

И. М. РУМАНОВА, З. П. РАЗМАНОВА, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРЕОБРАЖЕНСИТА
 $3\text{MgO} \cdot 5,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_3[\text{B}_{11}\text{O}_{14}(\text{OH})_8\text{NO}_2]$

Этот борат магния открыт в Индерском месторождении (Казахстан) в 1953 г. Я. Я. Яржемским ⁽¹⁾ и назван в честь П. И. Преображенского. Согласно ⁽¹⁾, химический состав образцов отвечает формуле $3\text{MgO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$; твердость 4,5—5. В. В. Кондратьевой определены параметры ромбической ячейки преобразенсита ($a = 16,30$, $b = 9,14$, $c = 10,57$ кХ) и федоровская группа $D_{2h}^{14} = Pbcn$; при плотности $d = 2,45$ г/см³ в ячейке четыре формульные единицы ($Z = 4$) ^(2, 3).

Были исследованы бесцветные прозрачные кристаллики призматической формы $\sim 0,2 \times 0,3 \times 0,7$ мм. По рентгенограммам вращения (камера РКВ-86, CuK_α -излучение) уточнены параметры $a = 16,32$, $b = 9,19$, $c = 10,52$ Å, $V = 1578$ Å³ и подтверждена группа симметрии $Pbcn$.

На MoK_α -излучении были получены вейсенбертограммы нулевых и шести последующих слоевых линий вращения вокруг осей b и c с кратными экспозициями. Интенсивности отражений оценивались сравнением со шка-

лой почернения (при шаге $\sqrt{2}$). Всего фиксировано 2250 независимых ненулевых F_{hkl} в интервале $\sin \theta / \lambda \leq 1,1$ Å⁻¹; при учете нулевых рефлексов в сфере $\sin \theta / \lambda \geq 0,8$ Å⁻¹ массив увеличивается до 3400 F_{hkl} .

В ячейке преобразенсита содержится большое количество атомов с близкими порядковыми номерами (152, не считая водородных), поэтому структурная расшифровка выполнена прямым статистическим приемом определения знаков: на первой стадии методом сопоставления устанавливались исходные знаки опорной группы рефлексов ^(4, 5), далее, на основании опорных их статистических соотношений Сейра — Захариасена ⁽⁶⁻⁸⁾ фиксировался массив прочих знаков F_{hkl} .

В опорную группу было включено 20% отражений с наибольшими единичными амплитудами $|U_{hkl}|$ ($0 \leq k \leq 6$). Сопоставлялись опорные знаки S_{h0l} , S_{h1l} и S_{h2l} с условиями $|h_A| = |h_B|$, $|k_A| = |k_B|$ и $|k_A| = |k_B|$, $|l_A| = |l_B|$; определяющими служили $S_{h0l} - S_{h0l}$. Между сопоставленными знаками удалось установить 449 соотношений, которые были объединены в знаковые цепочки 8 типов, различающихся четностью индексов hkl . Наиболее длинная цепочка $\{S_{2n+1, 1, 2m}\}$ объединяла 15 знаков, $\{S_{2n+1, 2, 2m}\} - 14$ знаков и $\{S_{2n+1, 1, 2m+1}\} - 10$ знаков. Произвольное задание в каждой из этих цепочек по одному знаку фиксировало начало в одном из 8 центров симметрии примитивной ячейки ⁽⁹⁾ и одновременно конкретизировало 39 опорных S_{hkl} , на основании которых при помощи статистических равенств Сейра — Захариасена ⁽⁶⁻⁸⁾ были установлены S_{hkl} в остальных цепочках. Тем самым опорная группа расширилась до 64 S_{hkl} ($41S_{h1l}$ и $23S_{h2l}$), что позволило определить остальные 20% $S_{h0l-h0l}$ с максимальными $|U|$. Опорная группа из 64 знаков не оставалась неизменной, но «на ходу» пополнялась вновь найденными. Процедура была повторена дважды. Всего было получено 283 знака U_{hkl} и по ним построен трехмерный синтез Фурье.

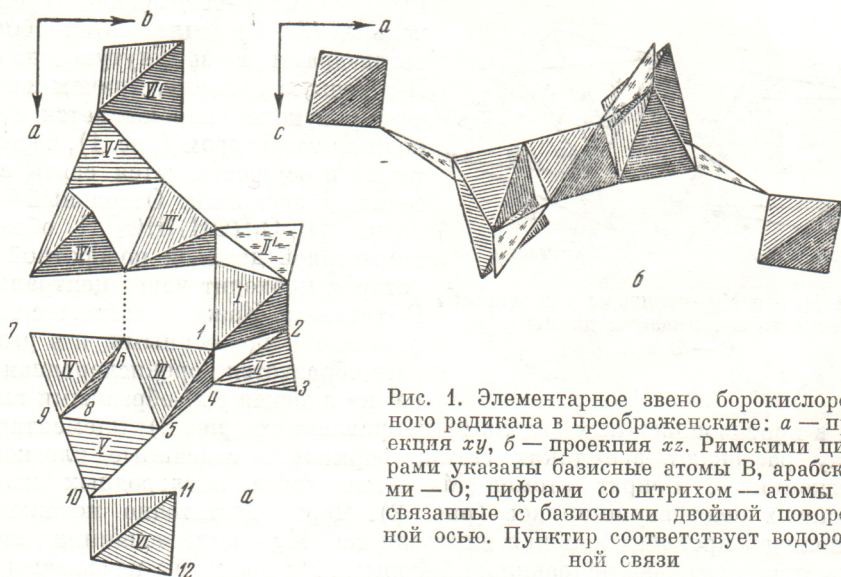


Рис. 1. Элементарное звено борокислородного радикала в преобразженските: *a* — проекция *xy*, *b* — проекция *xz*. Римскими цифрами указаны базисные атомы В, арабскими — О; цифрами со штрихом — атомы В, связанные с базисными двойной поворотной осью. Пунктир соответствует водородной связи

Анализ максимумов, выполненный с учетом их высот и взаимных расстояний, позволил проидентифицировать 16 пиков (2Mg, 12O и 2B). На основании фиксированных координат были синтезированы проекции электронной плотности $\sigma(x, z)$ и $\sigma(x, y)$. Из них уточнились положения правильно намеченных атомов и найдены два новых О и один В; три ложных пика снизились и в результате повторного анализа межатомных расстояний были исключены. Трехмерный синтез Фурье по новым координатам с 80% наибольших по модулю F_{hkl} выявил еще один атом О и 3В и позволил построить модель; в независимой части ячейки фиксировано 20 атомов. Получившаяся формула преобразженскита отвечает химическому составу $3\text{MgO} \cdot 5,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, но не $3\text{MgO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, как предполагалось первоначально (¹). Фактор расходимости R_{hkl} на этой стадии анализа составил 29,5%.

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры преобразженскита

Атомы и число их в ячейке	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Атомы и число их в ячейке	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Атомы и число их в ячейке	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Mg ₁ (4)	0	0,428	0,25	O ₉ (8)	0,056	0,828	0,174	B ₁ (4)	0	0,141	0,25
Mg ₂ (8)	0,166	0,063	0,415	O ₉ * (8)	0,046	0,575	0,117	B ₂ (8)	0,090	0,134	0,069
O ₁ (8)	0,068	0,050	0,294	O ₈ (8)	0,132	0,757	-0,005	B ₃ (8)	0,104	0,959	0,197
O ₂ (8)	0,031	0,240	0,151	O ₇ (8)	0,173	0,666	0,202	B ₄ (8)	0,101	0,704	0,121
O ₃ * (8)	0,123	0,269	-0,023	O ₁₀ (8)	0,282	0,750	0,328	B ₅ (8)	0,212	0,779	0,230
O ₄ (8)	0,114	0,042	0,076	O ₁₁ * (8)	0,273	0,960	0,476	B ₆ (8)	0,172	0,355	0,409
O ₅ (8)	0,185	0,920	0,249	O ₁₂ * (8)	0,386	0,940	0,335				

* Атом О в группе OH.

Уточнение выполнено методом наименьших квадратов. Полученные координаты собраны в табл. 1. Вычисленный по полному массиву ненулевых отражений фактор расходимости $R_{hkl} = 18,4\%$ по всем 2250 F_{hkl} ($B_{hkl} = 1,3 \text{ \AA}^2$).

Важнейший кристаллохимический комплекс в структуре преобразженскита — бесконечные борокислородные сетки, перпендикулярные оси *b*, с новым типом радикала $[\text{B}_7\text{V}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_8\text{NO}_2]_n^{-6n}$, повторяющееся звено которого состоит из 4 тройных борокислородных колец (*2t*, Δ) * и 2 добавоч-

* *t* — борокислородный тетраэдр, Δ — треугольник.

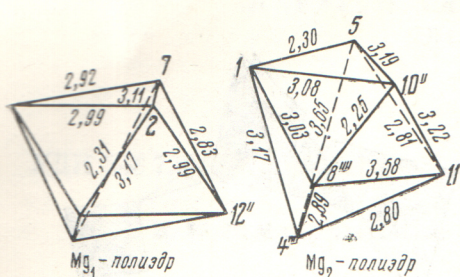


Рис. 2. Mg_1 - и Mg_2 -полиэдры в проекции на плоскость xy . Указаны длины ребер $O-O$ в Å

ных $VO_2(OH)_2$ -тетраэдров. Тройные кольца ($2t, \Delta$) сочленяются общими тетраэдрами в вытянутую вдоль b П-образную цепочку, причем каждая четверка колец перемажется с одиночным тетраэдром (рис. 1), через который и осуществляется связь с соседними звеньями. Отдельный комплекс $[V_{11}O_{14}(OH)_8NO_2]^{-6}$ обладает симметрией двойной поворотной оси, которая проходит через центральный V_1 -тетраэдр. Каждый комплекс сочленяется с 4 идентичными, и в результате образуется борокислородная сетка, не плоская с П-образными выступами в противоположных (вдоль b) направлениях (рис. 3). Элементарную ячейку рассекают две таких сетки, формально связанные плоскостью скольжения b . Вокруг атомов Mg — два сорта кислородных координационных шестивершинников (рис. 2). Через достаточно искаженный Mg_1 -полиэдр проходит двойная винтовая ось. Mg_2 -шестивершинник характеризуется еще более неправильной формой. Mg -полиэдры не связаны друг с другом и цементируют соседние борокислородные слои, сочленяясь с ними всеми 6 вершинами. Каждый Mg_1 -полиэдр сцеплен с 3 борокислородными сетками: с V_1 -тетраэдром первой сетки — общим ребром $O_2 - O_2'$, с двумя другими сетками — парами общих вершин. Mg_2 -шестивершинник сцеплен с двумя борокислородными сетками тремя вершинами с каждой. Кислородные полиэдры жестко связаны; упрочнению структуры способствуют водородные связи. Проекция структуры преобразженскита на плоскость xz изображена на рис. 3.

Расстояния в борокислородных тетраэдрах и треугольниках согласуются с ранее найденными в других боратах (¹⁰⁻¹³): $V-O$ в тетраэдрах от 1,43 до 1,50 Å , в треугольниках 1,36—1,39 Å . Расстояния $Mg-O$ в узких пределах 2,04—2,20 Å , но ребра $O-O$ сильно различаются (от 2,25 до 3,65 Å). Выделение групп OH выполнено на основании анализа баланса валентностей (табл. 2). На независимую часть ячейки приходится 4,5 атома H (т. е. 9 H на 2 эквивалентные части). В согласии с табл. 2 из 12 базисных O 4 образуют группы OH , 7 — «чистые» кислородные атомы и, наконец, к O_6 H может принадлежать, а может и не принадлежать. Анализ кратчайших $O-O$, не являющихся ребрами координационных полиэдров, обнаруживает необычайно короткое расстояние $O_6 - O_6' = 2,43$ Å . Подобные расстояния $O-O$, отвечающие водородным связям, были ранее найдены в нескольких структурах (¹⁴⁻¹⁷): 2,42 (¹⁵), 2,44 (¹⁶), 2,40 Å (¹⁷). В согласии с нейтронографическими исследованиями (¹⁷) можно полагать, что в преобразженските между структурно эквивалентными атомами $O_6 - O_6'$ осуществляется слабая водородная связь с расположением девятого H (из имеющихся 9 H в двух эквивалентных частях ячейки) на двой-

ных $VO_2(OH)_2$ -тетраэдров. Тройные кольца ($2t, \Delta$) сочленяются общими тетраэдрами в вытянутую вдоль b П-образную цепочку, причем каждая четверка колец перемажется с одиночным тетраэдром (рис. 1), через который и осуществляется связь с соседними звеньями. Отдельный комплекс $[V_{11}O_{14}(OH)_8NO_2]^{-6}$ обладает симметрией двойной поворотной оси, которая проходит через центральный V_1 -тетраэдр. Каждый комплекс сочленяется с 4 идентичными, и в результате образуется борокислородная сетка, не плоская с П-образными выступами в противоположных (вдоль b) направлениях (рис. 3). Элементарную ячейку рассекают две таких сетки, формально связанные плоскостью скольжения b . Вокруг атомов Mg — два сорта кислородных координационных шестивершинников (рис. 2). Через достаточно искаженный Mg_1 -полиэдр проходит двойная винтовая ось. Mg_2 -шестивершинник характеризуется еще более неправильной формой. Mg -полиэдры не связаны друг с другом и цементируют соседние борокислородные слои, сочленяясь с ними всеми 6 вершинами. Каждый Mg_1 -полиэдр сцеплен с 3 борокислородными сетками: с V_1 -тетраэдром первой сетки — общим ребром $O_2 - O_2'$, с двумя другими сетками — парами общих вершин. Mg_2 -шестивершинник сцеплен с двумя борокислородными сетками тремя вершинами с каждой. Кислородные полиэдры жестко связаны; упрочнению структуры способствуют водородные связи. Проекция структуры преобразженскита на плоскость xz изображена на рис. 3.

Таблица 2
Баланс валентностей в преобразженските

Анионы	Катионы							Суммы валентных усилий
	Mg_1	Mg_2	V_1	V	V_3	V_2	V_5	
O_1								1,83
O_2^*	$2/6$	$2/6$	$3/4$	$3/3$	$3/4$			2,08
O_3^*				$3/3$				1,00
O_4		$2/6$		$3/3$				2,08
O_5		$2/6$			$3/4$		$3/3$	2,08
O_6^*					$3/4$			1,5
O_7^*	$2/6$					$3/4$		1,08
O_8		$2/6$				$3/4$		1,83
O_9						$3/4$	$3/4$	1,75
O_{10}		$2/6$					$3/3$	2,08
O_{11}^*		$2/6$						1,08
O_{12}^*	$2/6$						$3/4$	1,08

* Атом кислорода в группе OH .

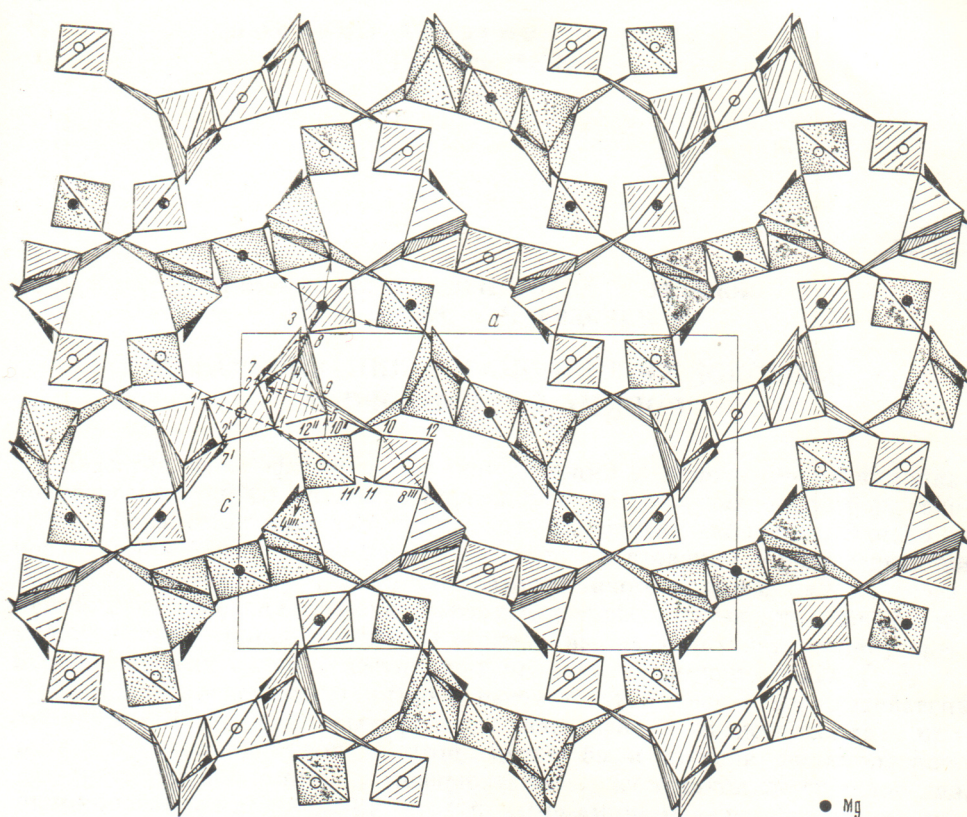


Рис. 3. Структура преобразженскита в координационных полиэдрах. Проекция вдоль b . Верхний боркислородный слой изображен линейной штриховкой, нижний — точечной. Стрелками указаны векторы Mg — O. Цифрами обозначены базисные атомы O; цифрами со штрихом — атомы O, связанные с базисными двойной поворотной осью, с двумя штрихами — плоскостью скольжения b , с тремя — двойной винтовой осью, параллельной направлению c , с четырьмя — плоскостью скольжения c

ной оси посреди двух O. Таким образом, в структуре можно считать обнаруженным водородокислородный комплекс HO_2 , подобный хорошо известному HF_2 .

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Я. Яржемский, ДАН, 111, № 5, 1087 (1956). ² В. В. Кондратьева, Зап. Всесоюз. мин. общ., 88, № 3, 330 (1959). ³ В. В. Кондратьева, Рентгенография минеральн. сырья, 2, 88 (1962). ⁴ И. М. Руманова, ДАН, 98, № 3, 399 (1954). ⁵ Е. Г. Фесенко, И. М. Руманова, Н. В. Белов, Кристаллография, 1, № 2, 171 (1956). ⁶ D. M. Sayre, Acta crystallogr., 5, № 1, 60 (1952). ⁷ W. Cochran, Acta crystallogr., 5, № 1, 65 (1952). ⁸ W. H. Zachariasen, Acta crystallogr., 5, № 1, 68 (1952). ⁹ С. В. Борисов, В. П. Головачев, Н. В. Белов, Кристаллография, 3, № 3, 269 (1958). ¹⁰ И. М. Руманова, А. Аширов, Кристаллография, 8, № 4, 517 (1963). ¹¹ И. М. Руманова, А. Аширов, Кристаллография, 8, № 6, 828 (1963). ¹² Е. Н. Куркутова, И. М. Руманова, Н. В. Белов, ДАН, 164, № 1, 90 (1965). ¹³ И. М. Руманова, Х. М. Курбанов, Н. В. Белов, Кристаллография, 10, № 5, 601 (1965). ¹⁴ Ю. Д. Кондрашев, Н. Н. Федорова, ДАН, 94, № 2, 229 (1954). ¹⁵ И. М. Руманова, Г. Ф. Володина, ДАН, 123, № 1, 78 (1958). ¹⁶ S. W. Peterson, H. A. Levy, J. Chem. Phys., 29, 948 (1958). ¹⁷ R. D. Ellison, H. A. Levy, Acta crystallogr., 19, № 2, 260 (1965).