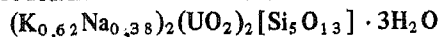


С.В. БАТУРИН, Г.А. СИДОРЕНКО

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВИКСИТА



(Представлено академиком Ф.В. Чухровым 6 IX 1984)

Виксит относится к группе наименее изученных соединений уранила, характеризующихся отношением $[UO_2]:[SiO_4] < 1$ [1]. Обычно его выделения представляют собой тонкозернистые сферолитоподобные образования радиально-лучистого строения. Отсутствие достаточно крупных и совершенных монокристаллов препятствовало проведению полного структурного изучения минерала [2, 3]. Настоящее исследование проведено на образцах виксита, обнаруженного при изучении плиоцен-четвертичного карбонатитового комплекса [4]. Параметры ромбической элементарной ячейки, определенные фотометодом (камера РГНС), затем были уточнены на автоматическом монокристалльном дифрактометре САД4-Ф "Энраф-Нониус": $a = 7,092(1)$, $b = 17,888(1)$, $c = 7,113(1)$ Å, $V = 902,4$ Å³, $Z = 2$.

Массив экспериментальных отражений (657 независимых ненулевых отражений с $I_3 \geq 3\sigma(I)$, $0 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 26$, $0 \leq l \leq 10$, λМо, графитовый монохроматор, переменная скорость сканирования) получен на том же дифрактометре с игольчато-пластинчатого кристалла с размерами 0,015 × 0,05 × 0,13 мм. Отражения, отвечающие элементарной ячейке с удвоенными параметрами, обнаружены не были. Систематические погасания (присутствуют отражения: $hkl - h + k = 2n$, $Ok0 - k = 2n$, $h0l - h = 2n$, $hk0 - h + k = 2n$, $h00 - h = 2n$, $Ok0 - k = 2n$) соответствуют 5 возможным федоровским группам: $Cmmt$, $Cmm2$, $Cm2m$, $C2mt$, $C222$. Все кристаллографические расчеты велись в голоэдрической группе $Cmmt$ по комплексу программ "Структура" [6] на ЭВМ ЕС-1033. Понижение симметрии не приводило к уменьшению значения R -фактора.

Использование для построения функции минимализации вектора сдвига до самого сильного максимума функции $P(uvw)$ ($u = 0$, $v = 0,398$, $w = 0$) позволило определить все базисные атомы, за исключением атомов О молекул воды. В найденной модели структуры соседние Si(2)-тетраэдры, связанные плоскостью симметрии m_z , имели общее ребро, а Si(3)-тетраэдры — общую грань в плоскости симметрии m_x (рис. 3). Уточнение кратностей позиций Si(2), Si(3) и O(6) при фиксированных значениях $V_{изо}$ (1 и 2,5 Å² соответственно) показало, что коэффициенты заселенности этих позиций равны ½. В дальнейших расчетах их атомные амплитуды принимались равными ½ f_{Si} и ½ f_O . Расстояния между позициями К, связанными элементами симметрии группы $Cmmt$, составляли 2,5 и 2,8 Å. Уточнение кратности этой позиции при заданной величине $V_{изо} = 3$ Å² показало, что она занята атомами К только наполовину. Ей была приписана атомная амплитуда ½ f_K . После нескольких этапов уточнения МНК позиционных параметров и индивидуальных изотропных тепловых поправок всех атомов ($R_{hkl} = 0,122$) были рассчитаны фурье-синтезы $\rho(xyz)$ и $D(xyz)$. По ним определена двухкратная позиция атома кислорода молекулы воды W(1). Отсутствие на синтезах дополнительных макси-

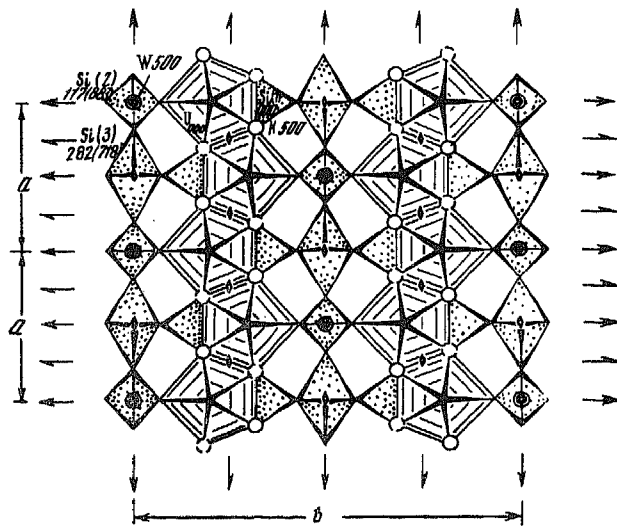


Рис. 1. Проекция структуры вискита на плоскость xy ($0 < z < 0,5$). Трехзначные числа — значения третьей координаты z в долях ячейки ($\times 1000$)

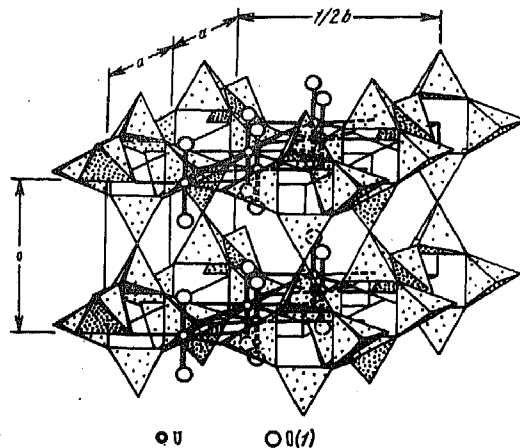


Рис. 2. Фрагмент структуры вискита. Канал вдоль оси x , образующийся при "сшивании" кремнекислородных стенок $[\text{Si}_2\text{O}_{13}]_{\infty}^2$, параллельных (010), лентами уранильных полиэдров (линиями показаны связи $\text{U}-\text{O}$)

мумов электронной плотности свидетельствовало о том, что в найденной модели структуры учтены все занятые атомами позиции. Однако пересчет результатов термического анализа ("Термофлекс", 20–1050 °С, навеска 19,1 мг; широкий эндотермический эффект с максимумом в районе 100 °С; на термогравиметрической кривой фиксируется потеря 5,5% массы образца) указывал на содержание элементарной ячейкой 6 молекул воды. Следовало отыскать место нахождения оставшихся 4 молекул воды. Кристаллохимический анализ модели структуры вискита позволил предположить, что правильную систему точек К занимают атомы двух сортов: щелочные катионы К и Na в отношении 1,63 : 1 (данные химического анализа [4]) и атомы кислорода молекул воды W(2). Причем каждая точка системы, занятая атомом одного сорта, имеет в ближайшем окружении 2 симметрично ей равные точки, занятые атомами другого сорта (рис. 4). На завершающей стадии уточнения структуры для этой позиции использовалась смешанная кривая атомного рассеяния $f_{\text{см}} = 0,31f_{\text{K}} + 0,19f_{\text{Na}} + 0,5f_{\text{O}}$.

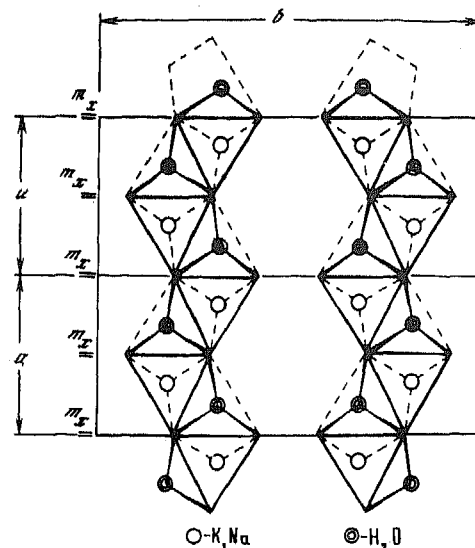
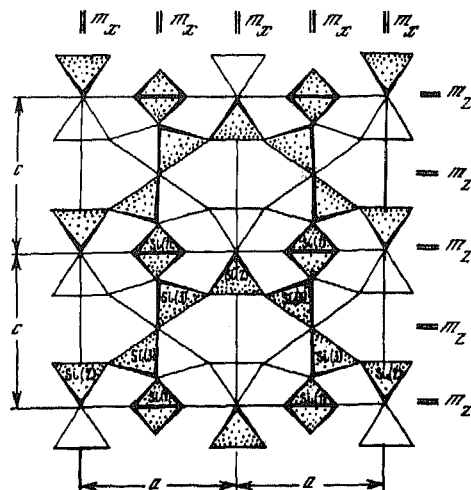
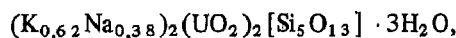


Рис. 3. Проекция кремнекислородной тетраэдрической стенки на плоскость xz . Статистически с равной вероятностью реализуется одно из двух симметрично эквивалентных положений цепочек, связанных вершинами Si (2)- и Si (3)-тетраэдров

Рис. 4. Колонки связанных гранями (K, Na)-восьмигранников, параллельных оси x . Статистически равновероятно реализовано одно из двух положений колонок (сплошные линии)

Уточненные МНК в полноматричном изотропном приближении координаты базисных атомов приведены в табл. 1 ($R_{hkl} = 0,12$), а межатомные расстояния — в табл. 2.

Кристаллохимическая формула вискита, записанная по результатам структурной расшифровки, имеет следующий вид:



$$Z = 2, \rho_{\text{выч}} = 3,71 \text{ г/см}^3, \rho_{\text{экс}} = 3,69-3,73 \text{ г/см}^3 [4].$$

Основу структуры вискита составляет трехмерная постройка из "сшитых" пентами уранильных полиэдров кремнекислородных стенок (рис. 1, 2). В последних можно выделить волнообразные цепочки из связанных вершинами Si(2)- и Si(3)-тетраэдров (рис. 3). Период цепочки равен $2a$. Статистически с равной вероятностью реализуются два положения цепочек, смещённые относительно друг друга на половину периода — величину параметра a . На рис. 3 точечной штриховкой выделено одно из двух возможных положений тетраэдрических цепочек. Si(1)-тетраэдры связывают ребрами O(3)—O(3) соседние цепочки в направлении оси z . Другое ребро (O(2)—O(2)) они делят с уранильной пентагональной бипирамидой. Параллельно оси x "каркас" пронизан широкими каналами, в которых расположены зигзагообразные стержни связанных гранями (K, Na)-восьмигранников (рис. 4). В координационную сферу крупного катиона входят 4 атома O(1) и 2 атома O(3) (расположены в вершинах тригональной призмы), а также 2W(2) (центрируют боковые грани призмы).

Первое полное решение кристаллической структуры силиката уранила типа $[UO_2] : [SiO_4] < 1$ обращает внимание на следующие моменты:

1) по мере возрастания общего содержания SiO_2 и уменьшения отношения $[UO_2] : [SiO_4]$ происходит усложнение кремнекислородного мотива при сохранении

Таблица 1

Координаты базисных атомов и изотропные индивидуальные тепловые поправки в структуре вискита

Атом	Кратность	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{изо}}$ (Å^2)
U	4	0	0,1982(1)	0	1,15(2)
Si(1)	4	0	0,3744(9)	0	1,1(2)
Si(2)	4(0,5)*	0	0	0,117(5)	1,0(4)
Si(3)	8(0,5)	0,095(3)	0,5	0,282(4)	1,1(3)
O(1)	8	0	0,199(2)	0,248(4)	1,1(4)
O(2)	8	0,174(4)	0,316(2)	0	1,3(4)
O(3)	8	0	0,427(2)	0,190(6)	2,4(6)
O(4)	4	0	0,071(8)	0	11,0(41)
O(5)	2	0	0,5	0,5	2,9(15)
O(6)	8(0,5)	0,179(11)	0	0,268(13)	2,8(14)
W(1)	2	0	0	0,5	6,4(33)
(K, Na), W(2)	8	0,179(3)	0,325(1)	0,5	3,8(3)

* В скобках приведен коэффициент заселенности позиции.

Таблица 2

Межатомные расстояния (Å) в структуре вискита

U-полиэдр		Si(3)-тетраэдр	
U-O(1)	1,76(3) × 2	Si(3)-O(3)	1,62(4) × 2
O(2)	2,32(8) × 2	O(5)	1,69(2)
O(2)	2,45(5) × 2	O(6)	1,61(9)
O(4)	2,28(15)	Среднее	1,64
O-O	2,47-3,07	O(3)-O(3)	2,63(5)
Si(1)-тетраэдр		O(5)	2,57(4) × 2
Si(1)-O(2)	1,62(3) × 2	O(6)	2,69(8) × 2
O(3)	1,64(4) × 2	O(5)-O(6)	2,81(9)
Среднее	1,63	Среднее	2,66
O(2)-O(2)	2,47(4)	(K, Na)-полиэдр	
O(3)	2,69(4) × 4	(K, Na)-O(1)	2,93(2)
O(3)-O(3)	2,70(6)	O(1)	3,14(3) × 2
Среднее	2,67	O(3)	3,13(4) × 2
Si(2)-тетраэдр		W(2)	2,54(3)
Si(2)-O(4)	1,52(13) × 2	W(2)	2,87(2)
O(6)	1,67(9) × 2	Среднее	2,98
Среднее	1,60	O-O	2,93-4,42
O(4)-O(4)	2,54(21)		
O(6)	2,62(11) × 4		
O(6)-O(6)	2,54(12)		
Среднее	2,59		

пентагональной координации уранила и "цепочечной полимеризации" уранильных полиэдров (так, в кристаллической постройке вискита впервые встречен конденсированный кремнекислородный радикал — тетраэдрический двумерный слой с инкрементом $[\text{Si}_5\text{O}_{13}]_{\infty\infty}$; до этого были известны лишь силикаты уранила с изолированными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$);

2) наличие в структуре вискита широких каналов делает возможным захват минералом воды "цеолитного типа".

Авторы благодарят Ю.А. Малиновского за съемку и первичную обработку массива экспериментальных отражений и Г.А. Короткову за проведенное термографическое исследование вискита.

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва

Поступило
24 IX 1984

ЛИТЕРАТУРА

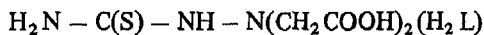
1. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978.
2. Outerbridge W.F., Staatz M.H., Meyrowitz R., Pommer A.M. — Amer. Min., 1960, vol. 45, № 1–2, p. 39–52.
3. Stohl F.V., Smith D.K. — Ibid., 1981, vol. 66, p. 610–625.
4. Еременко Г.К., Ильменев Е.С., Азими Н.А. — ДАН, 1977, т. 237, № 5, с. 1191–1193.
5. Черников А.А., Сидоренко Г.А., Валугва А.А. — Зап. Всес. мин. общ-ва, 1977, т. 106, вып. 5, с. 553–564.
6. Соловьева Л.П., Овчинников В.Е., Ипатова Е.Н., Андрианов В.И. Автоматизация исследований атомной структуры кристаллов дифракционными методами. М., 1981, вып. 7.

УДК 548.736:547.422.2:457.497.1

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

И.Ф. БУРШТЕЙН, Н.В. ГЭРБЭЛЭУ, О.А. БОЛОГА,
Б.Т. ИБРАГИМОВ, академик АН МССР Т.И. МАЛИНОВСКИЙ
ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ЛИГАНДОВ
В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ
С ТИОСЕМИКАРБАЗИДДИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ.
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]$

Тиосемикарбазиддиуксусная кислота



относится к лигандам слабого поля [1] и образует координационные соединения с рядом *d*-элементов в высокоспиновом состоянии. При этом, в случае кобальта, H_2L стабилизирует этот элемент в степени его окисления +2 [2, 3] даже в случае смешанных комплексов, если в качестве партнеров выступают такие лиганды, как молекулы воды, тиомочевины, этилентиомочевины*.

*Как известно [4–6], при образовании смешанных комплексов определенную роль должен играть симбиоз лигандов. Другим фактором, облегчающим смешанное комплексообразование в случае тиосемикарбазиддиуксусной кислоты, служит то, что H_2L за счет атома серы является π -лигандом. Последнее способствует снижению энергии орбиталей ионов металлов, в результате чего эффективный заряд на центральном атоме увеличивается [7]. Это приводит к усилению связи с остальными лигандами, к лучшему перекрыванию орбиталей металла с орбитальными лигандами [5, 8], а следовательно, к образованию прочных смешанных комплексов.