

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$

Пахомова А.С., Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В.

Санкт-Петербургский государственный университет

В последние годы проблема безопасного захоронения радиоактивных отходов становится все более актуальной. Значительное внимание специалистов уделяется не только изучению минералов и их синтетических аналогов, способных включать в свою структуру радионуклиды, но и изучению продуктов радиоактивного распада нестабильных ядер - таких, как изотопы Cs-137 и Mo-99. Молибдаты цезия были неоднократно идентифицированы в отходах радиохимических технологий, в связи с чем их исследование представляет несомненный интерес.

Нами были проведены синтез и структурные исследования нового молибдата цезия $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$. Игольчатые прозрачные кристаллы этого соединения были получены путем реакции линдгрениита с раствором $\text{Cs}(\text{NO}_3)$ в гидротермальных условиях.

Линдгрениит был синтезирован из водных растворов при повышенных температурах. Реакционная смесь была приготовлена смешением двух растворов. Раствор 1 представлял собой смесь растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3.117 г в 15 мл H_2O дист.) и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (1.686 г в 15 мл H_2O дист.). Раствор 2 был получен растворением NaOH (0.344 г) в 10 мл воды. Синтез проводился в стальном автоклаве с тефлоновой капсулой в течение суток при температуре 190°C . В результате данной реакции были получены зеленые сферолиты линдгрениита и короткопризматические прозрачные кристаллы.

Полученный вышеуказанным образом линдгрениит (0.778 г) был помещен в 15 мл 1М раствора CsNO_3 . Реакция проводилась при температуре 190°C в течение суток. Полученная смесь была промыта дистиллированной водой и высушена при комнатной температуре на открытом воздухе. В результате реакции было зафиксировано изменение цвета сферолитов линдгрениита (от зеленого до светло-зеленого) и короткопризматических кристаллов (от бесцветного до белого). Среди продуктов синтеза была обнаружена новая фаза $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, представленная бесцветными прозрачными игольчатыми кристаллами.

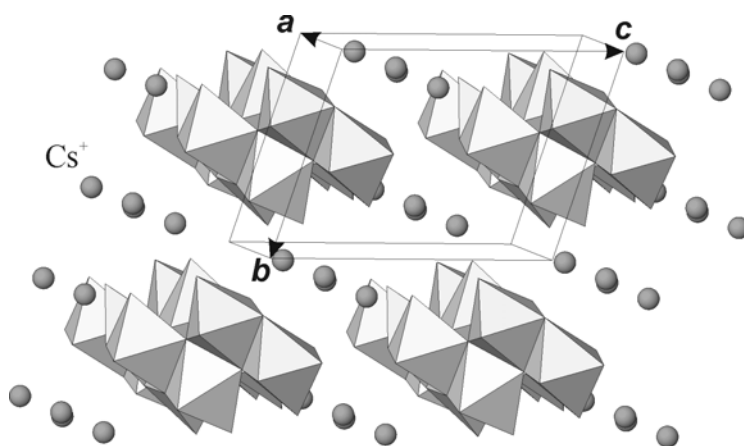


Рис. 1. Кристаллическая структура изученного соединения

Кристаллическая структура (рис. 1) была изучена методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа при помощи дифрактометра STOE IPDS II, оснащенного плоским детектором рентгеновских лучей типа Imaging Plate. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P-1$, $a = 8.396(2)$, $b = 8.655(2)$, $c = 10.413(2)$ Å, $\alpha = 106.16(2)$, $\beta = 103.69(2)$, $\gamma = 109.76(2)^\circ$. Основу структуры составляют колонки диаметра около 1 нм, образованные объединением октаэдров Mo^{6+}O_6 по общим ребрам. Октаэдры сильно искажены, что типично для кислородных соединений шестивалентного молибдена. Между колонками располагаются катионы Cs^+ , имеющие сложную координацию.

Соединение можно считать новым полиморфом $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$. Описанная ранее α -фаза [1] также содержит одномерные октаэдрические цепочки с топологией, отличной от полученной нами β -фазы.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ (грант программы "Развитие научного потенциала высшей школы" 2.1.1.3077).

1. Marrot, J., Savariault, J.-M. Two original infinite chains in the new caesium tetramolybdate compound $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ // Acta Crystallogr. 1995. Vol. C51. P. 2201-2205.