

УДК 548.736.6

НОВЫЙ ТИП БОРОКИСЛОРОДНОГО КАРКАСА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $\text{Na}_3(\text{NO}_3)[\text{B}_6\text{O}_{10}]$

© 2002 г. О. В. Якубович, И. В. Перевозникова, О. В. Димитрова,
член-корреспондент РАН В. С. Урусов

Поступило 18.02.2002 г.

История атома бора в земной коре, где он занимает 22-е место по атомному кларку ($5 \cdot 10^{-3}\%$) [1], связана в основном с его кислородными соединениями. Подавляющее большинство минералов бора представляет собой бораты – соли борной кислоты и ее производных. К настоящему моменту расшифрованы кристаллические структуры более 100 боратных минералов [2] и более 1000 синтетических неорганических боратов. Особенности кристаллохимии соединений этого класса обусловлены возможностью двоякой координации бора атомами кислорода: по треугольнику и по тетраэдру. Хорошо известная склонность к полимеризации координационных В-полиэдров (треугольников и тетраэдров) проявляется в большом разнообразии борокислородных анионных радикалов.

Натрий, наряду с магнием, кальцием, марганцем и железом, входит в число главных катионов боратных минералов. Для природных боратов натрия типичны кристаллические структуры со сложными борокислородными постройками из треугольников и тетраэдров – от островных до слоистых. По нашим данным, пока не установлены Na-минералы, структуры которых образованы изолированными борокислородными треугольниками или тетраэдрами. Единственным исключением является минерал типлеит $\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ [3] с изолированными $\text{B}(\text{OH})_4$ -тетраэдрическими комплексами. С другой стороны, не встречены пока в природе и бораты натрия с максимальной степенью полимеризации анионов – каркасными структурами. Последние весьма интересны, поскольку анионные каркасы, являясь основой так называемых технологических кристаллов, часто обуславливают их перспективные физические свойства. Так, например, нелинейно-оптические свойства установлены для синтетических каркасных боратов LiB_3O_5 [4] и $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ [5].

Бесцветные прозрачные призматические кристаллы размером до 3 мм по удлинению (рис. 1),

которые явились объектом исследования данной работы, получены нами методом мягкого гидротермального синтеза ($T = 280^\circ\text{C}$, $P = 70$ атм) в стандартных автоклавах объемом 5–6 см³, футурованных фторопластом. Продолжительность опыта 18–20 сут. Кристаллы образовались при весовом соотношении компонентов $\text{NaCl} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 2$. В качестве минерализатора использована азотная кислота (0.1 М). Индивидуальность дифракционной картины, зарегистрированной с порошкового образца на дифрактометре ДРОН УМ, свидетельствовала об оригинальности синтезированного соединения. Рентгеноспектральный анализ (CamScan 4DV) показал присутствие в составе данной фазы атомов Na (определение наличия химических элементов с меньшими 11 атомными номерами ограничено техническими возможностями прибора).

Параметры элементарной ячейки и ромбическая симметрия установлены при исследовании монокристалла фотометодом в камере РК ОП и

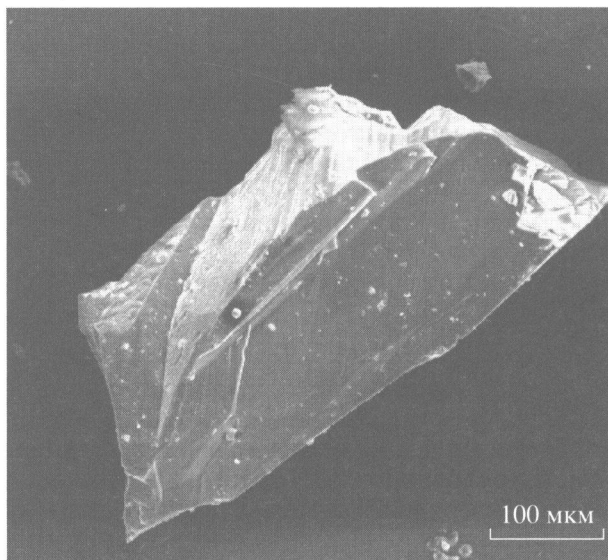


Рис. 1. Внешний вид монокристалла $\text{Na}_3(\text{NO}_3)[\text{B}_6\text{O}_{10}]$. Снимок сделан на растровом микроскопе.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры

Кристаллографические характеристики	
Химическая формула	$\text{Na}_3(\text{NO}_3)[\text{B}_6\text{O}_{10}]$
Поглощение μ , мм^{-1}	0.34
Пространственная группа	<i>Pnma</i>
Число формульных единиц <i>Z</i>	4
Параметры элементарной ячейки, Å	
<i>a</i>	12.589(3)
<i>b</i>	10.015(2)
<i>c</i>	7.679(2)
Объем элементарной ячейки <i>V</i> , Å ³	968.2(4)
Плотность ρ , г/см ³	2.441
Данные эксперимента	
Дифрактометр	SYNTEX P1
Излучение	MoK_α (графитовый монохроматор)
Температура, К	293
Область съемки: θ_{max} , градус	30.00
Данные уточнения структуры	
Число отражений: независимых/наблюдаемых с $I > 1.96\sigma(I)$	1181/1090
Способ уточнения	по F^2
Число уточняемых параметров	119
Поправка на поглощение	DIFABS
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	1.000, 0.380
Факторы недоверности:	
<i>R</i> (для наблюдаемых отражений)	0.045
<i>wR</i> ₂ (для всех независимых отражений)	0.118
<i>s</i>	1.070
Коэффициент экстинкции	0.003(2)
Остаточная электронная плотность, $\text{e}/\text{Å}^3$	$\rho_{\text{max}} = 0.402, \rho_{\text{min}} = -0.417$

уточнены на четырехкружном автоматическом дифрактометре SYNTEX P1: $a = 12.589(3)$, $b = 10.015(2)$, $c = 7.679(2)$ Å. Экспериментальный материал, необходимый для расшифровки структуры, получен 2θ : θ -методом сканирования на том же дифрактометре с использованием MoK_α -излучения. Зарегистрированные интенсивности отражений скорректированы с учетом фактора Лоренца и поляризационного эффекта.

Все вычисления проведены с помощью программного комплекса SHELX [6, 7]. Используются кривые атомного рассеяния и поправки на аномальную дисперсию из [8]. Структура решена прямыми методами и уточнена в полноматричном анизотропном приближении с учетом поглощения и вторичной изотропной экстинкции. При идентификации атомов в отсутствие данных химического анализа учитывались: состав системы при синтезе кристаллов, величины межатом-

ных расстояний и температурных факторов, характер эллипсоидов тепловых колебаний. Установленная структура описывается формулой $\text{Na}_3(\text{NO}_3)[\text{B}_6\text{O}_{10}]$. Кристаллографические характеристики новой фазы, данные рентгеновского эксперимента и параметры уточнения структуры приведены в табл. 1. Координаты базисных атомов с эквивалентными температурными факторами и межатомные расстояния приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Локальный баланс валентностей [9] – в табл. 4.

Два типа полиэдров бора участвуют в формировании кристаллической структуры – треугольники и тетраэдры. Межатомные расстояния катион–кислород в тетраэдрах В1 изменяются от 1.445 до 1.511 Å (ср. 1.469 Å), в тетраэдрах В2 – от 1.430 до 1.524 Å (ср. 1.471 Å). Хотя средние значения длин связей бор–кислород в тетраэдрических группировках с точностью до 0.001 Å совпадают, видно, что разброс расстояний в В2-тетраэдрах

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
B1	0.1673(2)	0.1203(2)	0.2728(3)	0.0118(5)
B2	0.3139(3)	0.25	0.4415(5)	0.0111(6)
B3	0.0003(3)	0.25	0.2194(5)	0.0138(7)
B4	0.2594(2)	0.0202(2)	0.5261(3)	0.0136(5)
N	0.0521(3)	0.25	0.7135(4)	0.0215(6)
Na1	0.5	0.0	0.0	0.0233(4)
Na2	0.0	0.0	0.0	0.0255(4)
Na3	0.2856(1)	0.25	0.8805(2)	0.0266(4)
O1	0.2064(2)	0.25	0.3502(3)	0.0094(4)
O2	0.1812(1)	0.0154(2)	0.4017(2)	0.0142(3)
O3	0.0532(1)	0.1309(2)	0.2372(2)	0.0148(3)
O4	0.2263(1)	0.0953(2)	0.1149(2)	0.0161(4)
O5	0.3211(1)	0.1308(2)	0.5514(2)	0.0225(4)
O6	-0.0180(2)	0.25	0.5976(4)	0.0331(7)
O7	-0.1047(2)	0.25	0.1883(4)	0.0305(7)
O8	0.0872(2)	0.1416(2)	0.7670(3)	0.0450(7)

Таблица 3. Межатомные расстояния, Å

B1-тетраэдр		B2-тетраэдр		B3-треугольник		B4-треугольник	
B1 – O4	1.445(3)	B2 – O7	1.430(4)	B3 – O7	1.342(4)	B4 – O4	1.354(3)
O2	1.454(3)	O5	1.465(3) × 2	O3	1.373(2) × 2	O5	1.367(3)
O3	1.466(3)	O1	1.524(4)			O2	1.372(3)
O1	1.511(3)						
Среднее	1.469	Среднее	1.471	Среднее	1.363	Среднее	1.364
N-треугольник		Na1-восьмигранник		Na2-октаэдр		Na3-девятигранник	
N – O8	1.242(3) × 2	Na1 – O2	2.408(2) × 2	Na2 – O3	2.342(2) × 2	Na3 – O6	2.479(3)
O6	1.253(4)	O3	2.498(2) × 2	O8	2.533(2) × 2	O4	2.489(2) × 2
Среднее	1.246	O6	2.623(1) × 2	O5	2.636(2) × 2	O2	2.695(2) × 2
		O8	2.724(3) × 2			O5	2.830(2) × 2
		Среднее	2.563	Среднее	2.504	O8	2.860(3) × 2
						Среднее	2.692

Таблица 4. Локальный баланс валентностей*

Атом	N	B1	B2	B3	B4	Na1	Na2	Na3	Σ	δ
O1		0.68 × 2	0.66						2.02	0.02
O2		0.80			1.00	0.19 (0.19)		0.09 (0.09)	2.08	0.08
O3		0.77		0.99 (0.99)		0.15 (0.15)	0.23 (0.23)		2.14	0.14
O4		0.82			1.05			0.16 (0.16)	2.03	0.03
O5			0.78 (0.78)		1.01		0.11 (0.11)	0.06 (0.06)	1.96	0.04
O6	1.62					0.11 × 2		0.16	2.00	0.00
O7			0.85	1.08					1.93	0.07
O8	1.67 (1.67)					0.08 (0.08)	0.14 (0.14)	0.06 (0.06)	1.95	0.05
Σ	4.96	3.07	3.07	3.06	3.06	1.06	0.96	0.90		

* Рассчитан с использованием соотношения $s_{ij} = \exp \frac{R_1 - R_{ij}}{b}$, где s_{ij} – валентное усилие i -катиона, передаваемое j -аниону; R_1 – длина связи единичной валентности для конкретной пары катион–анион (табулированная величина – эмпирическая константа); R_{ij} – экспериментальное межатомное расстояние катион–анион в конкретной кристаллической структуре; $b = 0.37$.

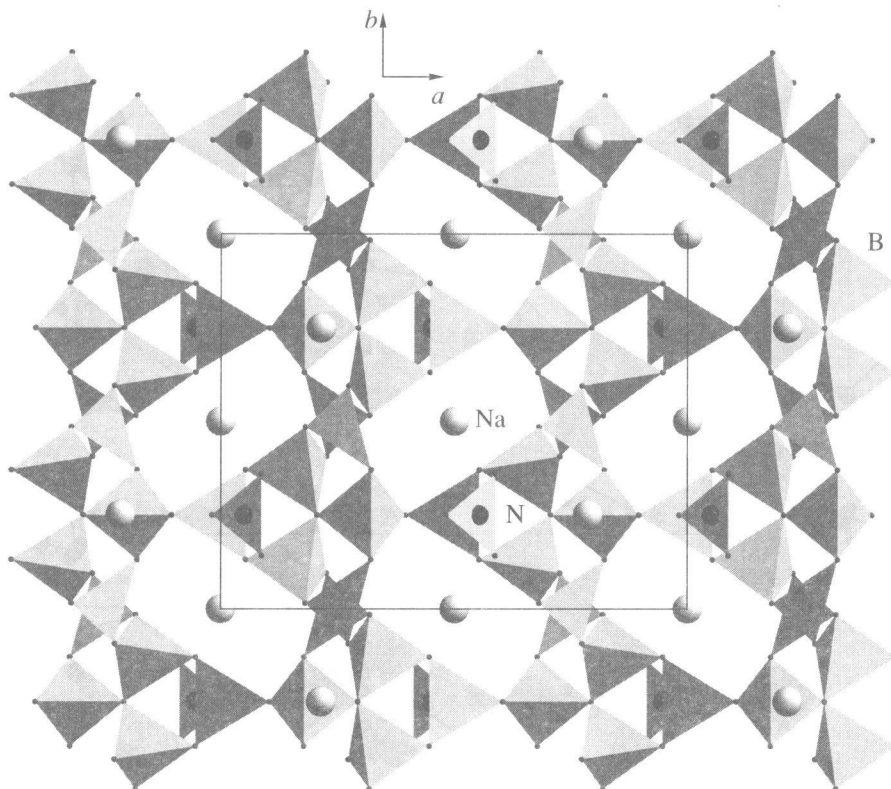


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{Na}_3(\text{NO}_3)[\text{B}_6\text{O}_{10}]$ в проекции xy . Хорошо видно строение гексаборатного комплекса из трех тетраэдров и трех треугольников и характер его полимеризации с образованием трехмерного микропористого каркаса.

больше. Аналогичное заключение вытекает из анализа длин связей катион–кислород в треугольниках бора. Так, при практически одинаковых средних величинах расстояний В–О в кристаллографически независимых В3- и В4-треугольниках, равных 1.363 и 1.364 Å, полиэдры В3 искажены сильнее. Межатомные расстояния В3–О лежат в интервале 1.342–1.373 Å, тогда как в треугольниках В4 минимальное и максимальное значения расстояний В4–О равны соответственно 1.354 и 1.372 Å. Если для треугольника В4 и тетраэдра В1 какая-либо собственная симметрия отсутствует, то полиэдры В2 и В3 описываются собственной симметрией C_s .

Более мелкие NO_3 -треугольники, также установленные в данной структуре, близки к правильным. Разброс длин связей N–O составляет 1.242 и 1.253 Å при среднем значении 1.246 Å.

Три независимых атома натрия характеризуются координационными числами 6, 8 и 9. Межатомные расстояния катион–кислород в Na2-октаэдрах (собственная симметрия C_i) изменяются от 2.342 до 2.636 Å (ср. 2.504 Å), а также в centrosymmetricheskikh Na1-восьмивершинниках – от 2.408 до 2.724 Å (ср. 2.563 Å), а в девятивершинни-

ках Na3 с собственной симметрией C_s – от 2.479 до 2.860 Å (ср. 2.692 Å).

Одной из особенностей кристаллической структуры нового нитрат-бората является группировка из трех тетраэдров бора, объединенных общим атомом кислорода. К двум свободным вершинам каждого из тетраэдров в этой группе присоединены VO_3 -треугольники, в результате чего образуются анионные фрагменты смешанного типа из тетраэдров и треугольников, которые могут быть описаны как квазикластеры из трех “индеритовых”^{*} колец, образованных двумя тетраэдрами и треугольником каждое и связанных в единый комплекс через общую вершину трех тетраэдров (рис. 2). Не поделанная с другими полиэдрами данного комплекса, остающаяся свободной одна кислородная вершина каждого тетраэдра обобществляется со свободной кислородной вершиной треугольника соседнего комплекса с образованием трехмерной цеолитоподобной каркасной постройки, описываемой формулой $[\text{B}_6\text{O}_{10}]_{\infty}^{2-}$ (рис. 3). Изолированные треугольные

^{*} Боратные комплексные анионы из вершинно-связанных двух тетраэдров и одного треугольника, впервые установленные в минерале индерите.

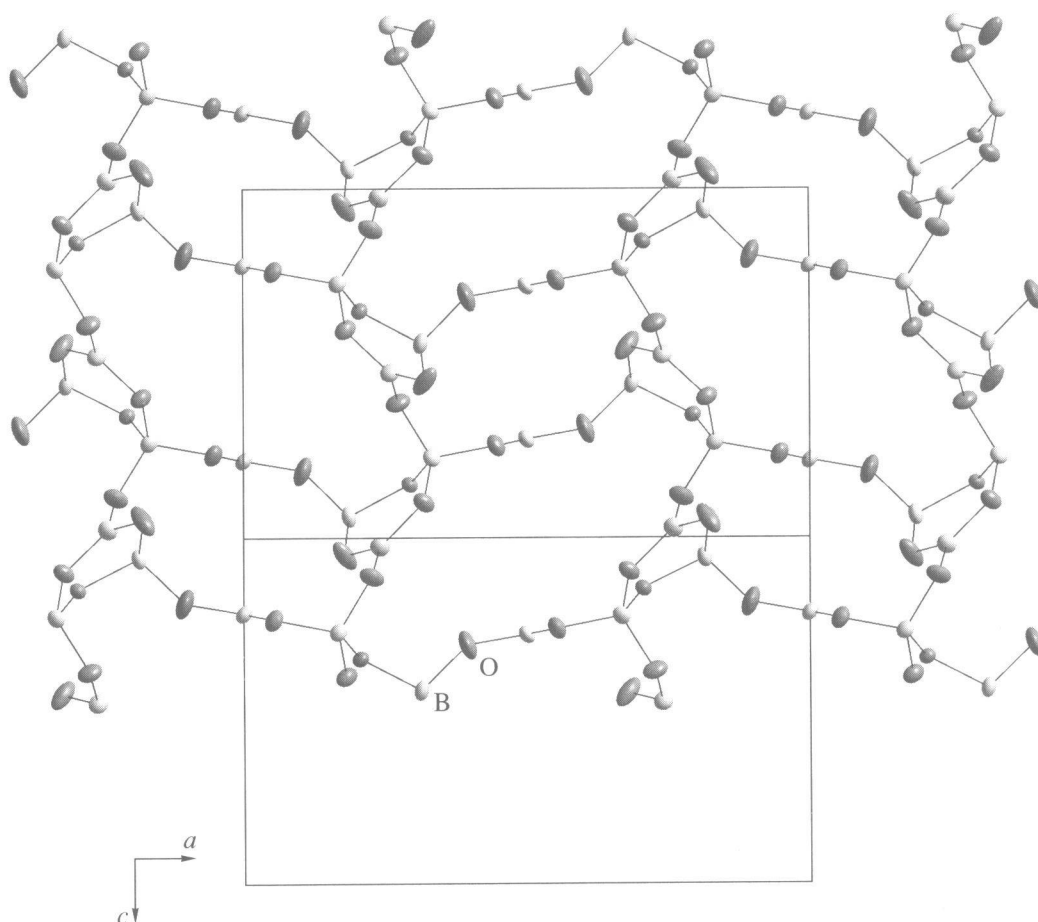


Рис. 3. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов цеолитоподобного борокислородного каркаса в проекции xz (вероятность 70%).

группировки $(\text{NO}_3)^-$ и катионы Na^+ оказываются “захваченными” микропористым каркасом. При этом катионы Na^+ экранируют от борокислородного каркаса атомы кислорода нитратных треугольников, в результате чего формируются сложные катионные комплексы $[\text{Na}_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ в пустотах ажурного анионного каркаса из тетраэдров и треугольников бора (рис. 4).

Шестичленная группа из трех имеющих общую вершину В-тетраэдров и трех В-треугольников, объединяющих тетраэдры “извне” попарно, которая является элементарным строительным “кирпичом” каркаса, была впервые найдена в структуре минерала туннелита [10] и достаточно хорошо известна в кристаллохимии боратов [11]. В кристаллических структурах минералов

аксаита $\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

адмонтита $\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [12],

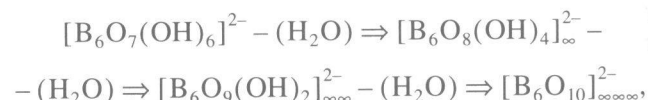
макаллистерита $\text{Mg}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,

ривадавита $\text{Na}_6\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [2]

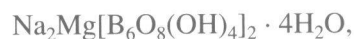
и синтетического соединения $\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

описанные выше шестиядерные комплексы из трех треугольников и трех тетраэдров изолированы, т.е. образуют островные группировки $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$, в которых не поделенные между атомами бора вершины треугольников и тетраэдров заняты $(\text{OH})^-$ -группами.

Островной анион $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ – первый член ряда [13]



в котором строительной единицей борокислородных радикалов служит группа из трех тетраэдров и трех треугольников. Степень конденсации отдельных строительных единиц в этом ряду по мере потери воды закономерно возрастает от изолированных комплексов к каркасам. Так, ленточный мотив характеризует борокислородный радикал в структуре минерала аристарайнита



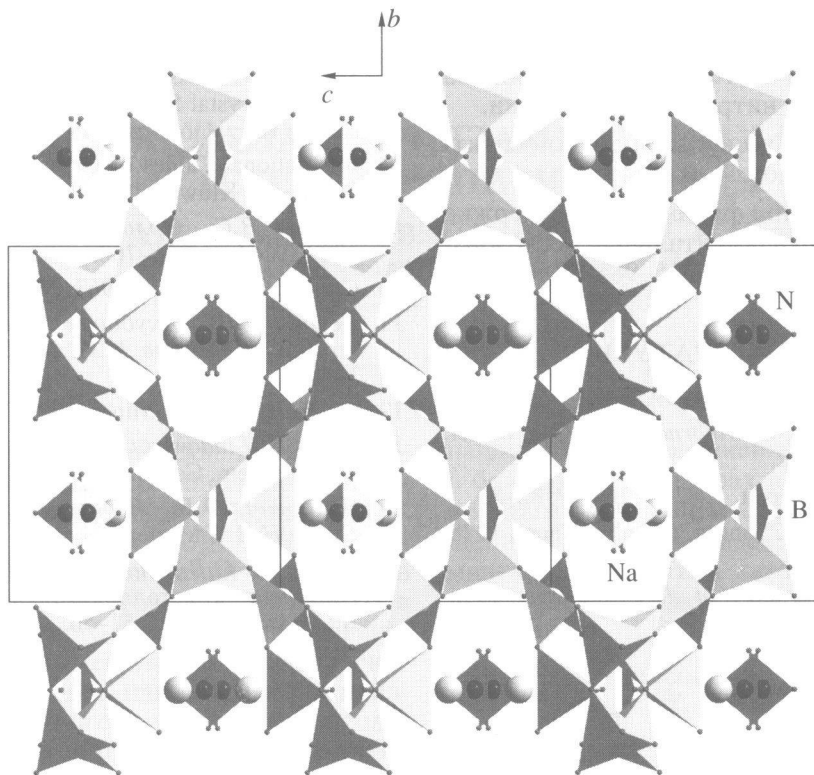
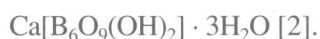


Рис. 4. Распределение катионов натрия и нитратных треугольных групп в пустотах открытого микропористого каркаса $\text{Na}_3(\text{NO}_3)[\text{B}_6\text{O}_{10}]$ в проекции уз.

слоистые анионные борокислородные постройки являются основой кристаллических структур тулеллита



и ноблеита



Борокислородный каркас $[\text{B}_6\text{O}_{10}]_{\infty}^{2-}$, по нашим данным, не был ранее установлен в структурах минералов или синтетических фаз и описан нами впервые в структуре микропористого низкотемпературного соединения $\text{Na}_3(\text{NO}_3)[\text{B}_6\text{O}_{10}]$.

Широкие восьми-, девяти- и десятичленные окна, образованные треугольниками и тетраэдрами бора, открывают вход в каналы микропористого цеолитоподобного каркаса $[\text{B}_6\text{O}_{10}]_{\infty}^{2-}$ (рис. 2–4). Максимально открыт борокислородный каркас в направлении оси *b* элементарной ячейки. Вдоль этого направления вытянуты каналы двух типов, ограниченные восьми- и десятичленными кольцами (рис. 3). Максимальный диаметр наиболее широких десятичленных окон равен 9.2 Å. В природе цеолитоподобные бораты установлены в морских эвапоритовых отложениях [2]. Это – диморфные минералы принглейт и

ритенбергит, описываемые весьма сложной формулой



и Ca,Fe-борат пенобскюзит



Среди природных боратов известны минералы, содержащие дополнительные комплексные анионы: карбонатные, алюмосиликатные, арсенатные, сульфатные и фосфатные. Это

годфруаит $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_3(\text{CO}_3)[\text{BO}_3]_3$,
 карборит $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 боркарит $\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{CO}_3)_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6]$,
 сахаит $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)[\text{BO}_3]_2 \cdot 0.36\text{H}_2\text{O}$,
 харкерит



терругит $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{AsB}_6\text{O}_{11}(\text{OH})_6]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O} [14]$,
 симанит $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)[\text{B}(\text{OH})_4](\text{OH})_2$,
 сульфоборит $\text{Mg}_3(\text{SO}_4)[\text{B}(\text{OH})_4]_2(\text{OH})_2 [15]$.

Большое число боратов с дополнительными комплексными кислотными анионными группировками получено в последние годы в лабораторных условиях, однако среди них пока не было синтези-

ровано борато-нитратов. Охарактеризованные в данной работе кристаллы – первый известный нам борат, структура которого сформирована также и треугольными нитратными группами.

Благодарим Е.В. Гусеву за рентгеноспектральный анализ образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 00-05-64312 и 00-15-98582).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферсман А.Е. Геохимия. Л., 1939. Т. 4.
2. Grice J.D., Burns P.C., Hawthorne F.C. // *Can. Miner.* 1999. V. 37. P. 731–762.
3. Effenberger H. // *Acta cryst.* 1982. V. B38. P. 82–85.
4. König H., Hopper R. // *Z. anorg. und allg. Chem.* 1978. H. 439. S. 71–79.
5. Sasaki T., Mori I., Kuroda I. et al. // *Acta cryst.* 1995. V. C51. P. 2222–2224.
6. *Sheldrick G.M.* SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen: Univ. Göttingen, 1997.
7. *Sheldrick G.M.* SHELXS-97. Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data. Göttingen: Univ. Göttingen, 1997.
8. *International Tables of Crystallography* / Hahn T. Ed. Dordrecht: Kluwer, 1995. V. A.
9. Урусов В.С., Орлов И.П. // *Кристаллография.* 1999. Т. 44. С. 736–760.
10. Clark J.R. // *Science.* 1963. № 141. P. 1178–1179.
11. Белов Н.В., Якубович О.В., Егоров–Тисменко Ю.К., Симонов М.А. // *Минерал. журн.* 1981. № 6. С. 38–56.
12. Strunz H. // *Eur. J. Miner.* 1977. V. 9. P. 225–232.
13. Hanic F., Lindqvist O., Nyborg I., Zedler A. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1971. V. 36. P. 3678–3701.
14. Якубович О.В., Ямнова Н.А., Симонов М.А., Белов Н.В. // *Минерал. журн.* 1983. № 3. С. 32–42.
15. Якубович О.В., Симонов М.А., Белов Н.В. В сб.: *Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов.* Л.: Наука, 1983. С. 51–56.