

**CRYSTAL CHEMISTRY OF URANYL MOLYBDATES. VII.  
AN IRIGINITE-TYPE SHEET OF POLYHEDRA  
IN THE STRUCTURE OF [(UO<sub>2</sub>)Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**

SERGEY V. KRIVOVICHEV<sup>¶</sup> AND PETER C. BURNS<sup>§</sup>

*Department of Civil Engineering and Geological Sciences, University of Notre Dame,  
156 Fitzpatrick Hall, Notre Dame, Indiana 46556-5602, U.S.A.*

ABSTRACT

A new uranyl molybdate hydrate, [(UO<sub>2</sub>)Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], has been synthesized by hydrothermal methods. The crystals are dark yellow elongate plates that are invariably twinned on (100). The structure was solved by direct methods and refined on the basis of  $F^2$  for all unique reflections collected with monochromated MoK $\alpha$  X-radiation and a CCD (charge-coupled device) detector. The compound is monoclinic, space group  $C2/c$ ,  $a$  35.071(6),  $b$  6.717(1),  $c$  11.513(2) Å,  $\beta$  90.069(6)°,  $V$  2712.0(8) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 12,  $R1$  = 0.055,  $S$  = 0.91. The two symmetrically distinct U<sup>6+</sup> cations are part of (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> uranyl ions that are coordinated by five atoms of O arranged at the equatorial vertices of pentagonal bipyramids. The three symmetrically independent Mo<sup>6+</sup> cations are coordinated by five O atoms and one H<sub>2</sub>O group in distorted octahedral arrangements. The (UO<sub>2</sub>)O<sub>5</sub> pentagonal bipyramids and MoO<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O) octahedra are linked by vertex- and edge-sharing, resulting in electroneutral [(UO<sub>2</sub>)Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> sheets that are based upon the iriginite anion-topology. Unlike iriginite, [(UO<sub>2</sub>)Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O), the structure does not contain H<sub>2</sub>O groups in the interlayer. The sheets are linked to each other by hydrogen bonding involving H<sub>2</sub>O groups that are part of the MoO<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O) octahedra. [(UO<sub>2</sub>)Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] is a lower hydrate of iriginite that forms under basic conditions, whereas iriginite usually forms under more acidic conditions.

*Keywords:* uranyl molybdate, iriginite, crystal structure.

SOMMAIRE

Nous avons synthétisé un nouveau molybdate hydraté d'uranyle, [(UO<sub>2</sub>)Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], par voie hydrothermale. Les cristaux sont longs, jaune foncé, et maclés sur (100). Nous en avons résolu la structure par méthodes directes et nous l'avons affinée en utilisant les facteurs  $F^2$  de toutes les réflexions uniques prélevées avec rayonnement monochromatisé MoK $\alpha$  et un détecteur à couplage de charges CCD. Il s'agit d'un composé monoclinique, groupe spatial  $C2/c$ ,  $a$  35.071(6),  $b$  6.717(1),  $c$  11.513(2) Å,  $\beta$  90.069(6)°,  $V$  2712.0(8) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 12,  $R1$  = 0.055,  $S$  = 0.91. Les deux cations U<sup>6+</sup> symétriquement distincts font partie d'ions uranyle, (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>, qui sont coordonnés par cinq atomes d'oxygène agencés aux coins équatoriaux de bipyramides pentagonales. Les trois cations Mo<sup>6+</sup> symétriquement indépendents sont coordonnés à cinq atomes d'oxygène et un groupe H<sub>2</sub>O dans des agencements octaédriques difformes. Les bipyramides pentagonales (UO<sub>2</sub>)O<sub>5</sub> et les octaèdres MoO<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O) sont liés par partage de coins et d'arêtes, pour donner des feuillets [(UO<sub>2</sub>)Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> électrostatiquement neutres et fondés sur la topologie de l'anion dans l'iriginite. Contrairement au cas de l'iriginite, [(UO<sub>2</sub>)Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O), la structure ne contient pas de groupes H<sub>2</sub>O entre les feuillets. Ceux-ci sont liés l'un à l'autre par liaisons hydrogène impliquant des groupes H<sub>2</sub>O faisant partie des octaèdres MoO<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O). Le composé [(UO<sub>2</sub>)Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], hydrate "inférieur" de l'iriginite, est stable à des conditions basiques, tandis que les conditions plus fortement acides favorisent généralement l'iriginite.

(Traduit par la Rédaction)

*Mots-clés:* molybdate d'uranyle, iriginite, structure cristalline.

<sup>¶</sup> *Permanent address:* Department of Crystallography, St. Petersburg State University, University Emb. 7/9, St. Petersburg 199034, Russia.

<sup>§</sup> *E-mail address:* pburns@nd.edu