

Н. А. ЯМНОВА, Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО, М. А. СИМОНОВ,
академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЛОНГОИТА
 $\text{Ca}_2[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]\text{Cl}$

Солонгоит * — новый Cl-содержащий кальциевый борат обнаружен, описан и передан нам для исследования С. В. Малинко (¹).

За исходную при рентгеновском анализе принята формула из (¹) $\text{Ca}_4\text{B}_6\text{ClO}_8(\text{OH})_9$.

В моноклинной ячейке (Лауэ-класс $2/m$) с параметрами, уточненными на автодифрактометре $P\bar{1}$ «Синтекс»: $a=7,955\pm 0,003$, $b=12,570\pm 0,005$, $c=7,241\pm 0,003$ Å; $\gamma=86^\circ,11\pm 0^\circ,03$; при удельном весе $d=2,514$ г/см³ содержится $Z=2$ формульных единицы.

Экспериментальный материал для структурной расшифровки солонгоита — 1369 независимых ненулевых отражения — зарегистрирован ($2\theta:\theta$)-методом с переменной скоростью сканирования 6—24°/мин на том же автодифрактометре $P\bar{1}$ (Mo-излучение, графитовый монохроматор, $-15\leq h\leq 13$, $0\leq k\leq 24$, $0\leq l\leq 14$).

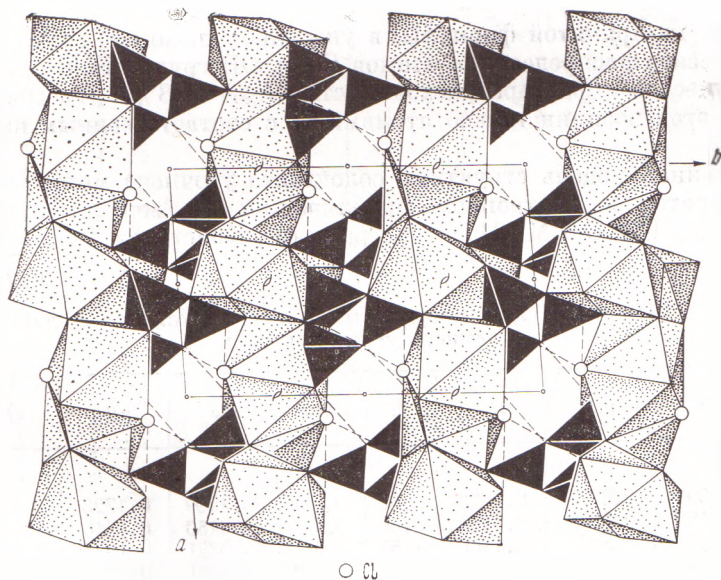


Рис. 1. Солонгоит $\text{Ca}_2[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]\text{Cl}$, проекция xz . Пунктиром показаны H-связи

Систематические погасания однозначно указывали на фьедоровскую группу $C_{2h}^5=P2_1/b$.

Анализ харкеровских сечений трехмерной функции Патерсона и пиков взаимодействия позволил локализовать два базисных катиона Ca. В ходе последовательных приближений локализованы 8 базисных атомов

* Назван по месторождению.

О и три В. На построенном трехмерном распределении электронной плотности выявился максимум с координатами $x=0,101$; $y=0,385$; $z=0,436$ (четырёхкратное общее положение), который сравним по мощности с максимумами, отвечающими катионам Са, и был нами отождествлен как Cl. Атом Cl в указанной позиции, прибавленный к найденным базисным атомам, снизил фактор расходимости с $R_{hkl}=28,9\%$ до $15,3\%$.

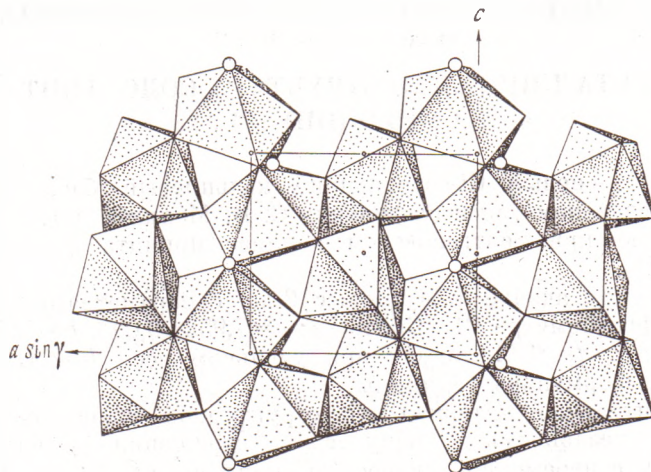


Рис. 2. Фрагмент структуры солонгоита $\text{Ca}_2[\text{V}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]\text{Cl}$. Стенка из двух сортов Са-полиэдров

Исходя из принятой формулы, в указанной позиции возможно лишь статистическое распределение атомов Cl- и OH-групп. Большое значение «статистического» фактора расходимости ($R_{hkl}=16,8\%$) указывает на заполнение этой позиции только атомами Cl с соответственным изменением формулы.

Полученная модель структуры солонгоита уточнена методом наименьших квадратов в изотропном приближении в Вычислительном центре МГУ на ЭВМ БЭСМ-4М по программам «Кристалл» (2) до $R_{hkl}=6,0\%$

Таблица 1

Солонгоит $\text{Ca}_2[\text{V}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]\text{Cl}$. Координаты базисных атомов и индивидуальные температурные поправки

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j	Атом	x/a	y/b	z/c	B_j
Ca ₁	0,0901	0,2377	0,1593	0,66	O ₅	0,4299	0,4723	0,2211	0,77
Ca ₂	0,5169	0,2975	0,3599	0,56	O ₆	0,3250	0,1510	0,3752	0,70
Cl	0,1014	0,3854	0,4356	1,53	(OH) ₇	0,0321	0,1388	0,4250	0,90
(OH) ₁	0,2916	0,0948	0,0577	0,91	O ₈	0,7761	0,5359	0,0197	0,85
O ₂	0,3374	0,3226	0,0712	0,70	B ₁	0,7934	0,3910	0,6004	0,71
(OH) ₃	0,5582	0,1322	0,1679	0,89	B ₂	0,4029	0,0836	0,2214	0,49
(OH) ₄	0,7813	0,3362	0,1829	0,91	B ₃	0,3307	0,4298	0,0864	0,54

(4,5% по 1133 отражениям). Заключительные координаты базисных атомов с температурными поправками и отвечающие им межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2.

Два сорта катионов Са, как и в ранее изученных Са-метаборатах (3-6), находятся в восьмивершинниках с тем отличием, что две вершины Са₁-полиэдра заняты атомами Cl. Атомы В₁ и В₂ с 4 ближайшими соседями на расстояниях В₁-O(OH)=1,43-1,51; В₂-O(OH)=1,46-1,51 и

V_3 в окружении трех O на расстояниях $V_3-O=1,35-1,39 \text{ \AA}$ образуют кольцо $[V_3O_4(OH)_4]$.

Баланс валентных усилий позволил дифференцировать в анионной части структуры O и OH^- .

Основой структуры солонгоита (рис. 1), как и нифонтовита (⁴), можно считать стенки из Ca -полиэдров, параллельные (010) и связанные между собой борокислородными радикалами $[V_3O_4(OH)_4]$. Объединению стенок также способствуют H -связи: $(OH)_1-O_6=2,42$; $(OH)_1-Cl=3,12$; $(OH)_3-O_2'=3,10$; $(OH)_3-Cl''=3,18 \text{ \AA}$.

Архитектура катионного слоя показана на рис. 2. Ca -полиэдры двух сортов, располагаясь один над другим вдоль винтовых осей 2_1 , находящихся в плоскости стенок, объединяются по общим ребрам в бесконечный слой.

В соответствии с расшифрованной структурой развернутая формула солонгоита $Ca_2[V_3O_4(OH)_4]Cl$ с 4 такими единицами в элементарной ячейке.

Авторы выражают благодарность С. В. Малинко за любезно предоставленные кристаллы и Е. П. Железину за помощь в получении экспериментальных данных.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Малинко, Зап. Всесоюз. мин. общ., № 1 (1974). ² А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968. ³ Д. П. Шашкин, М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 195, № 2 (1970); т. 182, № 4 (1968); т. 189, № 3 (1969). ⁴ Ю. К. Егоров-Тисменко, М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 210, № 3 (1973). ⁵ Ю. К. Егоров-Тисменко, А. Е. Гущина и др., ДАН, т. 202, № 1 (1972). ⁶ Ю. К. Егоров-Тисменко, Ю. М. Барышников и др., ДАН, т. 208, № 5 (1972).