

041

ИОРНУ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ЛИНДЕ СЕРГЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТОВ НЕКОТОРЫХ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV-VI ГРУПП
(02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1979

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
В.Г. Кузнецов,
кандидат химических наук Ю.Е. Горбунова

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Л.А. Асланов,
доктор химических наук Б.Ф. Джуринский

Ведущее предприятие – Институт неорганической химии СО АН СССР

Защита диссертации состоится 13 июня 1979 г. в 10⁰⁰
час. на заседании Специализированного Совета К 002.37.01 в Ин-
ституте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН
СССР по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР.

Автореферат разослан 11 мая 1979 г.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук И.Ф. Аленчикова И.Ф. Аленчикова

Актуальность работы. Интенсивное развитие исследований фосфатов связано с поисками новых материалов на их основе — оптических стекол, ионообменников, люминофоров и т.д. В этой связи изучение атомного строения подобных соединений представляется актуальным, поскольку структурные данные являются объективной основой для интерпретации и прогнозирования химических и физических свойств соединений.

Применение метода рентгеноструктурного анализа в отличие от других (например, хроматография, ИК-спектроскопия) дает не только надежную информацию о строении соединений и характере связей в структуре, но и позволяет в отдельных случаях уточнить химическую формулу.

Фосфаты переходных металлов IV-VI групп являются малоизученным классом соединений, а сведения об их строении весьма ограничены.

Цель работы. Целью настоящей работы являлось рентгеноструктурное исследование фосфатов некоторых переходных металлов и рассмотрение особенностей их строения с тем, чтобы проанализировать роль переходного металла в формировании кристаллических построек фосфатов.

Научная новизна. Данная работа включает результаты дифрактометрического исследования 12 впервые синтезированных, либо ранее структурно не изученных фосфатов переходных металлов IV, V и VI групп и является частью систематического структурно-химического исследования, проводимого в ИОНХ АН СССР.

Кристаллы для структурного анализа синтезированы в лаборатории академика И.В. Тананаева ст. научн. сотр. А.В. Лавровым. Исследование структуры $(VO)_2P_2O_7$, синтезированного доктором Г. Ладвигом, выполнено по плану совместных работ ИОНХ АН СССР и ЦИНХ АН ГДР в рамках многостороннего сотрудничества Академий наук социалистических стран.

Практическая ценность. Полученные результаты представляют несомненный интерес для углубления фундаментальных знаний о строении фосфатных соединений, а также в значительной мере восполняют пробел в кристаллохимии фосфатов.

Установление строения продуктов взаимодействия окислов или солей летучих кислот металлов с фосфатными расплавами имеет



важное практическое значение для выяснения механизма соответствующих реакций, лежащих в основе большинства методов синтеза фосфатов.

Апробация работы. Результаты доложены на IV Всесоюзной конференции по физико-химическому исследованию фосфатов (Минск, 1976), I Всесоюзном совещании по неорганической кристаллохимии (Москва, Звенигород, 1977), Республиканской конференции по химии и технологии редких, цветных металлов и солей (Фрунзе, 1977); некоторые результаты работы экспонировались на международной выставке "Химия-77" (Москва, 1977).

По теме диссертации опубликовано 7 статей.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав и выводов. Работа содержит 61 страниц основного текста, 50 таблиц, 39 рисунков, выводы из 7 пунктов и список литературы из 98 работ советских и зарубежных авторов.

Глава I. Литературный обзор. В главе рассмотрены и систематизированы результаты исследований кристаллических структур фосфатов переходных элементов IV, V и VI групп, сведения о которых содержатся в литературе вплоть до середины 1978 года.

Глава II. Рентгеноструктурное исследование фосфатов Zr, V, Nb и U . I. Экспериментально-методическая часть. В таблице I приведены кристаллографические данные и характеристики эксперимента для 12 исследованных соединений.

Трехмерный набор интенсивностей для всех исследованных соединений получен на автоматических дифрактометрах (*Hilger-Watts, Syntex P2₁*). Интенсивности отражений измерялись методом ω - или $\psi/2\psi$ -сканирования на монохроматизированном молибденовом излучении.

Структуры соединений (2), (4), (6) - (12) расшифрованы методом тяжелого атома, для структур соединений (1) и (3) с большим количеством независимых атомов (таблица I) и ярко выраженной псевдосимметрией применен метод "ромбов" (Кузьмин Э.А., Головачев В.П., Белов Н.В., Докл. АН СССР, 1970, т.190, с. 92), а структура соединения (5) решена в комбинации прямого метода с анализом функции Патерсона. Структуры уточнены методом наименьших квадратов в изотропном (И) или анизотропном (А) приближении. Поглощение учтено по экспериментальным кривым пропускания.

Для соединений (2), (7)-(12) введена поправка на аномальную дисперсию атомов урана, а для соединения (10) - атомов Cs .

Для соединения (4) локализация атомов водорода проведена из разностных Фурье-синтезов, а для соединений (7) и (11) - по кристаллохимическим соображениям.

2. Кристаллическая структура $Zr(PO_3)_4 \cdot \bar{1}$. Основной особенностью структуры $Zr(PO_3)_4 \cdot \bar{1}$ является необычное взаимное расположение полифосфатных цепочек в виде "двойной" спирали (рис. 1).

Цепочки сшиваются катионами Zr^{4+} в трехмерный каркас, причем все концевые атомы O в полифосфатных цепочках входят в координацию металла.

Каждый атом Zr координирован с 8 атомами O от четырех полифосфатных цепочек ($4+2+1+1$) в виде искаженной архимедовой антипризмы. Несмотря на значительный разброс расстояний $Zr-O$, $2,01(2) - 2,41(2) \text{ \AA}$, средние значения длин связей $Zr-O$ $2,19 \text{ \AA}$ совпадают в 4 независимых полиэдрах (в пределах погрешности).

Элементом повторяемости в трех независимых типах полифосфатных цепочек являются 8 P -тетраэдров. В одной цепочке все тетраэдры независимые, в двух других - связаны попарно плоскостью "n". Наблюдается значительный разброс длин связей $P-O$ конц. $1,39(3) - 1,56(3) \text{ \AA}$ и $P-O$ мост. $1,50(3) - 1,66(3) \text{ \AA}$, что связано, по-видимому, с неучетом поглощения и ярковыраженной псевдопериодичностью $a' = a/2$ и $b' = b/2$.

3. Кристаллическая структура $U(PO_3)_4 \cdot \bar{1}$. Согласно рентгенографическим данным $U(PO_3)_4 \cdot \bar{1}$ обладает сходным строением с $Zr(PO_3)_4 \cdot \bar{1}$. Однако, приведенные в литературе (Masser, Grenier, *J. Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 1972, v.95, p.136) данные о параметрах решетки, имеющие противоречивый характер, предопределили интерес к исследованию этой структуры.

Поскольку зафиксировать рефлексы, отвечающие ячейке, близкой к таковой для $Zr(PO_3)_4 \cdot \bar{1}$ не удалось, то расшифровка структуры и определение мотива проведены в рамках "сокращенной" ячейки и пр. гр. $Pbcn$ (таблица I).

Для части атомов O на заключительных разностных синтезах Фурье наблюдались раздвоенные максимумы. Указанное противоречие снимается удвоением периодов a и b ромбической

Таблица I. Кристаллографические параметры и харак

№	соединение	Пр. гр.	Параметры решетки		
			a, Å	b, Å	c, Å
I.	$Zr(PO_3)_4 \cdot \bar{I}$	Cc	13,495(I)	28,799(2)	8,658(I)
2.	$U(PO_3)_4 \cdot \bar{I}$	$Pbcn$	6,907(I)	14,947(2)	8,986(I)
3.	$Zr(PO_3)_4 \cdot \bar{II}$	$Pca2_1$	20,504(4)	9,758(2)	8,490(I)
4.	$VO(H_2PO_4)_2$	$P4/ncc$	8,953(2)	8,953(2)	7,965(2)
5.	$(VO)_2 P_2 O_7$	$Pca2_1$	7,725(3)	16,576(4)	9,573(3)
6.	$KNbOP_2 O_7$	$P2_1/n$	5,171(I)	11,843(3)	11,727(3)
7.	$UO_2 H(PO_3)_3$	$P2_1/b$	9,811(I)	20,814(3)	8,6947(4)
8.	$(UO_2)_2 P_5 O_{17}$	Cc	8,653(I)	11,092(4)	17,453(4)
9.	$NaUO_2(PO_3)_3$	$P2_1/c$	7,070(2)	13,481(5)	9,660(3)
10.	$C_5 UO_2(PO_3)_3$	$P2_1/n$	6,989(2)	10,838(4)	13,309(3)
11.	$Na_{0.5-x}(UO_2)_3(H_x PO_4)(PO_4)_3$ $x \sim 0.5$	P1	6,675(2)	6,922(2)	10,732(2)
12.	$K_4 UO_2(PO_4)_2$	$P4_2/nmc$	6,895(3)	6,895(3)	11,865(5)

H - Hilger - Watts ; n - число независимых неводородных ато
 S - Syntex P2₁ ; N - число независимых ненулевых страже

ячейки (таблица I). Упорядоченное расположение всех атомов возможно в рамках такой "расширенной" ячейки и моноклинной группы симметрии Cc (C2/c).

Полифосфат урана $U(PO_3)_4 \cdot \bar{I}$ можно отнести к структурному типу $Zr(PO_3)_4 \cdot \bar{I}$. Основу структуры составляют полифосфатные цепочки, сшитые в "двойные" спирали и сшитые U -восьмивершинниками (искаженные архимедовы антипризмы) в трехмерный каркас.

В рамках группы $Pbcn$ U -полиэдр искажен незначительно по сравнению с Zr -полиэдрами в структуре $Zr(PO_3)_4 \cdot \bar{I}$: длины связи U-O 2,289(5)-2,421(II) Å незначительно отклоняются от

теристики эксперимента исследованных соединений.

Углы, град.	Z	Эксперимент						
		Прибор	Метод сканир. ν_{max}	n	N	плотность	МНК	R, %
β 90,04(2)	16	H	ω ; 32	68	4630	-	И	8,0
90	4	S	ν ; 30	12	1133	+	A	2,9
90	8	S	ν ; 25	34	2222	+	И-A	6,1
90	4	S	ν ; 37,5	5	676	+	A	2,4
90	8	S	ν ; 32,5	26	1546	+	И-A	8,1
β 90,98(2)	4	S	ν ; 30	12	924	+	A	4,2
γ 94,09(1)	8	H	ω ; 25	30	2370	-	И	8,3
β 106,12(2)	4	S	ν ; 30	29	1976	-	И-A	8,9
β 105,48(2)	4	S	ν ; 30	16	2266	+	A	4,3
β 104,25(2)	4	S	ν ; 30	16	3350	+	A	3,6
α 83,96(2)	1	S	ν ; 31,5	35	2931	+	A	2,0
β 82,29(2)								
γ 89,44(2)								
90	2	S	ν ; 32,5	6	417	+	A	6,3

мов; ν - $\nu/2\nu$ -сканирование.

ний; ω - ω -сканирование.

среднего значения $2,35_6 \text{ \AA}$.

В полифосфатной цепочке длины связей $P-O$, как обычно, дифференцированы на более длинные $P-O_{\text{мост.}}$ I,556(12)-I,604(5) \AA и более короткие $P-O_{\text{конц.}}$ I,429(11)-I,541(10) \AA .

4. Кристаллическая структура $Zn(PO_3)_4 \cdot II$. Рентгеноструктурное исследование $Zn(PO_3)_4 \cdot II$ показало, что и в этом случае реализуется трехмерный каркас из полифосфатных цепочек, сшитых Zn -антипризмами (рис. 2). Однако при сохранении звена повторяемости полифосфатной цепочки в 8 P -тетраэдров, полифосфатный анион имеет форму "обычной" спирали с осью вдоль $[001]$, а

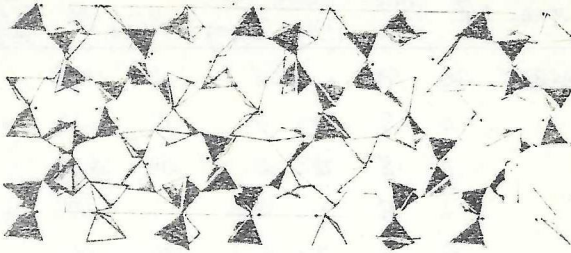


Рис. 1. Проекция структуры $Zr(PO_3)_4 - I$ на плоскость (001). ● - Zr.

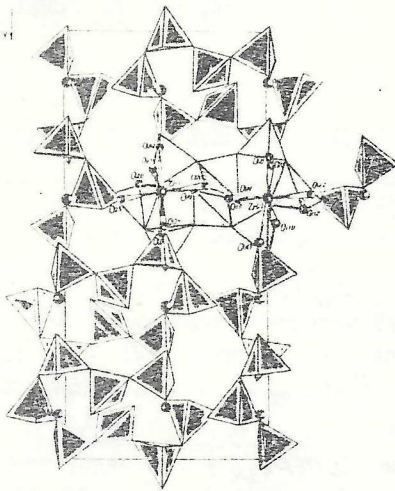


Рис. 2. Проекция структуры $Zr(PO_3)_4 - II$ на плоскость (001).

расположение цепочек определяется трансляционными операциями симметрии (плоскости скольжения "а" и "с").

Атомы Zr координированы с 8 атомами O от 4 полифосфатных цепочек (5+1+1+1). Средние значения длин связей в антипризмах $Zr(1)-O$ 2,19₆ Å и $Zr(2)-O$ 2,19₂ Å практически совпадают с наблюдаемыми в структуре $Zr(PO_3)_4 \cdot \bar{1}$, однако разброс расстояний составляет для $Zr(1)$ - полиэдра 2,107(15)-2,304(15) Å (три расстояния короче, а два - длинее среднего) и для $Zr(2)$ - полиэдра 2,074(15)-2,357(15) Å (два более коротких при одном существенно удлиненном).

Расстояния $P-O$ в полифосфатной цепочке дифференцированы на более длинные $P-O_{\text{мост.}}$ 1,549(16)-1,627(16) Å и более короткие $P-O_{\text{конц.}}$ 1,405(15)-1,515(15) Å.

5. Кристаллическая структура $VO(H_2PO_4)_2$. Фосфаты $V(IV)$ резко отличаются как в химическом, так и в кристаллохимическом аспектах от изотипных по составу соединений других четырехвалентных металлов вследствие образования оксогруппы VO^{2+} . Кристаллы $VO(H_2PO_4)_2$ построены из бесконечных цепочек искаженных V -октаэдров, связанных вершинами, которые вытянуты вдоль оси четвертого порядка и объединяются тетраэдрами $[H_2PO_4]$ в трехмерный каркас (рис. 3).

В структуре можно выделить гофрированные ванадил-фосфатные слои, перпендикулярные оси "с", связанные между собой относительно слабыми взаимодействиями $V-O$ 2,382(2) Å и системой нелинейных, довольно слабых водородных связей $O \dots O$ 2,820(2) Å, $O-H$ 0,89 Å, $H \dots O$ 1,99 Å, угол $O-H-O$ 155,2°.

Самая короткая связь $V-O$ 1,600(2) Å в V -октаэдрах отвечает группе VO^{2+} , в транс-положении к ней находится наиболее длинная связь $V-O$ 2,382(2) Å, а связи $V-O$ в экваториальной плоскости имеют промежуточные значения 1,978(1) Å x 4.

Длины связей $P-O$ в P -тетраэдрах дифференцированы на более короткие $P-O(V)$ 1,500(1) Å x 2 и более длинные $P-O(H)$ 1,570(1) Å x 2. Атомы O кислых фосфатных групп $P-OH$ играют одновременно роль доноров и акцепторов в H -связях ($O \dots O$ 2,820(2) Å x 2).

Отсутствие ионообменных свойств у $VO(H_2PO_4)_2$ по сравне-

нию с изотипным по составу соединением $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (Группа ZM , Clearfield A. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 3311), несмотря на присутствие в структуре пустых каналов вдоль 4-осей и слабых H -связей, можно объяснить, по-видимому, лишь стерическими затруднениями.

6. Кристаллическая структура $(VO)_2 P_2 O_7$. Цепочки искаженных V -октаэдров выделяются и в структуре $(VO)_2 P_2 O_7$, однако в этой структуре такие цепочки димеризованы через двойные кислородные мостики (общие ребра V -октаэдров). Трехмерный каркас выполняется за счет связи таких цепочек пирофосфатными группами через общие вершины (концевые атомы O групп $P_2 O_7^{4-}$), причем каждый P -тетраэдр связан с тремя удвоенными цепочками V -октаэдров (рис. 4).

В структуре $(VO)_2 P_2 O_7$ можно также выделить гофрированные ванадил-фосфатные слои, перпендикулярные оси "а", связанные мостиками $P-O-P$ и относительно слабым взаимодействием $V-O$ (2,17(2)-2,37(2) Å).

Особенностью структуры является значительно большее искажение V -октаэдров, чем в структуре $VO(H_2PO_4)_2$: $V-O$ 1,53(1)-1,73(2) Å, $V-O$ транс. 2,17(2)-2,37(2) Å, $V-O$ экв. 1,92(2)-2,09(2) Å. Наблюдается также заметное искажение нелинейных (угол $P-O-P$ 160(1)°, 145(1)°) пирофосфатных групп: длины связей $P-O$ конц. с атомами O , являющимися мостиками между двумя группами VO_2^{2+} , значительно длиннее (1,56(2)-1,57(2) Å) остальных $P-O$ конц. (1,48(2)-1,52(2) Å) и сравнимы по длине с $P-O$ мост. (1,56(2)-1,58(2) Å).

7. Кристаллическая структура $KNbOP_2 O_7$. Впервые для переходных металлов U группы проведено исследование структуры смешанного фосфата со щелочными металлами. Основу структуры $KNbOP_2 O_7$ составляют катионы NbO^{3+} и пирофосфатные анионы, объединенные в гофрированные ниобил-фосфатные слои, связанные катионами K^+ ($K-O$, 2,608(7)-3,194(8) Å) и слабым взаимодействием $Nb...O$ (2,247(6) Å) (рис. 5). В искаженных Nb -октаэдрах наиболее короткая связь $Nb-O$ 1,708(6) Å отвечает группе NbO^{3+} , в транс-положении лежит наиболее длинная связь $Nb...O$ 2,247(6) Å, отвечающая межслоевому взаимодействию, а связи $Nb-O$ экв. имеют промежуточное значение 2,008(7)-2,021(7) Å (ср. 2,014 Å)

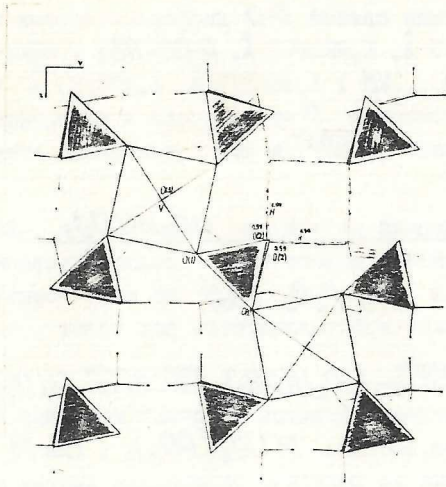


Рис. 3. Проекция структуры $VO(H_2PO_4)_2$ на плоскость (001).

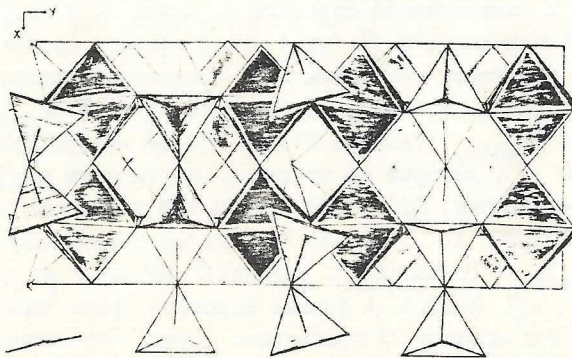
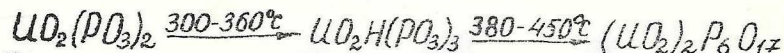


Рис. 4. Проекция структуры $(VO)_2P_2O_7$ на плоскость (001).

(все концевые атомы O входят в координацию NB , за исключением одного, дополняющего координацию K).

Нелинейный пирофосфатный анион (угол $P-O-P$ $131,7(5)^\circ$) заметно искажен. Длины связей $P-O$ дифференцированы на 3 группы: $P-O_{\text{мост.}}$ $1,599(7)$ Å, $1,623(7)$ Å, $P-O(-NB)$ $1,511(7)$ – $1,530(7)$ Å и $P-O_{\text{своб.}}$ ($P-O \dots NB$) $1,468(7)$ Å, $1,475(7)$ Å, что объясняется характером сочленения P -тетраэдров и различной силой взаимодействия катионов NB^{3+} и K^+ с концевыми атомами O пирофосфатной группы.

8. Кристаллическая структура $UO_2H(PO_3)_3$. Впервые изучено строение соединений нового типа – конденсированных фосфатов уранила. В системе $UO_3-P_2O_5-(H_2O)$ по мере повышения температуры последовательно кристаллизуется ряд новых соединений



При введении в систему нитратов щелочных металлов выделен ряд смешанных фосфатов состава $MUO_2(PO_3)_3$, где M – Na , K , Rb , Cs , которые по рентгенографическим данным неизоструктурны.

Структура $UO_2H(PO_3)_3$ построена из групп UO_2^{2+} и полифосфатных цепочек $(PO_3)_\infty$ с осью вдоль $[100]$. В структуре можно выделить гофрированные уранил-фосфатные слои, перпендикулярные $[100]$, связанные между собой полифосфатными цепочками (мостики $P-O-P$) (рис. 6). Группы UO_2^{2+} имеют практически линейное и симметричное строение (таблица 2) и координированы с 5 концевыми атомами O (от 4 полифосфатных цепочек) в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды. Длины связей $P-O$ в анионе дифференцированы на более короткие $P-O_{\text{конц.}}$ и более длинные $P-O_{\text{мост.}}$ (таблица 2). На три P -тетраэдра приходится один атом O , который не входит в координацию с UO_2^{2+} и является, по-видимому, OH -группой, на что указывают расстояния $P-O_{\text{своб.}}$ $1,575(25)$ Å, $1,525(25)$ Å, заметно превышающие значения для $P-O_{\text{конц.}}$ (таблица 2). Группы $P-OH$ имеют по одному контакту $O \dots O$ $2,63(3)$ Å (самые короткие среды контактов $O \dots O$) с атомами O уранильных групп, что можно объяснить образованием H -связей.

9. Кристаллическая структура $(UO_2)_2P_6O_{17}$. Структура

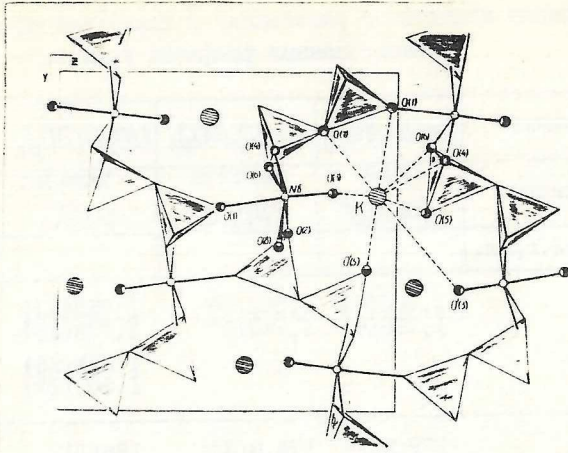


Рис. 5. Проекция структуры $KNbOP_2O_7$ на плоскость (100).

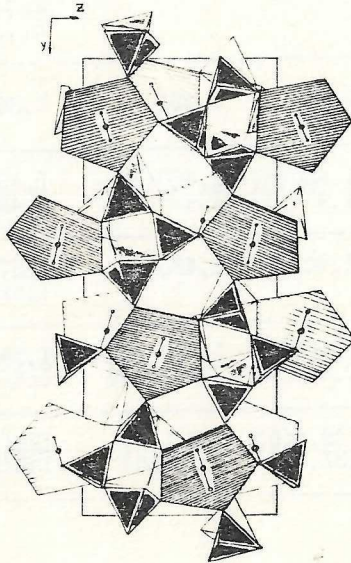


Рис. 6. Проекция структуры $UO_2H(PO_3)_2$ на плоскость (100).

Таблица 2

Основные межатомные расстояния и валентные углы в кон-денсированных фосфатах уранила

Соединение	$CsUO_2(PO_3)_3$	$NaUO_2(PO_3)_3$	$UO_2H(PO_3)_3$	$(UO_2)_2P_6O_{17}$
Тип аниона	цикл $(P_6O_{18})^{6-}$	цепочка $(PO_3)_{\infty}^-$	цепочка $(PO_3)_{\infty}^-$	трехмерный анион $(P_6O_{17})_{3\infty}^{4-}$
R, Å, угол, град.				
U-O	I,781(5) I,765(6)	I,800(9) I,747(9)	I,722(23) I,773(23)	I,71(6) I,77(6)
(UO_2^{2+})			I,826(23) I,803(23)	I,70(6) I,71(6)
O-U-O	I79,2(3)	I76,6(4)	I78(1) I79(1)	I76(3) I75(4)
U-O _{экв.}	2,298(8)- 2,401(7)	2,323(9)- 2,455(9)	2,328(23)- 2,408(23)	2,03(6)- 2,49(6)
			2,331(23)- 2,395(23)	2,27(6)- 2,51(6)
$(U-O_{экв.})_{ср.}$	2,362	2,380	2,36±2	2,33; 2,37
P-O _{конц.}	I,458(6)- I,478(8)	I,480(10)- I,498(10)	I,435(25)- I,499(25)	I,36(7)- I,72(7)
P-O _{своб.}	I,469(7)	I,483(9)	I,575(25) I,525(25)	-
P-O _{мост.}	I,564(9)- I,609(6)	I,583(10)- I,614(10)	I,549(25)- I,613(25)	I,38(7)- I,70(7)
УГЛЫ P-O-P	I29,4(5)- I31,7(4)	I29,1(6)- I36,8(6)	I29(2)- I42(2)	-

ультрафосфата уранила $(UO_2)_2P_6O_{17}$, стоящего последним в ряду конденсированных фосфатов уранила, определена с использованием двойникового сростка. Из 2656 измеренных отражений ($I > I, 96 \sigma'$) исключены рефлексы, для которых наблюдается наложение дифракционных максимумов от различных блоков, так что число отражений, использованных для расшифровки и уточнения структуры, составило 1963 (таблица I).

Основной особенностью структуры является образование в кристаллах $(UO_2)_2P_6O_{17}$ трехмерного бесконечного ультрафосфатного аниона, возникающего в результате сопряжения в трех измерениях гофрированных 24-членных циклов из I4 "мета" и IO "ультра" P -тетраэдров (рис. 7,8).

В структуре также можно выделить гофрированные уранилфосфатные слои, аналогичные обнаруженным в $UO_2H(PO_3)_3$. На период "с" приходится 4 таких слоя, связанных в трехмерный каркас мостиками $P-O-P$.

Катионы UO_2^{2+} координированы с 5 атомами O в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды так, что все концевые атомы O от ультрафосфатного аниона входят в координацию с UO_2^{2+} . Удаётся проследить обычный характер связей $U-O$ в U -полиэдрах, тогда как для связей $P-O$ наблюдается значительный разброс (таблица 2).

10. Кристаллическая структура $NaUO_2(PO_3)_3$. Структура $NaUO_2(PO_3)_3$ построена из групп UO_2^{2+} , катионов Na^+ и полифосфатных цепочек, с осью вдоль $[001]$. В структуре можно выделить гофрированные уранил-фосфатные слои (рис. 9), связанные полифосфатными цепочками (мостики $P-O-P$) в трехмерный каркас. Катионы Na^+ размещаются в межслоевых пустотах. Уранильная группа, имеющая нелинейное и несимметричное строение (таблица 2), координирована в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды с 5 атомами O от трех полифосфатных цепочек. Длины связей $P-O$ в анионе, как обычно, делятся на более длинные $P-O$ мост. и более короткие $P-O$ конц. (таблица 2). Все концевые атомы O входят в координацию с уранилом за исключением одного на каждые 3 P -тетраэдра, дополняющего координацию Na .

Катионы Na^+ связаны с 7 атомами O от трех полифосфатных цепочек и двух уранильных групп ($Na-O$ 2,272(11)-3,164(12) Å).

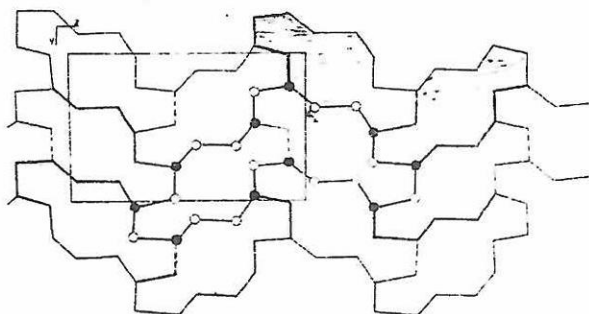


Рис. 7. Структура $(UO_2)_2P_6O_{17}$. Проекция анлона $(P_6O_{17})_3^{4-}$ на плоскость (100). ● - ρ "ультра"; ○ - ρ "мета".

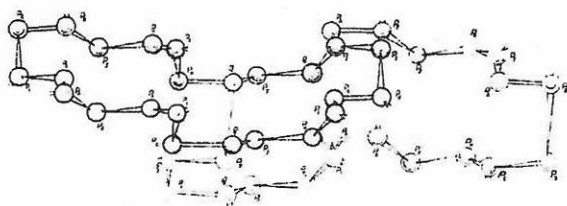


Рис. 8. Структура $(UO_2)_2P_6O_{17}$. Аксонометрическая проекция сопряжения двух циклов в направлении [100].

II. Кристаллическая структура $CsUO_2(PO_3)_3$. Переход от Na к более крупному Cs приводит к реализации в структуре $CsUO_2(PO_3)_3$ циклического аниона $(P_6O_{18})^{6-}$, который наряду с катионами UO_2^{2+} и Cs^+ составляет основу структуры (рис. 10).

В структуре выделяются также гофрированные уранил-фосфатные слои, аналогичные обнаруженным в $UO_2H(PO_3)_3$, которые связаны в трехмерный каркас мостиками $P-O-P$. Катионы Cs^+ заполняют межслоевые пустоты.

В отличие от структуры $NaUO_2(PO_3)_3$ уранильная группа имеет практически симметричное и линейное строение (таблица 2) и координирована с 5 атомами O (от четырех циклов $(P_6O_{18})^{6-}$) в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды (таблица 2).

В циклическом анионе $(P_6O_{18})^{6-}$ длины связей $P-O$ делятся на $P-O$ мост., которые, как обычно, больше, чем $P-O$ конц. (таблица 2). Все концевые атомы O связаны с UO_2^{2+} , за исключением одного на каждые 3 P -тетраэдра, дополняющего координацию Cs^+ . Катион Cs^+ связан с 9 атомами O от трех групп UO_2^{2+} и двух циклов $(P_6O_{18})^{6-}$ ($Cs-O$ 3,052(7)-3,601(8) Å).

12. Кристаллическая структура $Na_6 \times (UO_2)_3(H_xPO_4)(PO_4)_3, x \sim 0,5$. В отличие от системы $UO_3-P_2O_5-(H_2O)$ (расплав полифосфорных кислот), где уранильная группа термически не стабильна выше $450^\circ C$, высокая термическая стабильность уранила (выше $1000^\circ C$) наблюдается в расплавах щелочных гидрофосфатов. Строение кристаллов соединения, формула которого установлена в процессе расщипровки, имеет ряд необычных особенностей. Основной из них является различная координация атомов урана как в форме пентагональной, так и тетрагональной бипирамид.

Пентагональные U -бипирамиды совместно с P -тетраэдрами формируют уранил-фосфатные слои состава $[UO_2(PO_4)_2]_{2\infty}^{4-}$ (рис. II), объединенные тетрагональными U -бипирамидами в двухслойные уранил-фосфатные пакеты состава $\{UO_2[UO_2(PO_4)_2]_2\}_{2\infty}^{6-}$. Катионы Na^+ связывают пакеты в структуре и заполняют пустоты как в слоях, так и внутри двухслойных пакетов.

Пентакоординированные группы UO_2^{2+} имеют симметричное и нелинейное строение, тогда как тетракоординированная группа UO_2^{2+}

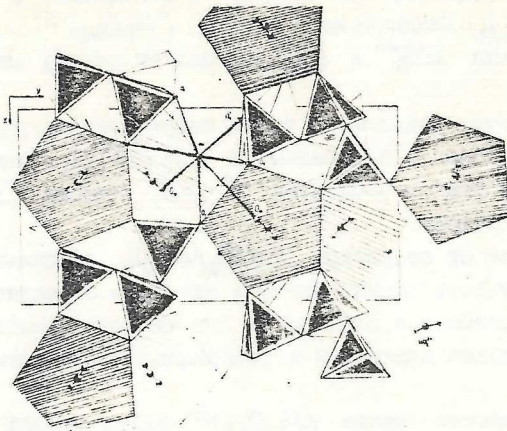


Рис. 9. Проекция структуры $\text{NaUO}_2(\text{PO}_3)_3$ на плоскость (001).

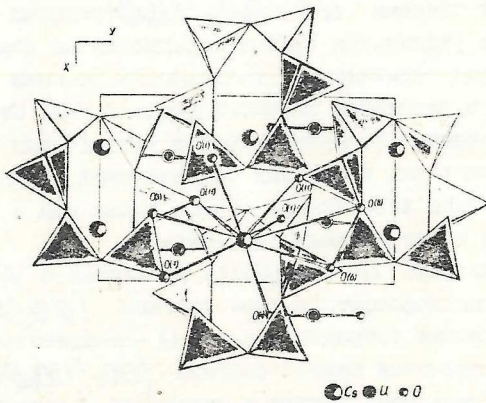


Рис. 10. Проекция структуры $\text{CsUO}_2(\text{PO}_3)_3$ на плоскость (001).

- асимметрична и нелинейна (таблица 3). Каждая группа UO_2^{2+} контактирует с четырьмя тетраэдрами PO_4^{3-} , которые можно разделить на две группы. В первой - P -тетраэдры являются мостиками между двумя U -семивершинниками и U -полиэдром, имеющим форму тетрагональной бипирамиды, а по одной вершине остается свободной. Во второй - по два атома O принадлежат одному U -семивершиннику, образуя общее ребро, а два других атома входят в U -полиэдр различной конфигурации. Тетраэдры PO_4^{3-} заметно искажены и расстояния $P-O$ колеблются в интервале $1,41(2)-1,61(2)$ Å (таблица 3).

Атомы Na (6 независимых) можно разделить попарно на три группы. Два ($Na(1)$ и $Na(2)$) заполняют пустоты в уранил-фосфатных слоях, два других ($Na(5)$ и $Na(6)$) занимают пустоты внутри двухслойных пакетов, а третья пара ($Na(3)$ и $Na(4)$) составляет начинку "сэндвича" из двухслойных пакетов, скрепляя их в структуре. Для $Na(1)$, $Na(2)$ и $Na(5)$ расстояния $Na-O$ изменяются в более узком интервале по сравнению с тремя другими (таблица 3). Необходимо отметить, что наблюдаемый дефицит катионов Na^+ (позиция $Na(5)$ заполнена лишь ~наполовину) можно компенсировать образованием групп $P-OH$. По кристаллохимическим соображениям атом H можно разместить около "свободного" атома O , образующего связь $P-O$ длиной $1,61(2)$ Å.

13. Кристаллическая структура $K_4UO_2(PO_4)_2$. Замена Na на K приводит к различному составу и строению соединений, кристаллизующихся при одинаковой температуре ($\sim 960^\circ C$).

В структуре $K_4UO_2(PO_4)_2$ уранильная группа, имеющая симметричное и линейное строение ($U-O$ $1,800(15)$ Å x $2,0-U-O$ 180°), координирована с 4 атомами O от четырех тетраэдров (в экваториальной плоскости тетрагональной бипирамиды), в результате образуются уранил-фосфатные слои $[UO_2(PO_4)_2]_{2\infty}^{4-}$, скрепленные катионами K^+ , расположенными в межслоевых пустотах (рис. 12).

Тетраэдры PO_4^{3-} сильно искажены: длины связей $P-O$ дифференцированы на более короткие $P-O(-U)$ $1,497(14)$ Å x 2 и более длинные $P-O$ своб. $1,599(9)$ Å x 2, дополняющие координацию калия.

Катионы K^+ связаны с тремя атомами O от одного и с че-

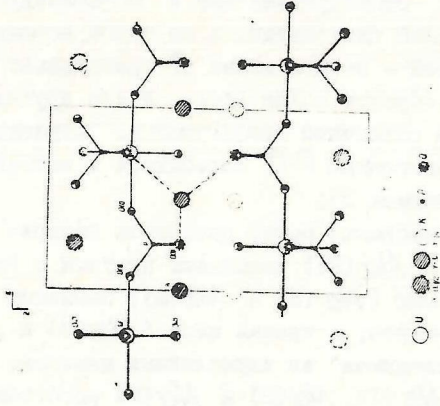


Рис. 12. Проекция структуры $K_4UO_2(PO_4)_2$ на плоскость (010).

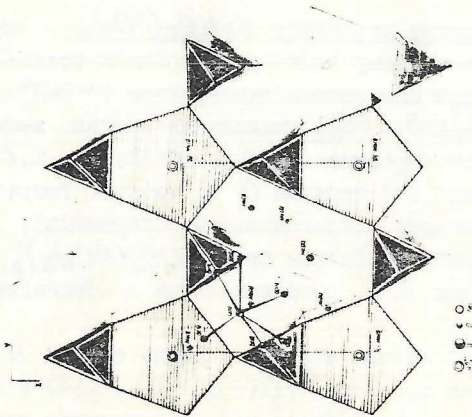


Рис. 11. Проекция структуры $Na_{6-x}(UO_2)_3(H_xPO_3)(PO_4)_3$, $x \sim 0.5$ на плоскость (001).

Таблица 3
Основные межатомные расстояния и валентные углы в
структуре $Na_{6-x}(UO_2)_3(H_xPO_4)(PO_4)_3$, $x \sim 0,5$

U-полиэдрон				P-тетраэдрн		Na-полиэдрон	
U-O, Å (UO_2^{2+})	O-U-O град.	$\frac{U-O_{экв}}{U-O_{ап}} \cdot 100$ %	U-O _{экв} , Å	P-O Å	$\frac{P-O_{Na}}{P-O_{сред}} \cdot 100$ %	Na-O, Å	$\frac{Na-O_{Na}}{Na-O_{сред}} \cdot 100$ %
U (1)				P (1)		Na (1)	
1,74(2) 1,78	177,5(8)	4	2,28 2,15(2)- 2,36	1,51(2)- 1,57(2)	1,54	7 2,48	2,31(2)- 2,60(3)
U (2)				P (2)		Na (2)	
1,86(2) 1,85	174,3(9)	5	2,37 2,28(2)- 2,50(2)	1,41(2)- 1,56(2)	1,52	7 2,44	2,34(2)- 2,60(2)
U (3)				P (3)		Na (3)	
1,73(2) 1,76(2)	177,1(9)	5	2,38 2,25(2)- 2,58(2)	1,53(2)- 1,61(2)	1,56	8 2,73	2,19(2)- 3,18(3)
				P (4)		Na (4)	
				1,51(2)- 1,57(2)	1,54	9 2,71	2,29(3)- 3,12(3)
						Na (5)*	
						6	2,46 2,27(3)- 2,64(3)
						Na (6)	
						7	2,63 2,45(3)- 3,04(2)

* Кратность заполнения 0,55(1).

тырьмя - от соседнего слоя ($K-O$ 2,775(13)-2,905(16) Å). Каждый "свободный" атом O в P-тетраэдре связан с четырьмя атомами калия ($K-O$ 2,805(14) Å x 2; 2,905(16) Å x 2).

Глава III. Некоторые аспекты кристаллохимии фосфатов переходных металлов IV-VI групп. Полученные результаты позволяют не только частично заполнить имеющийся пробел в структурной информации о фосфатах переходных металлов IV-VI групп, но и более детально рассмотреть некоторые аспекты кристаллохимии этого класса соединений.

Так, показано, что наиболее предпочтительная в фосфатах октаэдрическая координация четырехвалентного металла при переходе от пирофосфата ZrP_2O_7 (Levi G. R., Peyronel G. Z. Kristallogr 1935, v. 92, p. 190) с соотношением $M:P = 1:2$ к полифосфатам $M(PO_3)_4$, $M - Zr$, с соотношением $M:P = 1:4$ изменяется на восьмерную (искаженная архимедова антипризма). Полиморфизм соединений $M(PO_3)_4$, $M - Zr, U$, как показало рентгеноструктурное исследование $Zr(PO_3)_4 - I, II$ и $U(PO_3)_4 - I$, объясняется, по-видимому, отсутствием явного энергетического преимущества в пользу одного из возможных вариантов взаимной ориентации M -полиэдров и P -тетраэдров, а также гибкостью связи $P-O-P$.

Замена Zr ($Zr-O_{cp}, 2,19 \text{ \AA}$) на более крупный U ($U-O_{cp}, 2,36 \text{ \AA}$) не вызывает заметных изменений в полифосфатных анионах: средние значения длин связей $P-O$ концы. составляют $1,49 \text{ \AA}$ для структур $Zr(PO_3)_4 - I$ и $U(PO_3)_4 - I$.

Специфической особенностью фосфатов переходных металлов U группы является образование оксогруппировок MO^{3+} и MO^{2+} . Требования координации оксогруппировок приводят к доминированию слоистых мотивов в фосфатах переходных металлов U группы. Однако сила взаимодействия между слоистыми фрагментами может существенно различаться, что и определяет в основном характер структуры, как показано на примере исследованных соединений $VO(H_2PO_4)_2$, $(VO)_2P_2O_7$ и $KNbO_2O_7$. Следует также отметить, что искаженная октаэдрическая координация металла обнаружена во всех исследованных фосфатах переходных металлов U группы вне зависимости от изменения отношения $M:P$.

Специфику кристаллохимии конденсированных фосфатов уранила, нового типа соединений, строение которых установлено впервые, определяют наличие групп UO_2^{2+} и тип фосфатного аниона. В исследованных соединениях $UO_2H(PO_3)_3$, $(UO_2)_2P_6O_{17}$, $NaUO_2(PO_3)_3$ и $CSUO_2(PO_3)_3$ установлена пентагонально-бипирамидальная координация $U(VI)$, как с линейной и симметричной, так и с нелинейной и асимметричной уранильной группой. В структурах $UO_2H(PO_3)_3$ и $NaUO_2(PO_3)_3$ реализуются полифосфатные цепочки, в структуре $CSUO_2(PO_3)_3$ - гексаметафосфатный цикл $(P_6O_{18})^{6-}$, а в структуре $(UO_2)_2P_6O_{17}$ - новый тип трехмерного ультрафосфатного аниона $(P_6O_{17})^{4-}$ из гофрированных, сопряженных в трех измерениях 24-членных фосфор-кислородных цик-

лов (I4 "мета" и IO "ультра" P-тетраэдров). Требования координации уранила оказывают заметное влияние на расположение P-тетраэдров при кристаллизации: во всех конденсированных фосфатах уранила можно выделить слоистые фрагменты, связанные в трехмерный каркас мостиками P-O-P. В смешанных ортофосфатах уранила со щелочными металлами слоистые фрагменты могут объединяться группами UO_2^{2+} в двухслойные пакеты ($Na_{6-x}(UO_2)_3(H_xPO_4)(PO_4)_{13, x-0,5}$), либо, как правило, быть связанными только щелочными катионами (например, $K_4UO_2(PO_4)_2$).

Необходимо отметить, что наличие в фосфатном анионе свободных вершин, не связанных с переходным металлом, характерно для слоистых структур протонированных соединений, либо для смешанных фосфатов со щелочными металлами. По-видимому, присутствие таких атомов O в анионе понижает устойчивость фосфатных кристаллов. С другой стороны, стабилизация низких степеней окисления переходных металлов IV-VI групп наблюдается, как правило, для соединений, кристаллизующихся в структурных типах без свободных вершин в P-тетраэдрах.

Таким образом, на примере изученных фосфатов переходных металлов можно показать, что природа катиона, определяемая его электронным строением, наряду с температурой, оказывает существенное влияние на кристаллизацию соединений с той или иной степенью конденсации фосфатного аниона.

В присутствии определенного катиона можно варьировать степень конденсации аниона изменением температуры расплава, как это наглядно иллюстрирует пример системы $UO_3 - P_2O_5 - (H_2O)$.

ВЫВОДЫ

I. Впервые установлено строение полифосфатов четырехвалентных металлов $Zr(PO_3)_4$ -I, $Zr(PO_3)_4$ -II и $U(PO_3)_4$ -I. Рассмотрены возможные причины полиморфизма у соединений состава $M(PO_3)_4$, где M - Zr, Hf, Ce, U, Th. Обнаружена необычная взаимная ориентация полифосфатных цепочек в виде "двойной" спирали в структурах $Zr(PO_3)_4$ -I и $U(PO_3)_4$ -I.

2. Впервые установлено строение фосфатов $V(IV) - VO(H_2PO_4)_2$ и $(VO)_2P_2O_7$. Рассмотрены причины отсутствия ионообменных свойств у $VO(H_2PO_4)_2$.

3. Определена кристаллическая структура $KNbOP_2O_7$ - первого представителя для смешанных фосфатов переходных металлов V группы со щелочными металлами.

4. Впервые изучено строение соединений нового типа - конденсированных фосфатов уранила. Установлено, что в $UO_2H(PO_3)_3$ и $NaUO_2(PO_3)_3$ реализуется полифосфатная цепочка, в $CsUO_2(PO_3)_3$ цикл $(P_6O_{18})^{6-}$, а в $(UO_2)_2P_6O_{17}$ - новый тип трехмерного бесконечного ультрафосфатного аниона $(P_6O_{17})^{4-}$ из 24-членных гофрированных циклов (10 "ультра" и 14 "мета" P -тетраэдров).

5. Определена структура двух новых смешанных ортофосфатов уранила со щелочными металлами $Na_{6-x}(UO_2)_3(H_xPO_4)(PO_4)_3 \cdot 0,5xH_2O$ и $K_4UO_2(PO_4)_2$.

6. В структуре $Na_{6-x}(UO_2)_3(H_xPO_4)(PO_4)_3 \cdot 0,5xH_2O$ установлено одновременное присутствие уранильных групп, координированных как с пятью, так и с четырьмя атомами O в экваториальной плоскости соответствующей бипирамиды.

7. С кристаллохимических позиций рассмотрена роль переходного металла в кристаллических структурах фосфатов. На примере изученных соединений показано влияние природы переходного металла (наряду с температурой) на кристаллизацию соединений с различной степенью конденсации аниона.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Горбунова Ю.Е., Илюхин В.В., Кузнецов В.Г., Лавров А.В., Линде С.А. Кристаллическая структура полифосфата циркония $Zr(PO_3)_4$ - I, - Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 6, с. 1329-1331.

2. Горбунова Ю.Е., Илюхин В.В., Кузнецов В.Г., Лавров А.В., Линде С.А. Структура ромбической модификации полифосфата циркония $Zr(PO_3)_4$ - II, - Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 3, с. 628-631.

3. Линде С.А., Горбунова Ю.Е., Лавров А.В., Кузнецов В.Г. Синтез и структура кристаллов кислого полифосфата уранила $UO_2H(PO_3)_3$, - Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 6, с. 1376-1379.

4. Линде С.А., Горбунова Ю.Е., Лавров А.В., Кузнецов В.Г. Синтез и структура кристаллов $NaUO_2(PO_3)_3$, - Докл. АН СССР, т. 235, № 2, с. 394-397 (1977).

5. Линде С.А., Горбунова Ю.Е., Лавров А.В., Кузнецов В.Г. Синтез и строение кристаллов $CsUO_2(PO_3)_3$, - Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 5, с. 1083-1086.

6. Линде С.А., Горбунова Ю.Е., Лавров А.В., Кузнецов В.Г. Строение кристаллов кислого ортофосфата ванадила $VO(H_2PO_4)_2$, - Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 6, с. 1411-1414.

7. Горбунова Ю.Е., Линде С.А. Структура кристаллов пирофосфата ванадила $(VO)_2P_2O_7$, - Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 3

Т-08054, подл. в печ. 26/IV-79г.
Зак. № 364, тир. 150. ОРТИ МИТ