

УДК 548.736.5

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО, Ю. М. БАРЫШНИКОВ, Д. П. ШАШКИН,
М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕНТАГИДРОБОРИТА



Пентагидроборит — крайний член в ряду природных водусодержащих метаборатов кальция, для всех представителей которого характерно постоянное отношение $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ при возрастающем содержании воды от коржинскита до пятиводного пентагидроборита, с чем, по-видимому, связано понижение симметрии в этом ряду, твердости и плотности.

Пересчет химического анализа исследуемого минерала (аналитики Н. Н. Кузнецова и Г. В. Розовская, SiO_2 2,80%, Al_2O_3 1,13%, Fe_2O_3 1,87%, CaO 27,27%, B_2O_3 28,35%, MgO 0,66%, H_2O 37,78%, $\Sigma = 99,86\%$) привел к валовой формуле $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, которая и была принята за исходную при исследовании кристаллической структуры.

Отобранные для рентгеноструктурного анализа изометричные обломки размером в тысячные доли кубического миллиметра юстировались по лауэ-граммам методом Уманского — Квитки ⁽¹⁾. Параметры триклинной ячейки, уточненные методом монокристалльной съемки на дифрактометре

Таблица 1
Пентагидроборит. Координаты базисных атомов

Атомы	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Атомы	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Ca	0,001	0,404	0,234	(OH) ₆	0,537	0,261	0,688
(OH) ₁	0,062	0,065	0,309	(OH) ₇	0,407	0,382	0,119
(OH) ₂	0,115	0,143	0,984	(H ₂ O) ₈	0,797	0,485	0,445
(OH) ₃	0,112	0,202	0,705	(H ₂ O) ₉	0,595	0,140	0,348
O ₄	0,856	0,347	0,808	B ₁	0,678	0,370	0,845
(OH) ₅	0,721	0,299	0,008	B ₂	0,001	0,190	0,785

ДРОН-1 ⁽²⁾ (лауэ-класс $C_i = \bar{1}$): $a = 7,875 \pm 0,002$ Å, $b = 6,534 \pm 0,002$ Å, $c = 8,104 \pm 0,002$ Å, $\alpha = 111^\circ 32'$, $\beta = 111^\circ 20'$, $\gamma = 72^\circ 42'$, $Z = 2$, $\rho_{\text{эксп}} = 2,00$ г/см³, $\rho_{\text{выч}} = 2,02$ г/см³.

Основной экспериментальный материал при расшифровке структуры пентагидроборита дали развертки слоевых (кфорограммы, MoK_α -излучение) $h0l$ — $h5l$, $0kl$ и $hk0$ ($\max \sin \theta / \lambda = 1,09$ Å⁻¹). Интенсивности рефлексов оценивались по стандартной 2^{1/4} шкале марок почернения.

Статистика интенсивностей по ⁽³⁾ с должным учетом «тяжелого» атома по В. В. Илюхину ⁽⁴⁾ для зон $h0l$, $0kl$ и $hk0$ была в пользу центросимметричной федоровской группы $P\bar{1}$.

Структура решена методом «тяжелого» атома ($r' = 1,1$), роль которого играл Са ($Z = 20$). На первом этапе в проекциях xz , yz и xy были локализованы атомы Са, а затем циклами последовательных приближений с промежуточными разностными синтезами и часть атомов О. Все базисные атомы были однозначно дифференцированы при переходе к трехмерным синтезам электронной плотности.

Уточнение модели выполнено методом наименьших квадратов по программе «Кристалл» ⁽⁵⁾ на ЭВМ БЭСМ-4 в Вычислительном центре Московского университета.

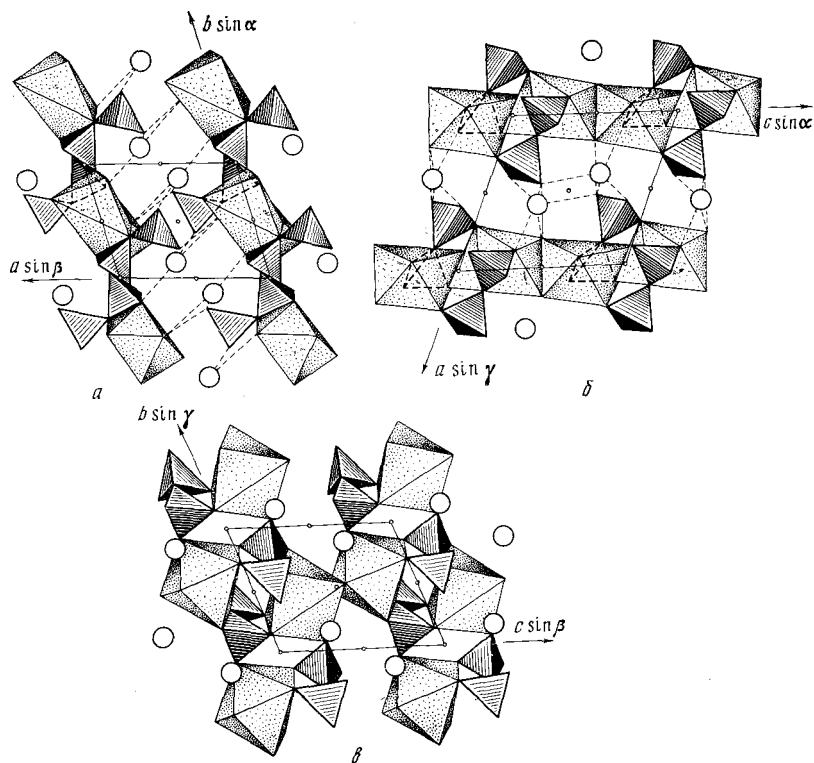


Рис. 1. Пентагидроборит $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. a — проекция xy , b — проекция xz , c — проекция yz

Координаты базисных атомов приведены в табл. 1. Заключительный фактор расходимости по ~ 2000 независимым ненулевым отражениям $R_{hkl} = 12,9\%$. Межатомные расстояния, вычисленные по этим координатам, собраны в табл. 2.

У атома Ca семь ближайших соседей O(OH) на расстояниях 2,37–2,57 Å. Если включить в координационную сферу Ca восьмой лиганд

Таблица 2
Межатомные расстояния в структуре пентагидроборита, Å

B ₁ -тетраэдр		B ₂ -тетраэдр		Ca-полиэдр	
B ₁ —O ₄ '	1,49	B ₂ —(OH) ₁ '	1,70	Ca—(OH) ₁	2,37
B ₁ —(OH) ₅ '	1,45	B ₂ —(OH) ₂ "	1,63	Ca—(OH) ₂ '	2,39
B ₁ —(OH) ₆ '	1,46	B ₂ —(OH) ₃ '	1,31	Ca—(OH) ₃ '	2,39
B ₁ —(OH) ₇	1,52	B ₂ —O ₄ '	1,30	Ca—O ₄ '	2,42
O ₄ '—(OH) ₅ '	2,39	(OH) ₁ '—(OH) ₂ "	2,40	Ca—(OH) ₅ "	2,39
O ₄ '—(OH) ₆ '	2,49	(OH) ₁ '—(OH) ₃ '	2,47	Ca—(H ₂ O) ₈ '	2,57
O ₄ '—(OH) ₇	2,39	(OH) ₁ '—O ₄ '	2,47	Ca—(H ₂ O) ₈ "	2,47
(OH) ₅ '—(OH) ₆ '	2,43	(OH) ₂ "—(OH) ₃ '	2,43	(OH) ₁ —(OH) ₂ '	3,04
(OH) ₅ '—(OH) ₇	2,45	(OH) ₂ "—O ₄ '	2,38	(OH) ₁ —(OH) ₅ "	3,36
(OH) ₆ '—(OH) ₇	2,35	(OH) ₃ '—O ₄ '	2,28 *	(OH) ₁ —(H ₂ O) ₈ '	3,02
Средн. B ₁ —O	1,48	Средн. B ₂ —O	1,49	(OH) ₁ —(H ₂ O) ₈ "	3,15
O—O	2,42	O—O	2,41	(OH) ₂ '—O ₄ '	3,17
				(OH) ₂ '—(OH) ₅ "	3,01
				(OH) ₂ '—(H ₂ O) ₈ "	4,27
				(OH) ₃ '—O ₄ '	2,28 *
				(OH) ₃ '—(OH) ₅ "	3,54
				(OH) ₃ '—(H ₂ O) ₈ '	3,08
				(OH) ₃ '—(H ₂ O) ₈ "	3,22
				O ₄ '—(OH) ₅ "	4,14
				O ₄ '—(H ₂ O) ₈ "	3,22
				(OH) ₅ "—(H ₂ O) ₈ '	3,18
				(H ₂ O) ₈ '—(H ₂ O) ₈ "	3,04 **
				Средн. Ca—O	2,43
				O—O	3,25

Примечание. Звездочкой отмечены общие ребра B-тетраэдра и Ca-полиэдра, двумя звездочками — общее ребро Ca-полиэдров.

O(OH), отстоящий от Ca на 3,58 Å, то получим искаженный куб, все грани которого сломаны по диагоналям (до общего их числа 12) *.

Анализ баланса валентности (табл. 3) в пентагидроборите приводит к следующему распределению анионов: в шести вершинах Ca-полиэдра находятся OH⁻-группы, седьмая же вершина занята молекулой H₂O. Два независимых В находятся в тетраэдрах, которые через общий атом О объединяются в островной двуядерный анион [B₂O(OH)₆]⁻². Эти диортогруппы сходны по строению с диортогруппой [Si₂O₇]⁻⁶ и выполняют в структуре пентагидроборита аналогичную роль цемента.

Таблица 3

Баланс валентных усилий на анионах в структуре пентагидроборита

Анионы	Катионы			$\sum \frac{\omega_i}{n_i}$
	Ca	B ₁	B ₂	
(OH) ₁	$\frac{2}{8}$	—	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
(OH) ₂	$\frac{2}{8} \times 2$	—	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
(OH) ₃	$\frac{2}{8}$	—	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
O ₄	$\frac{2}{8}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$
(OH) ₅	$\frac{2}{8}$	$\frac{3}{4}$	—	$\frac{1}{4}$
(OH) ₆	—	$\frac{3}{4}$	—	$\frac{3}{4}$
(OH) ₇	—	$\frac{3}{4}$	—	$\frac{3}{4}$
(H ₂ O) ₈	$\frac{2}{8} \times 2$	—	—	$\frac{1}{2}$
(H ₂ O) ₉	—	—	—	—

Основной мотив в структуре пентагидроборита четко выступает в проекции *xy* (рис. 1а) и представлен валентно насыщенными слоями в виде стенок (100), параллельных грани *bc*. Между слоями располагаются не входящие в координационные многогранники катионов молекулы H₂O. Эти H₂O выступают в роли соединительного звена между слоями, объединяя их в единый каркас через гидроксил-водородные связи, наряду с другими связями, существующими в структуре и показанными на рис. 1б и в пунктиром. Соответствующие связям расстояния O—OH колеблются от 2,62 до 2,97 Å (табл. 4).

Ca[B₂O(OH)₆]-стенки (рис. 1б) построены из спаренных Ca-семивершинников, на общем ребре которых центр инверсии. Центральный О диортогруппы [B₂O(OH)₆]⁻² участвуют в окружении Ca, и эти группы через общие ребра ** соединяют Ca-пары в слой, а сами двумя своими вершинами замыкаются на длинном ребре Ca-полиэдра (3,01 Å).

Диортоборатная группа [B₂O·(OH)₆]⁻², кроме пентагидроборита, обнаружена в пинноите Mg[B₂O·(OH)₆] (⁶). Координационный многогранник Mg в пинноите — октаэдр, в вершинах которого находятся груп-

Таблица 4

Межатомные расстояния (Å), отвечающие водородным связям в структуре пентагидроборита

(H ₂ O) ₉ —(OH) ₇	2,62
(H ₂ O) ₉ —(H ₂ O) ₈	2,87
(H ₂ O) ₉ —(OH) ₆	2,73
(H ₂ O) ₉ —(OH) ₃	2,74
(H ₂ O) ₉ —(OH) ₅	2,97
(OH) ₆ —(H ₂ O) ₈	2,74
(OH) ₈ —(OH) ₁	2,90
Средн. (H ₂ O)—(OH)	2,80

пы OH⁻. Через общие грани Mg-октаэдры и В-тетраэдры соединяются в трехмерную постройку, вытянутую вдоль оси *c*.

По сравнению с другими Ca-метаборатами — кальциборитом, вимситом, уралборитом и фроловитом — структура пентагидроборита (^{7, 8}) представ-

* Это роднит структуру пентагидроборита со структурами фроловита, уралборита и кальциборита, в которых атом Ca тоже окружен восемью O(OH) в вершинах дельтадодекаэдра.

** Общие ребра Ca-многогранников и В-тетраэдров в соответствии с правилом Полинга укорочены.

ляется более рыхлой. $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$ -слои в структуре этого минерала, так же как и в фроловите, соединяются водородными связями. Но если в структуре фроловита водородные связи соединяют в слои непосредственно Са-полиэдры, то в пентагидроборите расстояние между слоями увеличено приблизительно на длину ребра В-тетраэдра, и объединение слоев происходит через водородные связи от В-тетраэдров к Са-полиэдрам. На рис. 1а хорошо виден «шипообразный» характер строения слоя, в котором В(ОН)-тетраэдры обращены в сторону соседнего слоя.

Молекулы H_2O расположены в каналах, две стенки которых выложены Са-полиэдрами, а две другие В-тетраэдрами.

В соответствии с расшифрованной структурой развернутая формула пентагидроборита — $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученная структура хорошо объясняет совершенную спайность, согласующуюся со слоистым строением минерала.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 IX 1972

Всесоюзный институт минерального сырья
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Уманский, С. С. Квитка, Рентгеноструктурный анализ неограниченных кристаллов, Изд. АН СССР, 1951. ² Д. М. Хейкер, Докторская диссертация, 1972. ³ E. P. Howells, D. C. Phillips, D. Rogers, Acta crystallogr., 3, 240 (1950). ⁴ В. В. Илюхин, Кристаллография, 7, в. 5 (1962). ⁵ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968. ⁶ F. Paton, S. J. McDonald, Acta crystallogr., 10, 653 (1957). ⁷ Сборн. Проблемы кристаллологии, М., 1971. ⁸ Ю. Р. Егоров-Тисменко, А. Е. Гущина и др., ДАН, 202, № 1 (1972).