131,7(4)	
O ₆ —P ₁ —O ₁₀ 118,6(5)	O ₅ —P ₂ —O ₉ 99,4(4)	O ₃ —P ₃ —O ₉ 111,4(4)	P ₁ —O ₅ —P ₂ 129,6(6)	
			P ₂ —O ₉ —P ₃ 129,4(5)	

Таблица 3

Межатомные расстояния в Cs-полиэдре, Å

Cs—O ₁ 3,356(7)	Cs—O ₄ 3,183(7)	Cs—O ₈ 3,370(9)
O ₁ ' 3,274(6)	O ₆ 3,343(8)	O ₁₁ 3,052(7)
O ₃ 3,601(8)	O ₇ 3,259(8)	O ₁₁ ' 3,188(6)

го» уранильного кислорода на 0,4 Å. Уранильная группировка имеет практически симметричное и линейное строение: U—O=1,781(6) и 1,765(6) Å, угол O—U—O=179,21(29).

В P-тетраэдрах наблюдается обычный характер P—O-связей: P—O_{конц} = 1,458(6)–1,478(8), P—O_{мост} = 1,564(9)–1,609(6) Å (табл. 2).

Атом Cs координирован с 9 атомами кислорода (O₁, O₁' и O₄ — от трех разных уранильных групп, O₃, O₇ и O₁₁ — от исходного цикла, O₆, O₈ и O₁₁' — от трансляционно-идентичного) в форме нерегулярного полиэдра (рис. 2). Межатомные расстояния в Cs-полиэдре приведены в табл. 3. Кратчайшее расстояние между атомами U составляет 5,9920(5) Å.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 III 1978.

ЛИТЕРАТУРА

¹ С. А. Линде, Ю. Е. Горбунова и др., ДАН, т. 230, 1376 (1976). ² С. А. Линде, Ю. Е. Горбунова и др., ДАН, т. 235, 394 (1977).