

Полная исследовательская публикация ____ *Тематический раздел: Физико-химические исследования.*
Регистрационный код публикации: 6-8-1-50 *Подраздел: Неорганическая химия.*
Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции “*Бутлеровские чтения*”. <http://butlerov.com/readings/>
УДК 541.11:546.791.6. Поступила в редакцию 10 сентября 2006 г.

Кристаллическая структура и термохимия молибдата уранила состава UO_2MoO_4

© Сулейманов Евгений Владимирович,^{*} Алексеев Евгений Витальевич,
Голубев Алексей Владимирович, Медина Елена Александровна
и Кузнецов Роман Геннадьевич

*Кафедра химии твердого тела. Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского. Пр-т Гагарина, 23. г. Нижний Новгород ГСП-20, 603950. Россия.
Тел.: (8312) 65-62-06. E-mail: suev@uic.nnov.ru*

^{*}Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: уран, молибден, молибдат уранила, синтез, кристаллическая структура, термохимия.

Аннотация

Методом рентгеноструктурного анализа проведено уточнение кристаллической структуры молибдата уранила состава UO_2MoO_4 . С использованием метода реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования этого соединения при температуре 298 К.

Введение

Молибдат уранила состава UO_2MoO_4 принадлежит к обширному классу неорганических кислородных соединений урана, многие из которых могут образовываться как в природе, так и в ходе различных технологических процессов при переработке уранового сырья, что обуславливает актуальность комплексного исследования данных веществ. Ранее молибдат уранила состава UO_2MoO_4 был изучен методами рентгенофазового [1] и рентгеноструктурного [2, 3] анализов. Кроме того, в работе [4] была описана кристаллическая структура минерала умохойта, который по элементному составу ($UO_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) близок к изучаемому нами соединению, причем до настоящего времени не найден способ получения этого минерала в лабораторных условиях.

Для подтверждения того, что полученный нами для исследования образец по своему строению аналогичен молибдату уранила, описанному в [2, 3], нами выполнен его рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ. Второй, и основной задачей исследования стало определение стандартной энтальпии образования полученного соединения с помощью метода реакционной калориметрии. В дополнение к этому с использованием приближенного метода Латимера В.М. [5] рассчитана абсолютная энтропия соединения, а также энтропия и функция Гиббса образования. Мы надеемся, что знание последней величины позволит в дальнейшем с использованием метода термодинамического моделирования найти способ получения минерала умохойта в лабораторных условиях, что представляет как научный, так и практический интерес.

Экспериментальная часть

Синтез соединения. Соединение UO_2MoO_4 синтезировали из оксида молибдена (VI) (MoO_3 , квалификация ХЧ) и оксида урана (VI) ($\gamma-UO_3$, квалификация ХЧ), взятых в молярном соотношении 1:1. Температура синтеза составляла 550 °С. Отжиг шихты проводили в платиновом тигле в течение 48 часов. Для получения монокристаллов полученное вещество нагревали до 1000 °С, и затем медленно охлаждадали до комнатной температуры. При этом в массе расплава образовывались желто-зеленые кристаллы молибдата уранила UO_2MoO_4 .

Рентгеноструктурное и рентгенофазовое исследование. Для проведения рентгеноструктурного эксперимента был отобран кристалл с размерами $0.15 \times 0.1 \times 0.03$ мм³. Эксперимент был выполнен на дифрактометре *SMART APEX (Bruker)*.

Элементный состав образца для термохимических исследований определяли электронно-зондовым методом с помощью электронного микроскопа SEM 515 фирмы *PHILIPS* с энергодисперсионным анализатором EDAX 9900 (точность составляла 2-5 ат.%). Фазовую индивидуальность образца контролировали рентгенометрически с помощью дифрактометра ДРОН-3.0 (излучение CuK_{α}). ИК спектроскопическое исследование (спектрометр *SPEKORD M80*) и термический анализ (дериватограф системы *PAULIK-PAULIK-ERDEY*) показали отсутствие в образце кристаллизационной и адсорбированной воды.

Термохимический эксперимент. Тепловые эффекты химических реакций измеряли с использованием адиабатического калориметра конструкции С.М. Скуратова при $T = 298$ К. Эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего, куда помещали навеску исследуемого вещества, и внешнего – с раствором фтороводородной кислоты (10М). Соотношение (твердое вещество : кислота) подбирали таким образом, чтобы растворение проходило за 10-15 минут, навеска составляла не менее 50 мг и тепловой эффект растворения превышал 0.1 °С. Смешение реагентов осуществляли путём выбивания дна внутреннего сосуда. Измерение температуры в опытах регистрировали термометром сопротивления. Для выявления систематических погрешностей определяли энтальпию растворения хлорида калия (квалификация ОСЧ) в бидистиллированной воде. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов не превышала 1.5-2.0%.

Результаты и их обсуждение

При выполнении рентгеноструктурного анализа параметры элементарной ячейки и матрица ориентации были определены по 850 отражениям, и уточнены по всему массиву отражений. Уточнение поглощения было проведено в программе SADABS [6], при этом ввиду большого поглощения излучения кристаллом значение R_{int} снизился с 10% до 4%. Элементарная ячейка определена в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии – $P2_1/c$. Тяжелые атомы (U, Mo) были локализованы прямым методом, координаты атомов кислорода получены в результате разностных синтезов. Локализация позиций всех атомов и их уточнение в анизотропном приближении проведены в программном комплексе SHELXTL [7]. Основные экспериментальные и кристаллографические данные приведены в табл. 1, итоговые координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры – в табл. 2, наиболее важные межатомные расстояния и углы – в табл. 3. Фрагмент кристаллической структуры UO_2MoO_4 показан на рис. 1. Эта структура построена из пентагональных бипирамид UO_7 и тетраэдров MoO_4 , соединенных вершинами в единый трехмерный каркас. Примечательно, что один из экваториальных атомов кислорода в полиэдре UO_7 одновременно принадлежит и уранильной группе из другого такого же полиэдра.

Табл. 1. Параметры рентгеноструктурного эксперимента и некоторые кристаллографические характеристики структуры соединения UO_2MoO_4

Формула	UO_2MoO_4
M_r	429.97
T, K	293(2)
Пр. гр.	$P2_1/c$
Параметры элементарной ячейки:	
a, Å	7.1688(8)
b, Å	5.4604(6)
c, Å	13.543(2)
β°	104.526(2)
Объем ячейки V, Å ³	513.2(1)
Число формульных единиц Z	4
Плотность, D _x г/см ³	5.565
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	33.902
F(000)	728
Дифрактометр	SMART APEX (Bruker)
Излучение	MoK_α
Размеры кристалла, мм	0.15×0.1×0.03
Тип сканирования	ϕ - ω
Область съемки	-9<h<9; -7<k<7; -18<l<13
Количество рефлексов всего / независимых	3643/1363 $R_{int}=0.04$
Количество рефлексов >4 σ F	1273
Программа структурных расчетов	SHELXTL
S по F ²	1.067
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0286, wR_2=0.0659$
R (весь массив)	$R_1=0.0314, wR_2=0.0671$

Табл. 2. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов в структуре UO_2MoO_4

Атом*	x/a	y/b	z/c	$U_{экв}, \text{Å}^2$
U(1)	0.83440(3)	0.17702(4)	0.64788(2)	0.0070(1)
Mo(1)	0.29130(8)	0.4141(1)	0.60554(4)	0.0083(1)
O(1)	0.9239(7)	0.4509(9)	0.7181(4)	0.012(1)
O(2)	0.7581(8)	-0.103(1)	0.5861(4)	0.017(1)
O(3)	0.1336(7)	0.1690(9)	0.6071(4)	0.012(1)
O(4)	0.2007(7)	0.611(1)	0.5022(4)	0.014(1)
O(5)	0.031(2)	0.574(1)	0.7188(4)	0.021(1)
O(6)	0.5222(8)	0.3141(9)	0.6056(5)	0.017(1)

* O(1), O(2), – атомы кислорода уранильных групп UO_2^{2+}
O(3)-O(6) – атомы кислорода групп MoO_4

Табл. 3. Межатомные расстояния и углы в структуре UO_2MoO_4

U(1) – O, Å		Mo(1) – O, Å	
U(1)-O(2)	1.761(5)	Mo(1)-O(9)	1.742(5)
O(1)	1.802(5)	O(7)	1.748(6)
O(6)a	2.293(5)	O(10)	1.754(5)
O(4)b	2.298(5)	O(8)	1.755(5)
O(5)c	2.337(5)		
O(3)	2.345(5)		
O(1)c	2.499(5)		
O(1)-U(1)-O(2)	174.4(6)°		

a= -x-1, y, z; b= -x+2, -y+1, -z+1; c= -x+2, y-1/2, -z+3/2

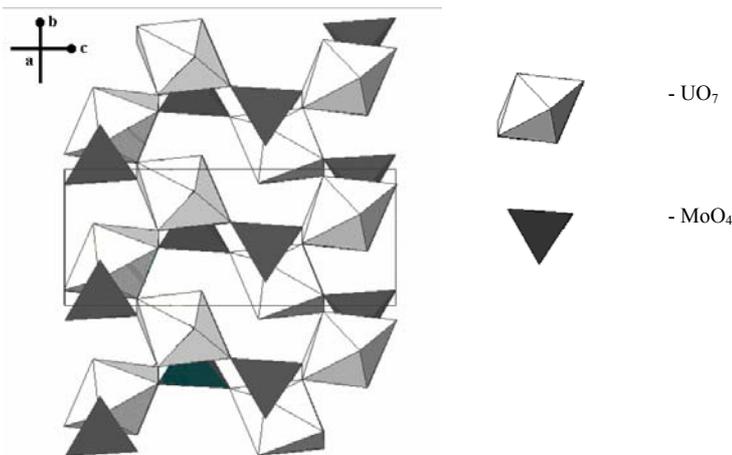


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры UO_2MoO_4

Таким образом, полученные рентгеноструктурные результаты свидетельствуют о том, что синтезированный нами образец по своему строению полностью аналогичен молибдату уранила, описанному в работах [2, 3]. Об этом свидетельствуют и данные порошковой рентгенографии (рис. 2), согласно которым рентгенограмма

синтезированного нами образца и рассчитанная на основании литературных [3] и наших рентгеноструктурных данных практически полностью подобны.

Для расчета стандартной энтальпии образования рассматриваемого соединения определяли стандартные энтальпии взаимодействия ряда веществ ($\Delta_f H^\circ$) с водным раствором фтороводородной кислоты ($T = 298\text{K}$).

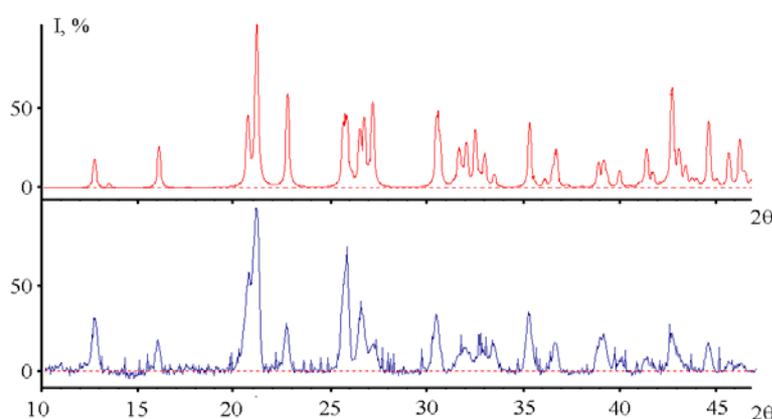
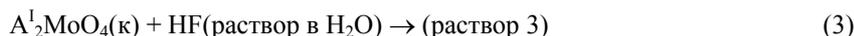
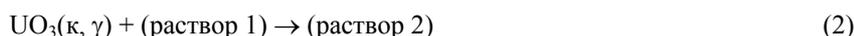
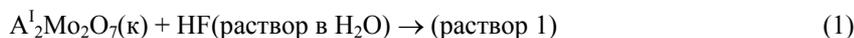


Рис. 2. Рентгенограмма UO_2MoO_4 , рассчитанная по рентгеноструктурным данным (верхняя линия), и полученная экспериментально (нижняя линия)

Термохимический цикл выглядел следующим образом ($A^1 - \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$):



По результатам пяти параллельных опытов в каждой серии были получены следующие значения $\Delta_f H^\circ$, кДж: $\Delta_f H^\circ_1 = -120.1 \pm 0.1$ ($A^1 - \text{Li}$), -103.1 ± 1.4 ($A^1 - \text{Na}$), -82.7 ± 0.4 ($A^1 - \text{K}$), -83.7 ± 0.1 ($A^1 - \text{Rb}$), -71.2 ± 0.8 ($A^1 - \text{Cs}$); $\Delta_f H^\circ_2 = -89.6 \pm 0.7$; $\Delta_f H^\circ_3 = -80.9 \pm 0.3$ ($A^1 - \text{Li}$), -87.9 ± 0.5 ($A^1 - \text{Na}$), -93.0 ± 0.8 ($A^1 - \text{K}$), -89.8 ± 1.6 ($A^1 - \text{Rb}$), -68.1 ± 1.3 ($A^1 - \text{Cs}$); $\Delta_f H^\circ_4 = -110.9 \pm 1.3$. Соотношения реагентов были подобраны таким образом, чтобы состав растворов, образующихся в результате реакций (2) и (4) (раствор 2), был идентичным. С учетом этого, алгебраическая сумма уравнений [(1)+(2)-(3)-(4)] приводит к уравнению (5).



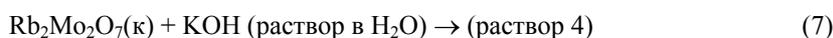
Отсюда, в соответствии с законом Гесса, можно записать следующие выражения:

$$\Delta_f H^\circ_5(298) = \Delta_f H^\circ_1(298) + \Delta_f H^\circ_2(298) - \Delta_f H^\circ_3(298) - \Delta_f H^\circ_4(298)$$

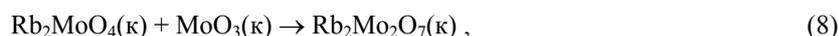
$$\Delta_f H^\circ(298, \text{UO}_2\text{MoO}_4, \kappa) = \Delta_f H^\circ_5(298) + \Delta_f H^\circ(298, A^1_2\text{Mo}_2\text{O}_7, \kappa) + \Delta_f H^\circ(298, \text{UO}_3, \kappa, \gamma) - \Delta_f H^\circ(298, A^1_2\text{MoO}_4, \kappa)$$

По последнему соотношению с использованием экспериментально определенных величин $\Delta_f H^\circ_{1-4}(298)$ и справочных данных [8] (в кДж/моль: $\Delta_f H^\circ(298, A^1_2\text{Mo}_2\text{O}_7, \kappa) = -2275.1 \pm 1.1$ ($A^1 - \text{Li}$), -2245.6 ± 1.2 ($A^1 - \text{Na}$), -2291.6 ± 1.3 ($A^1 - \text{K}$), -2302.6 ± 0.8 ($A^1 - \text{Cs}$); $\Delta_f H^\circ(298, A^1_2\text{MoO}_4, \kappa) = -1521.0 \pm 0.8$ ($A^1 - \text{Li}$), -1469.0 ± 0.4 ($A^1 - \text{Na}$), -1498.5 ± 0.5 ($A^1 - \text{K}$), -1493.6 ± 0.6 ($A^1 - \text{Rb}$), -1514.6 ± 0.4 ($A^1 - \text{Cs}$); $\Delta_f H^\circ(298, \text{UO}_3, \text{K}, \gamma) = -1223.8 \pm 2.1$) можно рассчитать энтальпию образования ураномолибдата UO_2MoO_4 по пяти термохимическим схемам.

В отношении схемы с участием соединения $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ отметим, что его стандартная энтальпия образования в литературе отсутствует. В связи с этим её значение было определено нами экспериментально. Для этого определяли тепловые эффекты взаимодействия ряда веществ с водным раствором KOH (0.33M):



В реакциях (6) и (7) соотношения реагентов были подобраны таким образом, чтобы состав образующихся растворов (раствор 4) был идентичным. С учетом этого, разность реакций [(6) – (7)] приводит к уравнению (8).



для которого справедливо следующее соотношение:

$$\Delta_f H^\circ(298, Rb_2Mo_2O_7, \kappa) = \Delta_f H^\circ(298, Rb_2MoO_4, \kappa) + \Delta_f H^\circ(298, MoO_3, \kappa).$$

Используя это соотношение и результаты эксперимента ($\Delta_f H_6^\circ(298) = -73.2 \pm 0.9$ кДж, $\Delta_f H_7^\circ(298) = -19.2 \pm 0.2$ кДж; число измерений $n=5$) и справочных данных [8] ($\Delta_f H^\circ(298, MoO_3, \kappa) = -745.2 \pm 0.5$ кДж/моль) была вычислена стандартная энтальпия образования димолибдата рубидия: -2293 ± 1 кДж/моль.

Далее, используя полученные и справочные данные, рассчитали искомую стандартную энтальпию образования UO_2MoO_4 (табл. 4), усредненное значение которой составило -1993 ± 3 кДж/моль.

Для расчета абсолютной энтропии молибдата уранила по методу В.М. Латимера использовали энтропийные вклады, приходящиеся в кристаллической структуре веществ на ион уранила UO_2^{2+} (93.3 Дж/(моль·К)) [9] и молибдат-ион MoO_4^{3-} (85.4 Дж/(моль·К)) [10], сумма которых составляет 178.7 Дж/(моль·К). Приняв это значение для $S^\circ(298, UO_2MoO_4, K)$ с учетом значений абсолютной энтропии соответствующих простых веществ, приведенных в [8] (в Дж/(моль·К): $S^\circ(298, U, K) = 50.208 \pm 0.167$, $S^\circ(298, Mo, K) = 28.618 \pm 0.209$, $S^\circ(298, O_2, K) = 205.036 \pm 0.033$), рассчитали стандартную энтропию образования рассматриваемого соединения: $\Delta_f S^\circ(298, UO_2MoO_4, K) = -515 \pm 1$ Дж/(моль·К).

На основании полученных значений $\Delta_f S^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ молибдата уранила по соотношению Гиббса-Гельмгольца вычислили его стандартную функцию Гиббса образования: $\Delta_f G^\circ(298, UO_2MoO_4, K) = -1839 \pm 3$ кДж/моль.

Выводы

Таким образом, в результате выполнения исследования рассчитаны стандартные термодинамические функции образования молибдата уранила при температуре 298 К, которые могут быть использованы для количественного описания процессов с участием этого соединения.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Грантов Президента РФ для молодых докторов и кандидатов наук МД-9145.2006.3 и МК 1669.2005.2.

Литература

- [1] Красовская Т.И., Поляков Ю.А., Розанов И.А. *Неорганические материалы*. **1980**. Т.16. №10. С.1824-1828.
- [2] Сережкин В.Н., Ковба Л.М., Трунов В.К. *Кристаллография*. **1972**. Т.17. Вып.6. С.1127-1130.
- [3] Сережкин В.Н., Трунов В.К., Макаревич Л.Г. *Кристаллография*. **1980**. Т.25. Вып.4. С.588-860.
- [4] Krivovichev S.V., Burns P.C. *The Canadian Mineralogist*. **2000**. Vol.38. P.717-726.
- [5] Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностранной литературы. **1954**. 230с.
- [6] Sheldrick G.M. SADABS v.2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA. *Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA*. **1998**.
- [7] Sheldrick G.M. SHELXTL v. 6.12, Structure Determination Software **2000**.
- [8] Термические константы веществ. Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. **1965-1981**. Вып. I-X.
- [9] Langmuir D. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **1978**. Vol.42. P.547-569.
- [10] Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат. **1971**. 239с.

Табл. 4. Значения стандартной энтальпии образования соединения $UO_2MoO_4(\kappa)$ при $T = 298$ К, определенной по различным схемам

A ¹	$-\Delta_f H^\circ(298, UO_2MoO_4, K)$, кДж/моль
Li	1996±3
Na	1995±3
K	1986±3
Rb	1996±3
Cs	1994±3
Среднее значение	1993±3