

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОЙ РАЗНОВИДНОСТИ
ДОДЕКАБОРАТА СВИНЦА $Pb_6(Li_{0.65}Na_{0.19})[B_{12}O_{24}]I_{0.84} \cdot 0.168H_2O$
И ЕЕ СОПОСТАВЛЕНИЕ С БЕРИЛЛОМ И КОРДИЕРИТОМ

© 2013 г. Е. Л. Белоконева, И. К. Деркач, О. В. Димитрова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 10.04.2012 г.

В гидротермальных условиях получены кристаллы нового представителя додекаборатов с кольцевым радикалом $Pb_6(Li_{0.65}Na_{0.19})[B_{12}O_{24}]I_{0.84} \cdot 0.168H_2O$, пр. гр. $R\bar{3}m$. Структура определена без предварительного знания химической формулы. Она близка к исследованному ранее додекаборату $Pb_6[B_{12}O_{24}] \cdot H_2O$, в отличие от которого в каналах структуры имеются примесные ионы йода, лития и молекулы воды, заселяющие свои позиции с дефицитом. Существование двух разновидностей связано с присутствием ионов-минерализаторов в концентрированном растворе при кристаллизации нового додекабората, что определяет ионообменные свойства кристаллов. Проведено сравнение со сходными по строению бериллом и кордиеритом, способными к захвату в каналы различных группировок. Рассмотрены структуры синтетических додекаборатов Na и Ag с аналогичными, но искаженными додекаборатными кольцевыми радикалами.

DOI: 10.7868/S0023476113030041

ВВЕДЕНИЕ

Бораты представляют собой оригинальный и разнообразный в структурном отношении класс неорганических соединений. Среди природных боратов известны минералы, содержащие разнообразные катионы и анионы как основополагающие в составе, так и примесные. Синтетические соединения получены также для широкого спектра элементов. Для боратов выявлены разнообразные анионные радикалы, предложена их систематика, базирующаяся на принципе [1] и примененная в наиболее распространенной и признанной систематике минералов [2]. В ней выделены структурные борокислородные блоки, содержащие от одного до шести борокислородных полиэдров. Согласно этой систематике, анионный радикал, содержащий более шести атомов бора, относится к полиборатам (мегаборатам). Число представителей данной рубрики, содержащей комбинации простейших борокислородных блоков, постоянно растет, что связано с получением и изучением структуры новых более сложных соединений. Ранее были получены и структурно изучены бораты, содержащие кольцевой анионный радикал из шести тетраэдров, к которым присоединены шесть треугольников, т.е. додекаборатный радикал $[B_{12}O_{24}]^{12-} - 12[6T + 6\Delta]$. Наиболее ранняя работа [3] посвящена моноклинному синтетическому борату $Na_8[B_{12}O_{20}(OH)_4]$, в котором впервые был обнаружен новый полиборатный анион – псевдогексагональное додекаборатное кольцо – найденный позднее в моноклинном синтетическом

борате $Ag_6[B_{12}O_{18}(OH)_6] \cdot 3H_2O$ [4]. В синтетическом борате $Pb_6[B_{12}O_{24}] \cdot H_2O$ [5], обладающем ромбодрической тригональной симметрией, псевдосимметрия кольца реализована как истинная $\bar{3}m$. Список соединений, обладающих данным оригинальным радикалом, пополнен боратом $Zn_6[B_{12}O_{24}] \cdot 6.72H_2O$ [6], кристаллизующимся в той же пр. гр. $R\bar{3}m$, что и борат свинца. Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию кристаллической структуры нового бората свинца $Pb_6(Li_{0.648}Na_{0.192})[B_{12}O_{24}]I_{0.84} \cdot 0.168H_2O$ (I) – разновидности $Pb_6[B_{12}O_{24}] \cdot H_2O$ с тем же кольцевым додекаборатным радикалом $[B_{12}O_{24}]^{12-}$, но с рядом примесных ионов в каналах структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и свойства кристаллов. Монокристаллы I получили в ходе исследования фазообразования в системе $PbO-B_2O_3-H_2O$. Эксперименты проводили в стандартных автоклавах объемом 5–6 см³, в качестве защитного покрытия использовали фторопласт. Параметры синтеза: $t = 270-280^\circ C$ и $p \sim 70$ атм; нижний предел температуры ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний – возможностями аппаратуры. Продолжительность опытов (18–20 сут) отвечала полному завершению реакции, коэффициент заполнения автоклава выбирали таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Массовое соотношение оксидов: $PbO : B_2O_3 = 1 : 3$.

В растворе минерализатора с концентрацией 15 мас. % присутствовали ионы Li^+ , Na^+ , I^- , CO_3^{2-} . Образовавшиеся кристаллы были бледно-зелеными, имели жирноватый блеск и перламутровый отлив, кристаллизовались в сростках и щетках размером до 2 мм. Выделялись изометричные разновидности размером до 0.5 мм, имеющие форму, близкую к ромбоэдру. Состав кристаллов **I**, определенный методом рентгеноспектрального анализа в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронзондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV, показал присутствие атомов Pb и I.

Рентгеноструктурное исследование. Определение и уточнение параметров элементарной ячейки очень малого прозрачного кристалла **I** с формой, близкой к ромбоэдру, а также получение набора экспериментальных данных для расшифровки структуры выполнены на дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором (табл. 1). Была выбрана тригональная ячейка, параметры которой совпали с параметрами ячейки исследованного ранее Рб-бората **II** [5], который кристаллизовался в форме бесцветных прозрачных ромбоэдров. Набор данных получен в полной сфере обратного пространства. Обработка данных выполнена с использованием программы CrysAlis. Индексирование рефлексов показало, что практически все они отвечают выбранным параметрам, и образец является монокристаллом. Рефлексы были усреднены в соответствующем дифракционном классе с учетом фриделевых пар. Погасания рефлексов свидетельствовали об *R*-решетке, как и в случае кристалла **II**. Аналогично структуре **II** для структуры **I** в комплексе программ CSD методом тяжелого атома в пр. гр. $R\bar{3}m$ найдена позиция атома Pb в общем положении. Методом последовательных приближений из разностных синтезов найдены позиции трех независимых атомов O и затем двух атомов B в треугольной и тетраэдрической координациях на основе межатомных расстояний O—O и B—O. Полученная модель структуры уточнена с использованием комплекса программ SHELX сначала в изотропном, а затем анизотропном приближениях тепловых колебаний атомов методом наименьших квадратов с введением поправки на аномальное рассеяние. Модели структур **I** и **II** совпали. Анализ поделенности кислородных вершин в борокислородном радикале показал, что как и ранее, три атома O являются мостиковыми между B-полиэдрами (треугольниками BO_3 и тетраэдрами BO_4). В отличие от кристалла **II** на разностных синтезах электронной плотности локализованы многочисленные пики в каналах структуры, отождествленные с примесями ионов йода и лития (и частично натрия), поскольку раствор насыщен ими как минерализаторами.

Таблица 1. Характеристики эксперимента и уточнения структуры $\text{Pb}_6(\text{Li}_{0.65}\text{Na}_{0.19})[\text{B}_{12}\text{O}_{24}\text{I}_{0.84} \cdot 0.168\text{H}_2\text{OI} (\text{I})$

<i>M</i>	1869.45
<i>T</i> , К	293
Сингония, пр.гр., <i>Z</i>	Тригональная, $R\bar{3}m$, 3
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	11.4721(2), 17.2285(4)
<i>V</i> , Å ³	1963.65(7)
<i>D_x</i> , г/см ³	4.743
Излучение; λ, Å	MoK _α , 0.71073
μ, мм ⁻¹	39.338
Размер образца, мм	0.09 × 0.17 × 0.23
Дифрактометр	Xcalibur S
Тип сканирования	ω
θ _{max} , град	32.69
Пределы <i>hkl</i>	−16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, −16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, −25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Количество рефлексов измеренных/независимых/рефлексов с $I \geq 1.96\sigma(I)/R_{\text{int}}$	18554/892/721/0.118
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0373P)^2]$, $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$
Число параметров	43
<i>R_{all}</i>	0.048
<i>R_{gt}</i> , <i>R_{wgt}</i>	0.030, 0.0718
<i>S</i>	1.097
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	−2.14/5.63
Программы	CSD, SHELX

рами. Примесь иода зафиксирована микроанализом, в то время как примесь лития установить было невозможно. Положения всех этих пиков соответствовали частным позициям пр. гр. $R\bar{3}m$. Наиболее высокий пик, исходя из его положения и расстояния до других атомов в структуре, отвечал атомам иода в позиции I(1), заселенность которой (табл. 2) откорректирована по минимальному фактору расходимости и удовлетворительным тепловым поправкам. Позиция, соответствующая центру уплощенного октаэдра из атомов O, отождествлена с катионом лития (и частично натрия) на основе межатомных расстояний, состава кристаллов и минерализаторов. Заселенность позиции определена при тех же критериях уточнения с варьированием соотношения Li : Na. Исходя из анализа величин тепловых параметров также уточнена позиция, частично заселенная молекулой воды Ow и примесью более тяжелого йода (табл. 2). На итоговом разностном синтезе электронной плотности имелся лишь небольшой пик с координатами 0 0 0.042 вблизи позиции 000, учесть который было затруднительно в связи с малой заселенно-

Таблица 2. Координаты базисных атомов структуры **I** и эквивалентные тепловые изотропные параметры

Атом	Позиция	Симметрия	Кратность	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Pb	18h	m	0.5	0.07355(4)	0.53677(2)	0.33905(2)	0.0114(1)
B(1)	18g	2	0.5	0.5237(5)	0.0475(11)	0.0828(6)	0.011(2)
B(2)	18h	m	0.5	0.66667	0.1064(9)	0.83333	0.009(2)
O(1)	36i	1	1.	0.3353(4)	0.0636(4)	0.7738(3)	0.011(1)
O(2)	18h	m	0.5	0.1810(6)	0.0905(3)	0.6963(4)	0.014(1)
O(3)	18h	m	0.5	0.5662(3)	0.1324(7)	0.7948(4)	0.010(1)
I(1)	6c	$3m$	0.056	0	0	0.0983(3)	0.041(1)
I(2)	3a	$\bar{3}m$	0.014	0	0	0	0.099(1)
Ow	3a	$\bar{3}m$	0.014	0	0	0	0.099
Li	3b	$\bar{3}m$	0.054	0	0	0.5	0.041(1)
Na	3b	$\bar{3}m$	0.016	0	0	0.5	0.041

Таблица 3. Межатомные расстояния в структуре **I**

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
P–O(2) × 2	2.329(2)	B(1)–O(1) × 2	1.358(7)	B(2)–O(1) × 2	1.462(7)
Pb–O(3)	2.379(6)	B(1)–O(2)	1.387(12)	B(2)–O(3) × 2	1.484(7)
Pb–O(1) × 2	2.882(8)				
Pb–O(1') × 2	2.979(8)	(Li,Na)–O(3) × 6	2.104(6)		

стью, что свидетельствовало о разупорядочении анионов йода в канале вдоль оси c . Учет анизотропных тепловых смещений атомов-примесей не проводился из-за малой заселенности позиций. Итоговая формула $\text{Pb}_6(\text{Li}_{0.65}\text{Na}_{0.19})[\text{B}_{12}\text{O}_{24}]\text{I}_{0.84} \cdot 0.168\text{H}_2\text{O}$ электронейтральна. Поглощение для кристалла **I** не учитывалось, поскольку был получен низкий фактор расходимости, в то время как введение поправки на поглощение с учетом огранки кристалла произвольной формы вносит свои погрешности. Характеристики эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты атомов – в табл. 2, основные межатомные расстояния – в табл. 3, информация о структуре имеется в банке данных ICSD, номер депозита 424356.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура новой разновидности **I** додекабората свинца основными фрагментами повторяет исследованную ранее структуру **II**: их борокислородные радикалы представляют собой шестичленные кольца из В-тетраэдров, подобные, например, силикатному берилловому, которые обрамлены шестью В-треугольниками, так что в радикале представлено 12 атомов бора. Кольца $[\text{B}_{12}\text{O}_{24}]^{12-}$ находятся на оси c на уровнях $\sim 1/6$, $\sim 1/2$ и $\sim 5/6$. Межатомные расстояния В–О в тетраэдре, как это наблюдалось для силикатов,

слегка увеличены для мостиковых атомов О(3) (табл. 3) в сравнении с концевыми связями с О(1). В В-треугольнике атом В(1) слегка удален от концевого атома О(2). В целом и тетраэдр, и треугольник искажены мало, о чем свидетельствует небольшой разброс величин межатомных расстояний. По имеющейся номенклатуре [1, 2] бораты **I** и **II** относятся к додекаборатам с изолированным кольцевым радикалом, составленным из 6Т и 6Δ, а радикал можно записать как 12 : [6Т + 6Δ]. В кольце нет гидроксильных групп, а только атомы кислорода. Симметрия кольца $\bar{3}m$ (рис. 1) и в соответствии с ней наружные треугольники бора, как лепестки цветка, наклонены попеременно то выше, то ниже уровня тетраэдров. Три кольца расположены в структуре по закону R-решетки и центрированы в точках (00), (2/3 1/3) и (1/3 2/3) в плоскости ab (рис. 1а), находясь на оси c , на уровнях 1/2, 5/6 и 1/6 соответственно (рис. 1б). Тройки атомов Pb, образованные осью 3, располагаются над и под борокислородными кольцами, соответствуя высотам 0, 1/3, 2/3 (рис. 1б). Один независимый атом Pb (к.ч. = 7), как и ранее, окружен тремя атомами О(2), О(2'), О(3) на коротких расстояниях (табл. 3), в то время как четыре других симметрично размноженных атома О(1) удалены от Pb на расстояния, приближающиеся к 3 Å. Подобное искажение координационной сферы характерно для атомов Pb, имеющих неподеленную электронную пару, располагающуюся в

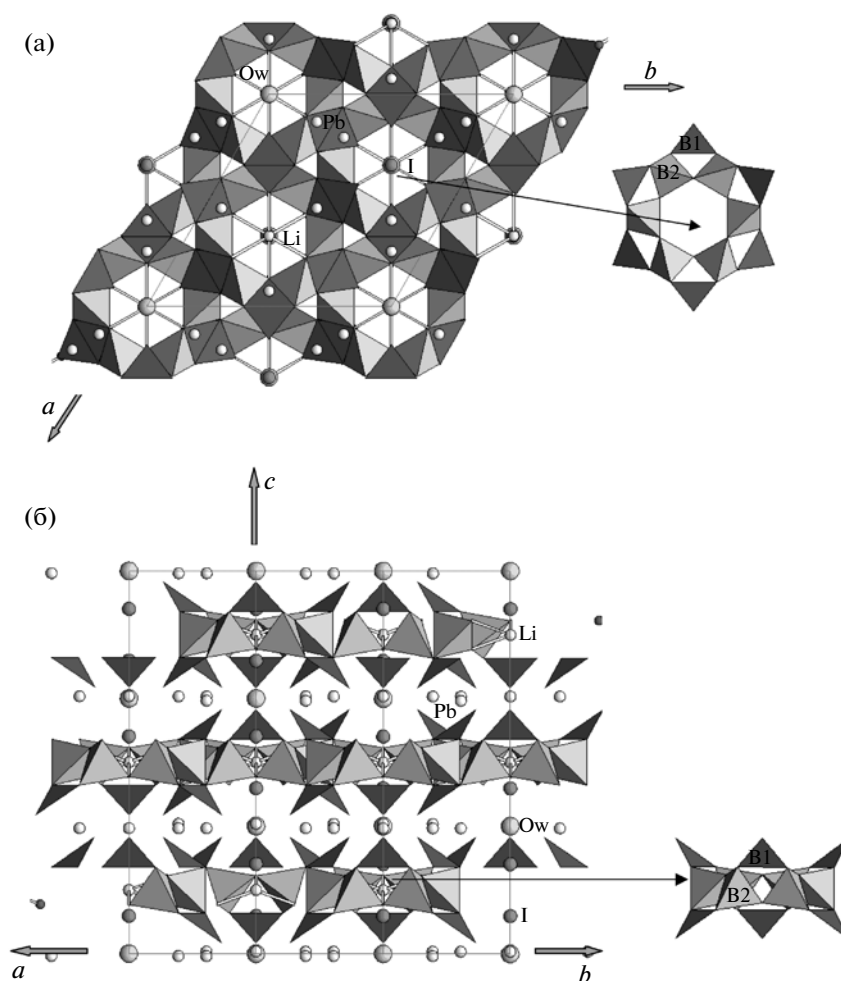


Рис. 1. Проекция структуры $\text{Pb}_6(\text{Li}_{0.648}\text{Na}_{0.192})[\text{B}_{12}\text{O}_{24}]\text{I}_{0.84} \cdot 0.168\text{H}_2\text{O}$ на плоскость ab (а) и боковая проекция (б). Атомы В в окружении О изображены в виде тетраэдров и треугольников, атомы Pb, Li, I, Ow – шарами, жирными линиями выделены связи Li–O, борокислородное кольцо показано отдельно.

плоскости m и ориентированную в направлении удаленных атомов О, т.е. вовне тройных колец из атомов Pb.

В новую разновидность I додекабората свинца в отличие от исследованного ранее кристалла II вошли примесные ионы за счет присутствия в растворе при кристаллизации минерализаторов в высокой концентрации. Это выявило ионообменные свойства кристаллов данного структурного типа. В центре каждого борокислородного кольца находятся ионы Li^+ и Na^+ , координированные шестью атомами О(3), мостиковыми в борокислородном кольце, образующими уплощенный октаэдр. Галоген I заселяет канал как ионкомпенсатор вблизи начала координат на высотах $z = 0.098$ и $z = 0$ (табл. 2), а также частично позицию с $z = 0.042$. По-видимому, именно присутствие йода обуславливает зеленоватую окраску кристаллов I, в то время как кристаллы II – бесцветные. Отмеченное сходство со структурой берилла

подтверждается наличием сквозных широких каналов вдоль осей c обеих структур. Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ с его разновидностями, как и родственный кордиерит $(\text{Al}_2\text{Si})\text{Mg}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}]$, относится к кристаллам, обладающим способностью к захвату в каналы структуры различных группировок, в том числе органических, а также к ионообмену. Полученные и исследованные додекабораты свинца обладают теми же перспективными для применения свойствами. Природные бериллы и кордиериты, как правило, содержат примеси Na и Ow, при этом атомы Na занимают позиции в каналах структур на уровнях кремнекислородных колец, а Ow, CO_2 и другие – между кольцами [7] (рис. 2). То же самое наблюдается и в додекаборате I, где атом Na находится в канале в центре борокислородного кольца, а Ow – в канале между борокислородными кольцами.

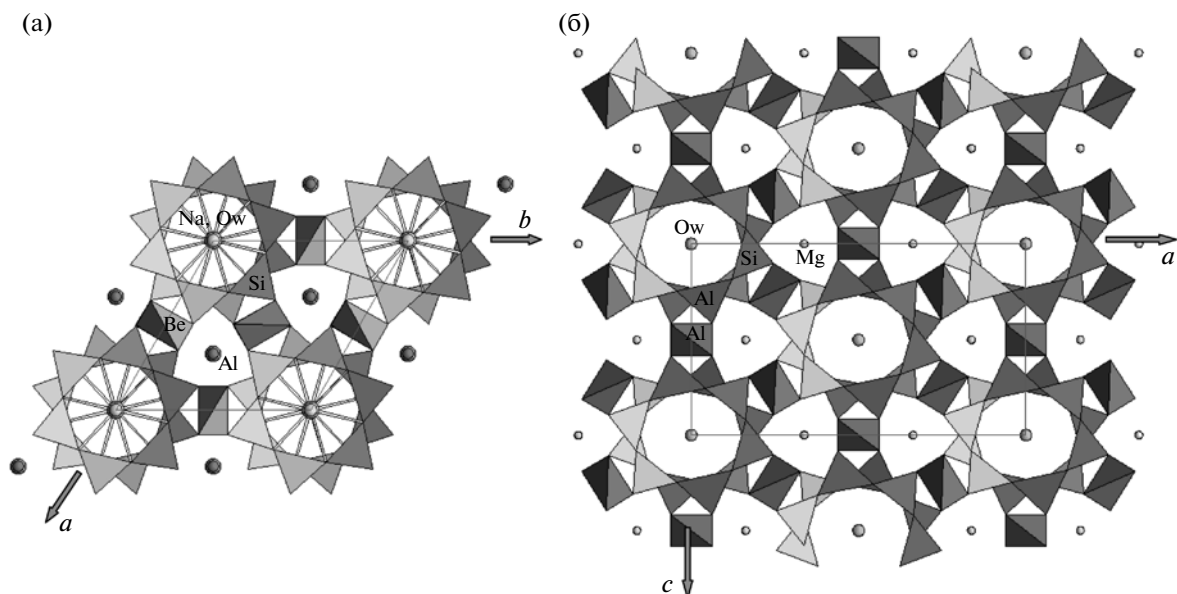


Рис. 2. Структуры берилла (а) и кордиерита (б) в проекции вдоль каналов: атомы Si, Al, Be в окружении O изображены в виде тетраэдров; атомы Na, Mg, Ow – шарами, жирными линиями выделены связи Na–O.

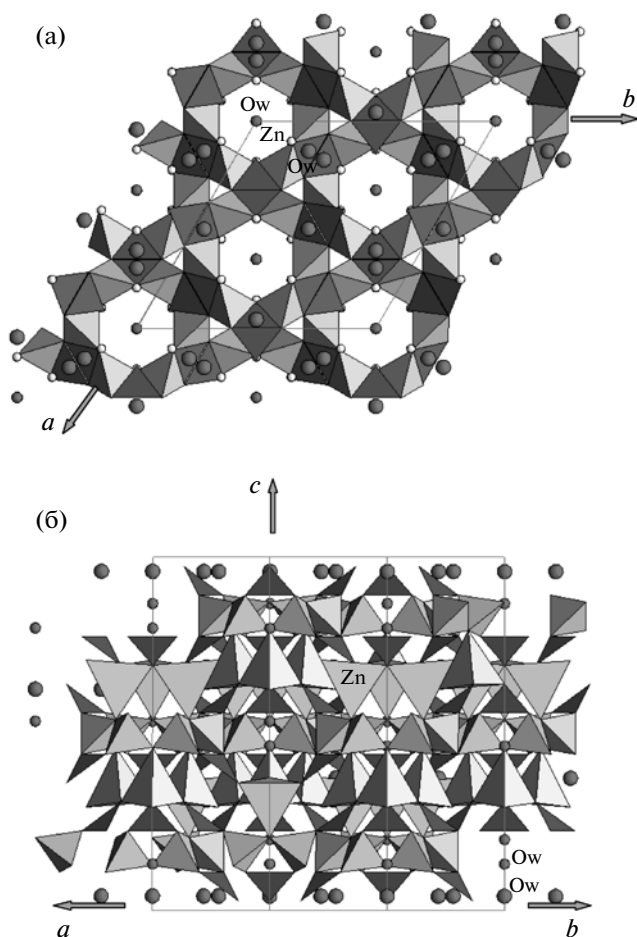


Рис. 3. Проекция структуры $Zn_6[B_{12}O_{24}] \cdot 6.72H_2O$ на плоскость ab (а) и боковая проекция (б). Атомы В в окружении O изображены в виде тетраэдров и треугольников, атомы Ow – шарами. Атомы Zn изображены шарами (а) и виде тетраэдров (б).

Синтетический додекаборат $Zn_6[B_{12}O_{24}] \cdot 6.72H_2O$ кристаллизуется в той же пр. гр. $R\bar{3}m$. При полностью идентичном борокислородном додекаборатном радикале и расположении колец на тех же уровнях по оси c атомы Zn в силу их меньшего ионного радиуса по сравнению с атомами Pb смещены к центрам борокислородных колец и соответственно каналов структуры (рис. 3а). Изменилась и их координация: это слегка искаженные тетраэдры, объединенные в тройки и попеременно ориентированные своими вершинами вдоль оси c (рис. 3б). Расстояния Zn–O составляют $\sim 2 \text{ \AA}$. Если сравнить позиции атомов Zn и Pb, то их z -координаты близки друг другу, а x - и y -координаты у Zn меньше, и атомы Zn находятся непосредственно на стенках каналов. В структуре имеются две позиции для молекул воды, одна практически совпадает с позицией атомов йода в канале, а другая участвует в координации атомов Zn.

Два синтетических бората $Na_8[B_{12}O_{20}(OH)_4] \cdot 3H_2O$ и $Ag_6[B_{12}O_{18}(OH)_6] \cdot 3H_2O$ имеют тот же самый додекаборатный радикал, однако расположение колец в пространстве иное, чем в рассмотренных соединениях. В тригональных ромбоэдрических структурах кольца размножены R -трансляциями на три уровня в ячейке, а в моноклинных Na- и Ag-боратах кольца располагаются на двух высотах в ячейках вдоль оси c , будучи размноженными плоскостями c одной и той же пр. гр. $P2_1/c$. Несмотря на некоторое различие параметров ячеек и углов моноклинности, структуры обоих соединений практически идентичны (рис. 4). На уровне $1/2$ по осям a расположены кольца, а между ними – катионы Na и Ag. Существенно больший

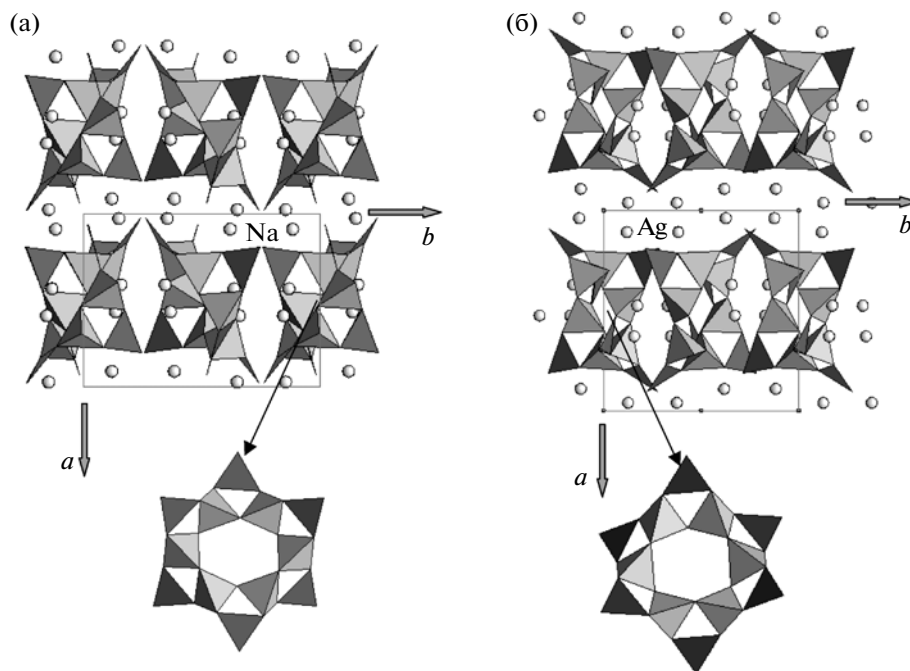


Рис. 4. Проекция структур $\text{Na}_8[\text{B}_{12}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ (а) и $\text{Ag}_6[\text{B}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б) на плоскость ab : атомы В в окружении О изображены в виде тетраэдров и треугольников, атомы Na, Ag – в виде шаров, борокислородное кольцо показано отдельно.

ионный радиус Ag приводит к увеличению размера оси a . Кольца сохраняют тригональную псевдосимметрию при истинной, отвечающей центру инверсии $\bar{1}$, при этом кольцо в Ag-борате более симметрично.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в проведении дифракционного эксперимента и сотрудникам кафедры петрологии за помощь в определении состава кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00544а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Christ C.L., Clark J.P. // *Phys. Chem. Mineral.* 1977. V. 2. P. 59.
2. Strunz H. // *Eur. J. Mineral.* 1997. V. 9. P. 225.
3. Menchetti S., Sabelli C. // *Acta Cryst. B.* 1979. V. 35. P. 2488.
4. Skakibaie-Moghadam M., Heller G., Timper U. // *Z. Kristallogr.* 1990. B. 190. S. 85.
5. Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Корчешкина Т.А. // *Журн. неорган. химии.* 1999. Т. 44. С. 187.
6. Chouthury A., Neercy S., Natarajan S., Rao C.N.R. // *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 2002. № 1. P. 1535.
7. Белоконева Е.Л., Евдокимова О.А., Цирельсон В.Г., Урусов В.С. // *Вестн. МГУ. Сер. Геология.* 1992. № 1. С. 60.