

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

Посвящается памяти Н.В. Белова

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ
И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА
ГЕКСАГИДРОБОРИТА

© 2011 г. Н. А. Ямнова, Е. Ю. Боровикова, О. В. Димитрова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: natalia-yamnova@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.06.2011 г.

Кристаллическая структура синтезированного гидротермальным методом при перекристаллизации кальциборита CaB_2O_4 (M) в системе $M - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($t = 250^\circ\text{C}$, $P = 70\text{--}80$ атм.) аналога гексагидроборита $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($a = 7.9941(3)$, $b = 6.6321(2)$, $c = 7.9871(3)$ Å, $\beta = 104.166(4)^\circ$, $V = 410.58(3)$ Å³, пр. гр. $P2/c$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1.891$ г/см³; автодифрактометр Xcalibur S (CCD), 1196 рефлексов с $I > 2\sigma(I)$, λMoK_α) уточнена МНК в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов, локализованы атомы Н, $R_1 = 0.0260$). Основу структуры синтетического гексагидроборита составляют бесконечные вдоль оси c колонки из Са-полиэдров, связанных по ребрам между собой и с $[\text{B}(\text{OH})_4]$ -ортотетраэдрами. Трансляционно-идентичные по двум другим осям колонки объединены лишь водородными связями. Наличие более прочной связи дискретных (Са–В–О)-колонок вдоль кратчайшей ($b = 6.6$ Å) оси объясняет возможность смещения колонок на $1/2T_b$ и образование второй модификации $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Проведены ИК-спектроскопические исследования кристаллов синтетического гексагидроборита и кристаллохимический анализ ряда природных метаборатов с общей формулой $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$, $n = 0\text{--}6$), крайними членами которого являются кальциборит CaB_2O_4 и гексагидроборит $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

ВВЕДЕНИЕ

При моделировании процессов минералообразования в гидротермальных условиях в системе $M\text{--B}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ (где $M = \text{CaB}_2\text{O}_4$ (кальциборит)) представляет интерес исследование влияния концентрации оксида бора на формирование типа боратного аниона и TP -условий на его устойчивость. В ходе серии экспериментов по перекристаллизации кальциборита при $t = 250^\circ\text{C}$ и $P = 70\text{--}80$ атм с варьированным соотношением исходных компонентов $M:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:(1\text{--}3)$ получены бесцветные, прозрачные, уплощенно-призматические кристаллы размером до 1 мм. Сравнение дифрактограммы порошка синтезированных кристаллов с имеющимися данными ICDD выявило близость полученного соединения с природным Са-боратом гексагидроборитом $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($a = 8.012$, $b = 6.649$, $c = 8.006$ Å, $\beta = 104.21^\circ$, пр. гр. $P2/c$) и двумя синтетическими модификациями (I и II) того же состава. Метрические характеристики элементарной ячейки фазы (II) идентичны гексагидробориту, а фазы (I) — отличаются удвоением параметра a и повышением симметрии до пр. гр. $C2/c$. Гексагидроборит структурно изучен в [1], обе синтетические модификации $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — в [2]. *ОД-*

характер структур модификаций $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, предполагающий возможность кристаллизации новых фазовых разновидностей, а также отсутствие в [2] данных по локализации атомов Н при высоких значениях ($>10\%$) R -факторов недостоверности определили целесообразность уточнения структуры синтезированного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальный материал для рентгеноструктурного исследования синтезированного Са-бората получен на автоматическом монокристалльном дифрактометре Xcalibur S CCD (λMoK_α). Основные кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения структуры синтетического гексагидроборита приведены в табл. 1, позиционные и тепловые параметры атомов — табл. 2. Полученные заключительные координаты базисных атомов подтвердили изоструктурность синтезированных кристаллов с природным гексагидроборитом $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и изученной ранее синтетической фазой (II). Кристаллографическая информация по исследованной структуре депонирована в банке данных

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры кристалла $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 2
a , Å	7.9941(3)
b , Å	6.6321(2)
c , Å	7.9871(3)
β , град	104.166(4)
V , Å ³	410.58(3)
D_x , г/см ³	1.891
μ , мм ⁻¹	0.797
T , К	293(2)
Размер образца, мм	0.06 × 0.23 × 0.32
Дифрактометр	Xcalibur S (CCD)
θ_{max} , град	32.68
Пределы h , k , l	$-11 \leq h \leq 11$ $-9 \leq k \leq 9$ $-11 \leq l \leq 11$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), R_{int}/c $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	11488/1448, 0.0417/1196
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	84
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0359P)^2 + 0.0000P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R_1 , wR_2 по N_1	0.0358, 0.0635
R_1 , wR_2 по N_2	0.0260, 0.0615
S	1.023
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	0.39/−0.23
Программы	SHELX97 [10]

неорганических структур ICSD (депонент № 423168).

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ
ИССЛЕДОВАННОГО КРИСТАЛЛА

В структуре синтетического аналога гексагидроборита атомы Ca центрируют восьмивершинники (томсоновские кубы) с расстояниями Ca–O = 2.382–2.607 (среднее 2.465) Å, атомы В – тетраэдры (В–O = 1.453–1.458 (среднее 1.467) Å. Основу структуры (рис. 1а, 1б) составляют бесконечные вдоль оси c колонки из Ca-полиэдров, связанных по ребрам между собой и с [В(ОН)₄]-ортотетраэдрами. Трансляционно-идентичные колонки по двум другим осям объединены лишь водородными связями. В структуре синтетической фазы (I) $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2а) аналогичные (Ca–В–O)-колонки в направлении оси a расположены на двух уровнях по b , в результате чего возникает дополнительная C -трансляция с одновременным удвоением параметра a по сравнению со структурой гексагидроборита и его синтетического аналога (рис. 2б). В структуре исследованного кристалла существует сложная система водородных связей, геометрические характеристики которых приведены в табл. 3, а детальный анализ проиллюстрирован на рис 3. Атом O5 молекулы H₂O образует четыре Н-связи с O-вершинами В-тетраэдров: две связи (O5–Н4…O1 и O5–Н6…O4) участвуют в объединении трансляционных по оси b (Ca–В–O)-колонок, третья связь (O4–Н3…O5) реализуется внутри колонки (рис. 3а), четвертая (O2–Н1…O5) – объединяет трансляционные по оси a колонки (рис. 3б). Оставшиеся две Н-связи (O3–Н2…O1 и O1–Н5…O2), образованные без участия молекул

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые поправки структуры кристалла $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
Ca	0.00000	−0.03132(5)	0.25000	0.01411(9)
O(1)	0.2208(1)	0.5236(1)	0.6284(1)	0.0192(2)
O(2)	0.7774(1)	0.2496(1)	0.5986(1)	0.0174(2)
O(3)	0.9934(1)	−0.2213(1)	0.5342(1)	0.0172(2)
O(4)	0.2642(1)	−0.1160(1)	0.6907(1)	0.0177(2)
O(5)	0.4226(1)	0.2110(2)	0.5419(1)	0.0258(2)
B	0.8200(2)	0.2714(2)	0.4314(2)	0.0145(2)
H(1)	0.675(2)	0.238(2)	0.588(2)	0.033(4)
H(2)	0.936(2)	−0.308(3)	0.503(2)	0.031(4)
H(3)	0.314(2)	−0.157(3)	0.773(2)	0.034(5)
H(4)	0.380(2)	0.318(3)	0.568(2)	0.047(5)
H(5)	0.214(2)	0.505(2)	0.712(2)	0.034(5)
H(6)	0.381(3)	0.114(4)	0.582(3)	0.059(6)

Примечание. В скобках указаны стандартные отклонения. Для атомов H приведены значения $U_{\text{изо}}$.

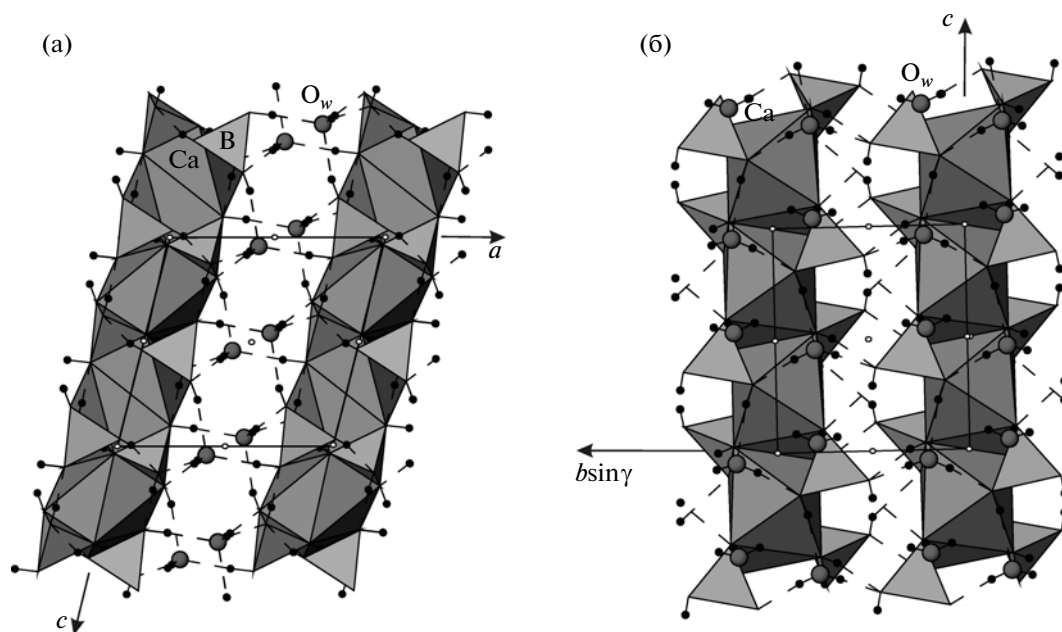


Рис. 1. Кристаллическая структура синтетического аналога гексагидроборита $\text{Ca}[\text{V}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в проекции xz (а) и yz (б): связи $D-H$ – сплошная линия, $H \cdots A$ – пунктирная; Малые белые кружки – центры инверсии.

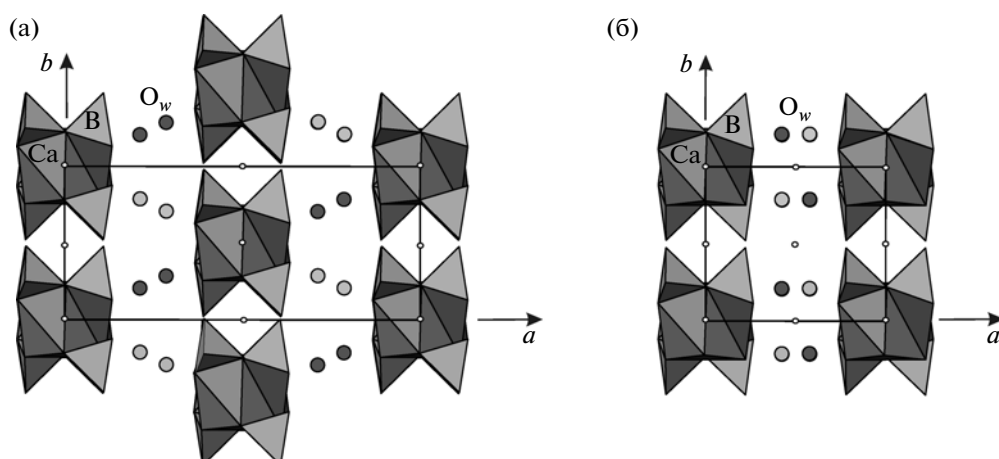


Рис. 2. Кристаллические структуры полиморфных модификаций $\text{Ca}[\text{V}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в проекции xu : фаза (I) (а) и фаза (II) (б): светлые и темные кружки – атомы О молекул воды на уровнях по $z \sim 0$ и $z \sim 1/2$ соответственно.

H_2O , объединяют соседние по b (Ca–V–O)-колонки. В результате более прочная связь дискретных (Ca–V–O)-колонок существует вдоль кратчайшей ($b = 6.6 \text{ \AA}$) оси, а вдоль оси a она ослаблена, что делает возможным смещение колонок на $1/2T_b$, удвоение параметра a элементарной ячейки и образование фазы (I) (рис. 2а).

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА ГЕКСАГИДРОБОРИТА

Для синтезированных кристаллов гексагидроборита проведены ИК-спектроскопические ис-

следования. В ИК-спектре иона $[\text{VO}_4]^{5-}$ с симметрией правильного тетраэдра T_d наблюдаются всего две полосы поглощения: асимметричных валентных ν_3 и асимметричных деформационных ν_4 колебаний, характеризующихся F_2 модами (трижды вырожденные колебания). При понижении симметрии иона до C_1 снимается вырождение колебаний $F_2 \rightarrow 3A$ и становятся активными валентные симметричные ν_1 (A) и валентные деформационные ν_2 ($2A$) колебания. Для ИК-спектра кристалла с пр. гр. $P12/c1$ и фактор группой C_{2h} характерен переход моды A в моды $A_u + B_u$. Таким

Таблица 3. Геометрические характеристики водородных связей в структуре кристалла $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$D-H \cdots A$	$D-H$, Å	$H \cdots A$, Å	$D-A$, Å	Угол DHA , град
$\text{O}(2)-\text{H}(1) \cdots \text{O}(5)$	0.803	1.972	2.772	175.10
$\text{O}(3)-\text{H}(2) \cdots \text{O}(1\#1)$	0.742	2.017	2.748	168.77
$\text{O}(4)-\text{H}(3) \cdots \text{O}(5\#2)$	0.735	2.138	2.851	163.87
$\text{O}(5)-\text{H}(4) \cdots \text{O}(1)$	0.835	2.005	2.815	163.25
$\text{O}(1)-\text{H}(5) \cdots \text{O}(2\#3)$	0.694	2.259	2.835	141.43
$\text{O}(5)-\text{H}(6) \cdots \text{O}(4)$	0.824	2.086	2.908	175.32

Примечание. #1 $-x + 1, -y, -z + 1$; #2 $x, -y, z + 1/2$; #3 $-x + 1, y, -z + 3/2$.

образом, правилами отбора разрешены следующие колебания: $\nu_1 = A_u + B_u$, $\nu_2 = 2A_u + 2B_u$, ν_3 и $\nu_4 = 3A_u + 3B_u$. ИК-спектр исследованного бората, полученный на фурье-спектрометре ФСП 1201 методом тонкодисперсной пленки на подложке КВг, представлен на рис. 4. Отнесение полос приведено в соответствие с [3]. Полосы 1038, 959, 912 см^{-1} отнесены к ν_3 – асимметричным валентным колебаниям $[\text{B}(\text{OH}_4)]^-$ (рис. 4а): из шести разрешенных правилами отбора реализуются три полосы. Две полосы 758, 725 см^{-1} отнесены к ν_1 – валентным симметричным колебаниям боратного иона, а шесть полос в области 600–400 см^{-1} – к его деформационным колебаниям ν_4 . Частоты валентных колебаний молекул воды синтетического гексагидроборита (рис. 4б) 3500–3250 см^{-1} , согласно [4], соответствуют длинам связей $d(D \cdots A)$: 2.748–2.908 Å. Деформационные колебания H_2O представлены полосой 1676 см^{-1} и плечом на ее фоне 1586 см^{-1} . Интенсивная полоса 1196 см^{-1} и плечо 1242 см^{-1} , а также полоса 1086 см^{-1} характеризуют деформационные плоские (“*in plane*”) колебания связи $\text{B}-\text{OH}^-$, а полоса средней интенсивности 829 см^{-1} – деформационные неплоские

(“*out of plane*”) колебания этой связи. ИК-спектр исследованного бората характерен для щелочных водных боратов: интенсивные полосы в области колебаний ионов OH^- и молекул воды и очень интенсивная полоса в районе $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$, отражающая деформационные колебания $\text{B}-\text{OH}^-$. ИК-спектр синтетического гексагидроборита передан в базу данных RRUFF Project [5].

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРОЕНИЯ РЯДА Ca-МЕТАБОРАТОВ

В Ca-системе при перекристаллизации CaB_2O_4 (кальциборит) при значениях температуры и давления ниже параметров минералообразования ($t < 300^\circ\text{C}$) [6] наблюдается явление гидратации, которое приводит в итоге к синтезу соединения с формулой $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (гексагидроборит), т.е. под воздействием новых *TP*-условий исходные минералы становятся неустойчивыми и замещаются соединениями близкого химического состава, но разного строения. Добавление B_2O_3 в шихту позволяет корректировать значение pH среды, определяя тип боратного радикала. Кальциборит CaB_2O_4 и гексагидроборит $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ являют-

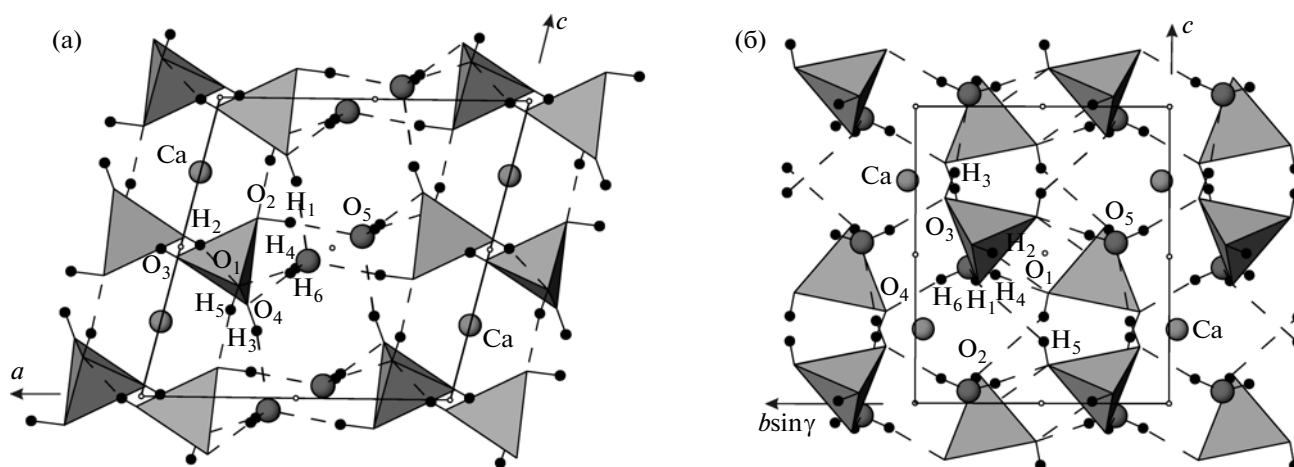


Рис. 3. Водородные связи в структуре исследованного кристалла в проекции xz (а) и yz (б).

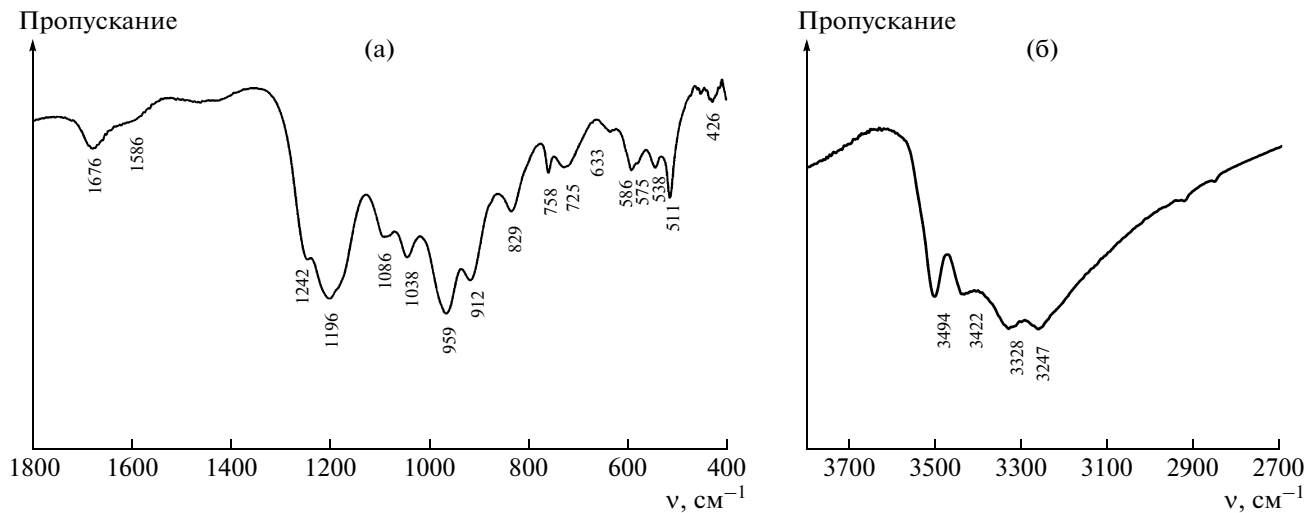


Рис. 4. ИК-спектр синтетического аналога гексагидроборита $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний связей $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ тетраэдра ($1800\text{--}400\text{ см}^{-1}$) (а) и в области валентных колебаний ионов гидроксила и молекул воды ($3700\text{--}2900\text{ см}^{-1}$) (б).

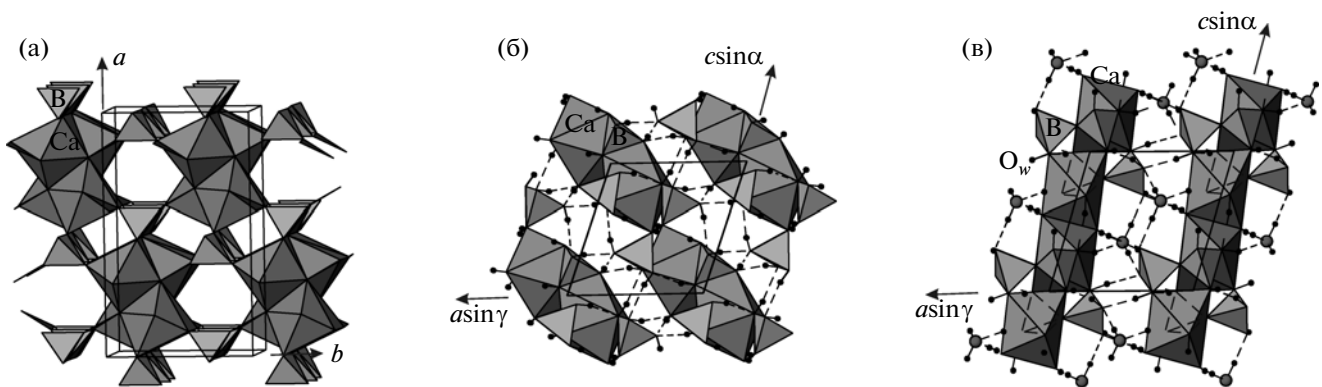


Рис. 5. Кристаллические структуры кальциборита $\text{Ca}_2[\text{B}^3\text{O}_3\text{B}^4\text{O}]_2$ (а), фроловита $\text{Ca}[\text{B}^4(\text{OH})_4]_2$ (б) и пентагидроборита $\text{Ca}[\text{B}_2^1\text{O}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в).

ся крайними членами в ряду обнаруженных в скарированных известняках Урала и Сибири эндогенных метаборатов, химический состав которых описывается валовой формулой $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с постоянным отношением $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ и переменным содержанием воды. Количество и форма ее вхождения в структуру влияют на тип борокислородного радикала [7], а также на способ объединения отдельных фрагментов в структуре [8]. В безводном кальциборите $\text{CaB}_2\text{O}_4 = \text{Ca}_2[\text{B}^3\text{O}_3\text{B}^4\text{O}]_2$ бесконечные вдоль оси c колонки из связанных по общим ребрам и граням четверок Са-полиэдров сцементированы в единый каркас вытянутыми в том же направлении цепочками из В-тетраэдров и В-треугольников (рис. 5а). В структурах минералов вимсита $\text{Ca}[\text{B}_2^1\text{O}_2(\text{OH})_4]$ и уралборита $\text{Ca}_2[\text{B}_4^1\text{O}_4(\text{OH})_8]$ с об-

щей валовой формулой $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ так же, как и в структуре кальциборита, присутствуют (Са–В–О)-каркасы, в образовании которых кроме Са-полиэдров участвуют цепочки из В-тетраэдров (вимсит) и островные группы из четырех В-тетраэдров (уралборит). Дополнительную цементацию каркасам придают Н-связи. Структура нифонтовита $3(\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}) = \text{Ca}_3[\text{B}_3^1\text{O}_3(\text{OH})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с большим содержанием H_2O носит более “рыхлый” характер и образована лентами из Са-полиэдров, объединенными Н-связями в слои, которые сцементированы в каркас тройными кольцами из В-тетраэдров и Н-связями второго типа с участием молекул H_2O . При дальнейшем увеличении содержания H_2O формируются кристаллические структуры с валентно-нейтральными (Са–В–О)-слоями, объединенными между собой

только Н-связями. В структуре фроловита $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}[\text{B}^{\text{IV}}(\text{OH})_4]_2$ слои образованы дискретными парами Са-полиэдров и изолированными В-тетраэдрами (рис. 5б), а в структуре пентагидроборита $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}[\text{B}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ парами Са-полиэдров и диортогруппами из В-тетраэдров (рис. 5в). В последнем случае в объединении валентно-нейтральных фрагментов, как и в структуре гексагидроборита, участвуют Н-связи второго типа, реализованные через молекулы H_2O , не входящие в координационное окружение Са-катионов. В природе гексагидроборит, обнаруженный в месторождении Солонго [9], где также были ранее найдены вимсит и фроловит, находится в тесной ассоциации с пентагидроборитом. Учитывая близость строения и состава минералов, пентагидроборит и фроловит можно рассматривать как соединения, образование которых также возможно в процессе перекристаллизации кальциборита при определенных *ТР*-условиях и соотношениях исходных компонентов.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в проведении дифракционного эксперимента и В.С. Куражковской за консультации в части ИК-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-143.2010.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Симонов М.А., Ямнова Н.А., Казанская Е.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. С. 1337.
2. *Sedlacek P., Dornberger-Schiff K.* // Acta Cryst. B. 1971. V. 18. P. 767.
3. *Farmer V.C.* Infrared spectra of minerals. London. Publ. Mineral. Soc. 1974. 538 p.
4. *Libowitzky E.* // Monatshefte für chemie. 1999. B. 130. S.1047.
5. *Downs R.T.* The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan, 2006. 003-13.
6. *Горбов А.Ф.* Геохимия бора. Л.: Недра, 1976. 207 с.
7. *Симонов М.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Ямнова Н.А.* // Кристаллохимическая систематика минералов. М.: МГУ, 1985. 201с.
8. *Симонов М.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1978. Т. 24. № 3. С. 439.
9. *Симонов М.А., Малинко С.В., Белов Н.В. и др.* // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1977. Сер. II. Ч. 106. № 6. С. 691.
10. *Sheldrick G.M.* SHELX97: Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.