АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

64153-
Ав.

На правах рукописи

В. Б. КРАВЧЕНКО

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ БОРАТОВ И БОРОСИЛИКАТОВ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель—
член—корреспондент АН СССР
Г. Б. БОКИЙ

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

МОСКВА—1963 г.

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова и в Институте неорганической химии Сибирского отделения АН СССР.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете "Вечерняя Москва".

Защита предполагается в ноябре 1963 года.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата ... октября 1963 года.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР

канд. хим. наук М.А.Глушкова

За последние десятилетия в связи с важными применениями соединений бора в качестве жароустойчивых и высокопрочных сплавов, ракетного топлива, оптических материалов, абразивов и т.д. сильно повысилась потребность в боре. В природе бор встречается почти исключительно в форме кислородных соединений - боратов, боросиликатов и свободной H_3BO_3. Понимание химии кислородных соединений бора невозможно без знания их кристаллохимии. За прошедшие 15 лет были расшифрованы кристаллические структуры примерно двадцати боратов и боросиликатов, что позволило установить некоторые закономерности их строения. Целью данной работы было определение кристаллических структур нескольких соединений бора - $CaB_2O_4.6H_2O$, $BaB_2O_4.4H_2O$, $SrB_2O_4.4H_2O$, $NaBSi_2O_6.H_2O$ и $CaB_2Si_2O_8$, установление их кристаллохимических особенностей и зависимости строения от условий образования для боратов.

Из шести глав работы первая посвящена обзору данных по кристаллохимии боратов и боросиликатов, вторая-пятая - экспериментальным данным по кристаллическим структурам отдельных изученных нами соединений и последняя - некоторым кристаллохимическим особенностям боратов и классификации боратов.

В первой главе кратко рассмотрены системы $H_2O - B_2O_3$, $MO - B_2O_3 - H_2O$ /M = Ca, Mg, Sr, Ba/ и $Na_2O - B_2O_3 - H_2O$. Для системы $H_2O - B_2O_3$ известны 5 твердых фаз: H_3BO_3, три формы метаборной кислоты HBO_2 и B_2O_3. Особенностью системы является повышение степени полимеризации и увеличение доли атомов B в тетраэдрической координации при переходе от низкотемпературных фаз к высокотемпературным: молекулы $B(OH)_3$ в ортоборной кислоте, комплексы $B_3O_3(OH)_3$ в ромбической HBO_2 III, цепочки $[B_3O_4(OH)(OH_2)]$ в моноклинной HBO_2 II и каркас из тетраэдров в HBO_2 I и искаженных тетраэдров - в B_2O_3.

В системе $CaO - B_2O_3 - H_2O$ при обычной температуре по мере повышения pH и отношения $CaO:B_2O_3$ происходит смена следующих типов боратов: $CaB_6O_{10}\cdot nH_2O = Ca[B_3O_3(OH)_4]_2\cdot(n-4)H_2O$, $Ca_2B_6O_{11}\cdot nH_2O = 2\,Ca[B_3O_3(OH)_5]\cdot\frac{n-5}{2}H_2O$ и $CaB_2O_4\cdot 6H_2O = Ca[B(OH)_4]_2\cdot 2H_2O$ /строение борокислородных полиионов этих и других боратов рассмотрено в последней части реферата при классификации боратов/. При повышенных температурах образуются колеманит $Ca_2B_6O_{11}\cdot 5H_2O = 2\,Ca[B_3O_4(OH)_3]\cdot H_2O$, $Ca_2B_6O_{11}\cdot H_2O = 2\,Ca[B_3O_5(OH)]$ и другие, менее изученные бораты Ca.

В системе $MgO - B_2O_3 - H_2O$ получены аналогичные кальциевым бораты Mg: $Mg[B_3O_3(OH)_4]_2\cdot H_2O$; $Mg[B_3O_3(OH)_5]\cdot nH_2O$; $Mg[B_2O(OH)_6]$. Известны смешанные бораты Ca и Mg: $CaMg[B_3O_3(OH)_5]_2\cdot 6H_2O$ и $CaMg[B_3O_4(OH)_3]_2\cdot 3H_2O$. Для Sr и Ba при обычной температуре получены $R[B_3O_3(OH)_4]_2\cdot nH_2O$ и $R[B(OH)_4]_2$.

В системах $R_2O - B_2O_3 - H_2O$ /подробно рассмотрен случай R = Na/ по мере роста pH и отношения $R_2O:B_2O_3$ также происходит смена типов боратов: $NaB_5O_8\cdot 5H_2O = Na[B_5O_6(OH)_4]\cdot 3H_2O$, $Na_2B_4O_7\cdot H_2O = Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot(n-2)H_2O$ /n = 10 и 5/ и $Na_2B_2O_4\cdot H_2O = 2Na[B(OH)_4]\cdot(\frac{n}{2}-2)H_2O$ /n = 8 и 4 /. Известны и

другие бораты Na: $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O = Na_2[B_4O_6(OH)_2] \cdot 3H_2O$, $Na_4B_{10}O_{17} \cdot 7H_2O = 2\ Na_2[B_5O_7(OH)_3] \cdot 2H_2O$ и т.п.

Среди безводных боратов кристаллические структуры известны для следующих соединений: KB_5O_8, RbB_5O_8, $Li_2B_4O_7$, $Na_3B_3O_6$, $K_3B_3O_6$, CaB_2O_4, $TaBO_4$, $Zn_4(BO_2)_6O$. Три первых вещества имеют каркасную структуру из пентаборат- и тетраборат-ионов соответственно. В структурах $Na_3B_3O_6$ и $K_3B_3O_6$ найдены бороксольные кольца из борокислородных треугольников, в CaB_2O_4 - бесконечные цепочки из треугольников BO_3. $TaBO_4$ относится к структурному типу циркона с изолированными тетраэдрами BO_4; структура $Zn_4(BO_2)_6O$ аналогична структуре содалита с каркасом из тетраэдров.

Ряд авторов вывел правила строения боратов, которые можно суммировать таким образом: I/. атом B находится в треугольнике или тетраэдре из атомов O; 2/ боратные полиионы образуются путем обобщения вершин тетраэдров или треугольников; 3/ в полиионах гидратированных боратов атомы кислорода, не связанные с двумя атомами B, всегда притягивают протон и существуют как гидроксильные группы; 4/ изолированные полиионы могут полимеризоваться разными путями с отщеплением воды; 5/ отношение тетраэдрического бора ко всему бору равно отношению суммарного заряда катионов ко всему бору; Крог-Му предложил такое правило:

$$N_{BO_4} = \frac{X}{1 - X},$$

где N_{BO_4} - доля атомов B в правильной тетраэдрической координации, X - количество молей основания, (I - X) - количество молей B_2O_3 при расчете на формулу безводного соединения; 6/ основная структурная единица полиборатов - шестичленное кольцо с чередованием атомов B и O; 7/ стабильность кольца зависит от наличия одного или двух атомов B в тетраэдрической координации; 8/ дру-

гие дискретные полиионы возникают путем соединения двух колец через тетраэдрический атом B. Ниже будут указаны границы применимости этих правил.

В большей части боросиликатов атомы B находятся в тетраэдрической координации. Сюда относятся датолит $CaBSiO_4(OH)$, гомилит $Ca_2FeB_2Si_2O_{10}$, бейкерит $Ca_4[BSiO_4(OH)]_3[BBO_3(OH)_2]$, гаррелсит $(Ba,Ca,Mg)_4[BSiO_4(OH)]_2[BBO_3(OH)_2]_2$, $Ca_2B_2SiO_7$, манандонит $LiAL_2[AlBSi_2O_{10}](OH)_2 \cdot Al_2(OH)_6$, борный аналог мусковита $KAl_2[BSi_3O_{10}](OH)_2$, возможно, корнерупин $(Mg,Fe,Al)_4(Al, B)_6 \cdot (SiO_4)_4(O,OH)_{5-6}$ и аксинит $Ca_2(Fe,Mg)Al_2BSi_4O_{15}(OH)$. Треугольная координация характерная для бора в турмалине $(Na,Ca) \cdot (Mg,Al,Li)_3(Al,Fe,Mg)_6(BO_3)_3[Si_6O_{18}](OH)_4$ и некоторых других боросиликатах. Известен ряд борофосфатов и бороарсенатов преимущественно с тетраэдрической координацией B. Однако в общем кристаллохимия этих соединений изучена значительно хуже, чем кристаллохимия боратов.

Во второй главе рассмотрена кристаллическая структура $CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$. Это соединение образуется в щелочной части системы $CaO - B_2O_3 - H_2O$. Кристаллы $CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$ относятся к моноклинной сингонии. Параметры решетки: a 16,02; b 6,70; c 7,94 Å; β 104,0°; Z = 4; федоровская группа $C\ 2/c$. Экспериментальный рентгеновский материал: полученные на Mo излучении развертки нулевой-второй слоевых линий вращения вокруг осей b и c, в общей сложности 490 независимых ненулевых отражений.

Анализ обычных и взвешенных проекций функции Патерсона привел к двум вариантам структуры, дающим близкие проекции Патерсона. Структурная формула для первого варианта – $Ca[B_2O(OH)_6] \cdot 3H_2O$ /сдвоенные борокислородные тетраэдры/, для второго – $Ca[B(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$ /изолированные борокислородные тетраэдры, вер-

шины которых являются атомами кислорода ОН-групп/. Правильность второго варианта была подтверждена с помощью трехмерного синтеза функции Патерсона и уточнения координат атомов методом наименьших квадратов. Атомы Са расположены на двойных поворотных осях. Полиэдры Са /несколько искаженные томсоновские кубы/ соединены по ребрам в цепочки вдоль оси с. Каждый тетраэдр $[B(OH)_4]^-$ связан только с одной цепочкой; колонки из полиэдров Са и тетраэдров $[B(OH)_4]^-$, идущие вдоль оси с, соединены с помощью водородных связей между ОН-группами тетраэдров в слои параллельно (I00). Между слоями находятся две молекулы воды, соединяющие слои с помощью водородных связей. Параллельно слоям проходит совершенная спайность по (I00). Плоскость слоев является наиболее частой плоскостью двойникования.

Коэффициент расходимости /с учетом индивидуальных изотропных температурных факторов/ для 490 ненулевых F_{hkl} равен I3,8%. Наилучший фактор расходимости для первого варианта структуры - 36,3%. Коэффициенты расходимости для зоны hk0 I2,3%, для зоны h0l I5,2% /для ненулевых рефлексов; $\sin\theta/\lambda \leq 0{,}75$ A^{-I}/. В структуре I9 координатных параметров. Координаты базисных атомов и тепловые факторы даны в табл. I.

Табл. I.

Координаты и индивидуальные изотропные температурные факторы базисных атомов для структуры $Ca[B(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$.

Атомы	x	y	z	B_j
Ca	0,000	0,980	0,250	0,86
O_I	0,I33	0,I28	0,432	I,67
O_2	0,I09	0,480	0,485	I,87
O_3	0,II2	0,246	0,7I2	2,04
O_4	0,998	0,220	0,465	I,0I
O_5	0,2I2	0,79I	0,662	2,24
B	0,09I	0,274	0,522	I,59

Атомы O_I – O_4 являются кислородами групп OH, атом O_5 – кислород молекулы воды. Межатомные расстояния приведены в табл. 2.

Табл. 2.

Межатомные расстояния в структуре $Ca[B(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$ /в Å/.

Тетраэдр $B(OH)_4$				Ca-полиэдр			
B – O_I	I,5I	O_I – O_2	2,46	Ca – O_I	2,44	O_I – O_3	3,04
O_2	I,49	O_3	2,50	O_3	2,40	O_4	3,40
O_3	I,47	O_4	2,34	O_4	2,36	O_4	2,34
O_4	I,5I	O_2 – O_3	2,44	O_4	2,67	O_4	3,36
Среднее	I,49	O_4	2,52			O_3 – O_4	2,38
		O_3 – O_4	2,38			O_4	3,5I
		Среднее	2,44			O_4	3,88
						O_4 – O_4	3,04

Кратчайшее расстояние между молекулами воды – 3,22 Å. 6 самых коротких расстояний O–O /от 2,76 до 3,00 Å/ между атомами O разных тетраэдров приняты за длины водородных связей. Точность межатомных расстояний, вычисленная по формуле Вайнштейна с использованием коэффициентов Порай-Кошица: Ca–O 0,02; O–O 0,03; B–O 0,05 Å.

Определение структуры $Ca[B(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$ позволило высказать предположение, что в других водных боратах кальция типа $CaB_2O_4 \cdot nH_2O$ /n = 2 – 5/ бор также находится в тетраэдрической координации. Предложены структурные формулы для ряда I:I – боратов: $Ca[B(OH)_4]_2$ для синтетического $CaB_2O_4 \cdot 4H_2O$; $Ca_2[B(OH)_4]_2 \cdot [B_2O(OH)_6]$ для минерала фроловита $CaB_2O_4 \cdot 3,5H_2O$; $Ca[BO(OH)_2]_2$ /бесконечные цепочки из тетраэдров/ или $Ca_2[B_4O_4(OH)_8]$ /четверные кольца из тетраэдров/ для уралборита $CaB_2O_4 \cdot 2H_2O$ и, возможно, для нифонтовита $CaB_2O_4 \cdot 2,3H_2O$; $Ca[B_2O(OH)_6] \cdot 2H_2O$ или

$Ca\left[B(OH)_4\right]_2 \cdot H_2O$ для пентагидроборита $CaB_2O_4 \cdot 5H_2O$.

Третья глава посвящена результатам исследования $SrB_2O_4 \cdot 4H_2O$ и $BaB_2O_4 \cdot 4H_2O$. Оба соединения получаются из щелочных растворов. Полное определение структуры выполнено только для последнего соединения. Кристаллы $BaB_2O_4 \cdot 4H_2O$ относятся к моноклинной сингонии. Параметры решетки: a 10,10; b 16,68; c 8,37 A; β 107,0°; Z = 8. Федоровская группа $P\,2_1/n$. Экспериментальный материал - снятые на Mo излучении вайссенбергограммы нулевой - пятой слоевых линий по оси c, нулевой - первой слоевых линий по оси b и нулевой слоевой линии по оси a, всего более 3000 независимых ненулевых отражений.

Координаты атомов Ba были найдены по обычным и взвешенным проекциям функции Патерсона; положения легких атомов O и B не удалось определить по проекциям из-за значительного перекрывания атомов и наличия лишних максимумов. Координаты легких атомов были получены из трехмерных синтезов электронной плотности. На первом трехмерном синтезе было много лишних максимумов. Для отбора пиков, соответствующих реальным атомам, был использован трехмерный синтез Патерсона и геометрический анализ. Уточнение структуры было проведено методом наименьших квадратов по трехмерным данным / около 2400 ненулевых рефлексов/; R(hkl) на последнем этапе уточнения был равен 13,8% /с индивидуальными изотропными температурными факторами/. R(hk0) = 10,4 и 14,3% /$\sin\theta/\lambda \leq 0{,}85$/; R (h0l) = 12,8 и 15,2% /без учета и с учетом "нулевых" структурных амплитуд; $\sin\theta/\lambda \leq 0{,}8$/. В табл. 3 приведены координаты и индивидуальные изотропные температурные факторы для базисных атомов. Все атомы находятся в общем положении. В структуре 66 координатных параметров.

Табл. 3.

Координаты и индивидуальные температурные факторы базисных атомов в кристаллической структуре $Ba\left[B(OH)_4\right]_2$.

Атомы	x	y	z	B_j
Ba_I	0,2098	0,I56I	0,2245	0,6I
Ba_2	0,28I5	0,4023	0,7457	0,63
O_I	0,I02	0,998	0,I32	I,05
O_2	0,072	0,30I	0,207	0,80
O_3	0,073	0,066	0,385	0,70
O_4	0,I57	0,442	0,392	0,84
O_5	0,I04	0,270	0,6I0	I,05
O_6	0,328	0,I74	0,563	I,06
O_7	0,4I8	0,304	0,574	I,I5
O_8	0,I55	0,I9I	0,883	0,75
O_9	0,076	0,044	0,742	0,64
O_{I0}	0,423	0,0I8	0,777	0,72
O_{II}	0,838	0,075	0,579	0,99
O_{I2}	0,895	0,254	0,340	I,63
O_{I3}	0,396	0,075	0,07I	I,40
O_{I4}	0,4I0	0,035	0,349	0,66
O_{I5}	0,920	0,230	0,744	0,79
O_{I6}	0,584	0,I70	0,377	0,65
B_I	0,433	0,004	0,I95	0,69
B_2	0,933	0,0I6	0,696	0,60
B_3	0,562	0,247	0,296	0,3I
B_4	0,432	0,229	0,679	0,57

Атомы B окружены по тетраэдру атомами O /кислороды групп OH/; тетраэдры изолированы. Структурная формула: $Ba\left[B(OH)_4\right]_2$.

Атомы Ba находятся в девятивершинниках из атомов O /тригональная призма, центрированная по всем боковым граням/. Полиэдры Ba соединены попарно по общему ребру. Кратчайшее расстояние Ba–Ba 4,50 Å; расстояния Ba–O от 2,68 до 2,96 Å. Межатомные расстояния в борокислородных тетраэдрах даны в табл. 4.

Табл. 4.

Межатомные расстояния в борокислородных тетраэдрах в кристаллической структуре $Ba[B(OH)_4]_2$ / в Å /.

B_I –	O_4	I,40	O_{I0} –	O_4	2,44	B_2 –	O_I	I,60	O_I –	O_3	2,54
	O_{I0}	I,60		O_{I3}	2,54		O_3	I,52		O_9	2,54
	O_{I3}	I,55		O_{I4}	2,58		O_9	I,5I		O_{II}	2,65
	O_{I4}	I,5I	O_4 –	O_{I3}	2,32		O_{II}	I,54	O_3 –	O_9	2,38
				O_{I4}	2,50					O_{II}	2,52
			O_{I3} –	O_{I4}	2,44				O_9 –	O_{II}	2,52
B_3 –	O_5	I,73	O_5 –	O_8	2,58	B_4 –	O_2	I,54	O_{I2} –	O_6	2,5I
	O_8	I,44		O_{I5}	2,56		O_{I2}	I,57		O_7	2,53
	O_{I5}	I,48		O_{I6}	2,65		O_6	I,50		O_2	2,62
	O_{I6}	I,43	O_8 –	O_{I5}	2,46		O_7	I,47	O_2 –	O_6	2,52
				O_{I6}	2,44					O_7	2,44
			O_{I5} –	O_{I6}	2,37				O_6 –	O_7	2,34

Среднее расстояние B–O I,5I Å, средняя длина ребер O–O тетраэдров 2,50 Å. Как видно из табл. 4, борокислородные тетраэдры несколько искажены. Длины предполагаемых водородных связей между атомами O разных тетраэдров от 2,54 до 3,I4 Å.

Для $SrB_2O_4 \cdot 4H_2O$ известны моноклинная и триклинная модификации. Параметры решетки, определенные нами для моноклинной модификации, практически совпали с литературными данными: a 9,93; b I6,05; c 8,24 A; β I07,3°; Z = 8. Федоровская группа $P\,2_I/n$. Экспериментальный материал – развертки нулевой и первой слоевых

линий вращения по оси с и нулевой – по оси b . Проекции функции Патерсона для моноклинной формы $SrB_2O_4 \cdot 4H_2O$ и $Ba\ B_2O_4 \cdot 4H_2O$ очень похожи, что вместе с близкими величинами их параметров указывает на изоструктурность обоих соединений. Построение проекций электронной плотности для $SrB_2O_4 \cdot 4H_2O$ по координатам, взятым из структуры $Ba\left[B(OH)_4\right]_2$, подтвердило это предположение. Структурная формула моноклинной модификации $-Sr\left[B(OH)_4\right]_2$.

Таким образом, в щелочной части систем $RO - B_2O_3 - H_2O$ /R = Ca, Sr, Ba / образуются монобораты, в которых все атомы бора находятся в тетраэдрической координации.

Четвертая глава работы посвящена кристаллической структуре минерала сирлезита $NaBSi_2O_6 \cdot H_2O$, также относящегося к моноклинной сингонии. Параметры решетки: a 7,97; b 7,05; c 4,90 A; β $93^{\circ}57'$; Z = 8. Федоровская группа $P\ 2_I$. Экспериментальный материал: полученные на Mo излучении вайссенбергограммы нулевой – четвертой слоевых линий вращения по оси с и нулевой-третьей слоевых линий по оси b . Координаты атомов Si найдены по обычным и взвешенным проекциям функции Патерсона, координаты остальных атомов получены по проекциям с помощью минимализации. Уточнение структуры проведено методом последовательных приближений и на заключительном этапе – методом наименьших квадратов с использованием всех 1258 ненулевых структурных амплитуд. Коэффициент расходимости для всех ненулевых отражений 13,7% / с введением индивидуальных изотропных температурных факторов/, для зоны hk0 15,3 и 15,8%, для зоны h0l 16,9 и 19,7% / без учета и с учетом "нулевых" рефлексов; $\sin\theta/\lambda \leq 0,95$ /. В табл. 5 приведены координаты и индивидуальные изотропные температурные факторы базисных атомов в структуре сирлезита. Координата y для атома Na выбрана за начало отсчета по оси y. В структуре 32 коорди-

натных параметра.

Табл. 5.

Координаты и температурные факторы базисных атомов в структуре сирлезита.

Атомы	x	y	z	B_j
Si_I	0,1355	0,5902	0,2097	-0,17
Si_2	0,0827	0,0167	0,3102	-0,13
Na	0,4404	0,0000	0,9810	0,96
O_I	0,1672	0,8169	0,2585	0,65
O_2	0,0852	0,5433	0,8977	0,58
O_3	0,2191	0,1741	0,2568	0,39
O_4	0,3094	0,4902	0,3081	0,27
O_5	0,0233	0,0280	0,6123	0,58
OH_I	0,3558	0,2795	0,6939	0,51
OH_2	0,4858	0,7434	0,6999	0,62
B	0,3509	0,2980	0,4088	0,07

В ристаллической структуре сирлезита найден новый тип мотива из тетраэдров - бесконечный слой состава $\left[BSi_2O_5(OH)_2\right]_{2\infty}$ с пятичленными кольцами. Координация атомов Na в первом приближении - октаэдр. Полиэдры Na соединены по ребрам в бесконечные колонки вдоль оси b . С этими колонками сочленяются тритетраэдрические цепочки волластонитового типа; диортогруппа Si_2O_7 стягивает вершины двух соседних октаэдров Na, тетраэдр $BO_2(OH)_2$ находится между соседними октаэдрами, имея с ними по одному общему ребру. Конденсация цепочек в слой происходит с помощью двойных винтовых осей, проходящих приблизительно через вершины тетраэдров диортогруппы. Отмечено сходство сирлезита с другими слоистыми силикатами "Второй главы кристаллохимии силикатов" -

- мелилитом $Ca_2[(Mg, Al)(Si,Al)_2O_7]$ и санборнитом $BaSi_2O_5$. Межатомные расстояния в тетраэдрах SiO_4 и $BO_2(OH)_2$ приведены в табл. 6.

Табл. 6.

Межатомные расстояния в тетраэдрах в структуре сирлезита /в Å/.

Si_I - O_I	I,63	O_I - O_2	2,67	Si_2 - O_I	I,59	O_I - O_2	2,64
O_2	I,59	O_4	2,57	O_2	I,63	O_3	2,55
O_4	I,65	O_5	2,67	O_3	I,59	O_5	2,59
O_5	I,59	O_2 - O_4	2,67	O_5	I,59	O_2 - O_3	2,69
		O_5	2,59			O_5	2,6I
		O_4 - O_5	2,72			O_3 - O_5	2,66
B - O_3	I,52	O_3 - O_4	2,35	O_4 - OH_I	2,4I		
O_4	I,47	OH_I	2,45	OH_2	2,39		
OH_I	I,4I	OH_2	2,40	OH_I - OH_2	2,39		
OH_2	I,49						

Среднее расстояние Si - O I,6I Å; O-O в тетраэдре SiO_4 - 2,64 Å; O-O в тетраэдре $BO_2(OH)_2$ - 2,40 Å. Расстояния Na-O в октаэдре от 2,3I до 2,74 Å. Против грани, образованной двумя наибольшими ребрами октаэдра, находится седьмой атом O на несколько большем расстоянии 2,94 Å. Если включить его в координационную сферу Na, то полиэдр Na - тригональная призма + полуоктаэдр на одной из граней. Ребра O-O этого полиэдра меняются от 2,39 до 3,92 Å. Точность расстояний Si-O /оценена по формуле Вайнштейна/ 0,006 A; Na-O 0,006 Å; O-O 0,008 Å; B-O 0,0II Å.

В пятой главе рассмотрена кристаллическая структура минерала данбурита $CaB_2Si_2O_8$. Эта структура была определена в I950 г. Данбаром и Махачки. Общий мотив структуры не вызывал сомнений, но положения легких атомов были определены неточно. Сильно ме-

нялись расстояния Si-O /I,46 - I,64 Å/, ребра O-O тетраэдров SiO_4 /2,47 - 2,65 Å/ и особенно расстояния в борокислородных тетраэдрах: B-O I,II - I,90; O-O 2,I6 - 2,87 Å. Поэтому было решено определить структуру данбурита заново прямыми методами. Эта работа была выполнена совместно с В.В.Бакакиным.

Параметры решетки данбурита /ромбическая сингония/: a 8,0I; b 8,75; c 7,7I A; Z = 4; федоровская группа P n a m. Экспериментальный материал - развертки нулевых слоевых линий по всем трем осям.

Определение знаков было проведено для рефлексов hk0 и 0kl. Применение неравенств Харкера-Каспера позволило найти знаки 63 F_{hk0} и 48 F_{0kl}, составивших опорные группы. С помощью статистического равенства Захариасена были установлены знаки еще 78 F_{hk0} и 33 F_{0kl}. Проекции электронной плотности на плоскости (00I) и (I00), построенные по структурным амплитудам со знаками, определенными прямым методом, позволили найти координаты всех атомов, которые во многих случаях значительно отличались от известных ранее. Уточнение было проведено методом последовательных приближений. R(hk0) = I4,7 и I6,2%; R(0kl) = I7,3 и I8,9% /без учета и с учетом "нулевых" рефлексов; $\sin\theta/\lambda \leq$ I,05 A^{-I}/. В табл. 7 даны координаты базисных атомов по нашим данным и по данным Данбара и Махачки.

Мотив структуры не изменился: близкий к полевошпатовому каркас из групп B_2O_7 и Si_2O_7 с чередованием четверных и восьмерных колец из тетраэдров. После уточнения изменилась координация атомов Ca: по данным Данбара и Махачки, это искаженный куб; по нашим данным - семивершинник/ тригональная призма + полуоктаэдр/ с близкими расстояниями Ca-O /от 2,37 до 2,47 Å/; еще два атома O находятся на значительно большем расстоянии - 3,0IÅ.

Табл. 7.

Координаты базисных атомов в структуре данбурита.

Атомы	По Данбару и Махачки			Наши данные		
	x	y	z	x	y	z
Ca	$0,37_5$	$0,06_{25}$	3/4	0,386	0,073	3/4
Si	$0,05_8$	$0,18_{75}$	$0,43_{75}$	0,053	0,193	0,443
B	$0,31_{25}$	$0,43_{75}$	$0,62_5$	0,259	0,420	0,582
O_1	$0,20_0$	$0,10_0$	$0,50_0$	0,196	0,069	0,503
O_2	$0,13_9$	$0,37_5$	$0,47_{25}$	0,128	0,367	0,458
O_3	$0,41_7$	$0,31_{25}$	$0,58_3$	0,401	0,314	0,583
O_4	$0,50_0$	$0,31_{25}$	1/4	0,480	0,338	1/4
O_5	$0,25_0$	$0,43_{75}$	3/4	0,182	0,427	3/4

Расстояния в тетраэдрах SiO_4: Si-O от 1,62 до 1,64 Å /среднее 1,63 Å/, O-O от 2,60 до 2,73 Å /среднее 2,67 Å/; в тетраэдрах BO_4: B-O от 1,44 до 1,51 Å /среднее 1,47 Å/, O-O от 2,28 до 2,51 Å /среднее 2,40 Å/. Угол Si-O-Si 133°, B-O-B - 129°.

Точность межатомных расстояний, вычисленная по формуле Вайнштейна: Ca-O и Si-O $0,01_5$; O-O 0,02; B-O $0,02_5$ Å. Уточнение структуры методом наименьших квадратов не производилось, т.к. после сдачи нами в печать статьи о предварительных результатах исследования данбурита появилась статья Джоханссона по уточнению структуры данбурита с использованием трехмерных данных. Приводимые им значения координат и межатомных расстояний хорошо согласуются с нашими данными.

В шестой главе работы на основе анализа изученных нами структур и обзора литературных данных по боратам сделана попытка дать общую схему строения боратов. Все бораты можно разделить на две крупных группы: 1/ с отношением $RO/R_2O/:B_2O_3 < 1$;

2/ с отношением $RO/R_2O/:B_2O_3 > I$ /бораты с отношением $RO:B_2O_3$ около I занимают несколько особое положение/.

Бораты первой группы образуются в растворах путем реакции основания с H_3BO_3 при не очень высоких концентрациях основания; они получаются как в условиях обычных температур и давлений, так и в гидротермальных условиях и путем сплавления компонентов /для безводных боратов/. Атомы бора в кристаллических структурах этих боратов находятся как в треугольной, так и - обязательно - в тетраэдрической координации, причем доля тетраэдров растет с увеличением содержания катиона в соответствии с правилом Крог-Мо. При образовании боратов этой группы проявляются акцепторные свойства атома бора, который принимает электронную пару от кислорода дополнительной OH-группы, переходя в тетраэдрическую координацию. На каждый однозарядный катион имеется один атом B в тетраэдре. Свободные вершины борокислородных полиионов заняты гидроксильными группами. Указанные в первой главе правила строения боратов относятся только к боратам этой группы.

Бораты второй группы в водных растворах могут быть получены лишь с большим трудом и, как правило, не в результате реакции обмена, а путем разложения боратов первой группы с удалением избытка борной кислоты. Для получения их путем реакции с H_3BO_3 нужны высокие температуры и избыток основания. Наиболее обычный способ их получения - гидротермальный синтез для водных боратов или сплавление - для безводных. Атомы бора в структурах этих боратов находятся только в треугольной координации. В водных боратах этой группы /гамбергите, еремеевите, люборите и др./ свободные вершины треугольников, видимо, являются атомами O, а не группами OH, как в боратах первой группы.

Водные бораты с отношением $RO/R_2O/:B_2O_3 = I$ кристаллохи-

мически относятся к первой группе; для безводных боратов этого типа возможны структуры как с только тройной, так и с только тетраэдрической координацией атомов B, главным образом, в зависимости от величины и заряда катиона и условий образования боратов.

Особое положение занимают бораты с добавочными анионами /группа борацита-стассфуртита, йогачидолит, сульфоборит и др./.

Более подробно рассмотрена первая группа боратов. Выделены девять основных типов боратов этой группы, различающихся видом борокислородных полиионов. В каждом типе полиионы одного сорта могут быть изолированы или же объединяться в цепочки, слои и /преимущественно в безводных боратах/ в каркасы. Так как полимеризация полиионов происходит путем объединения свободных вершин, ранее занятых группами OH, то при переходе к каждой следующей степени полимеризации полиион теряет одну молекулу воды. Слоистые мотивы возможны лишь для полиионов, содержащих в изолированном виде более четырех групп OH. Промежуточные стадии полимеризации - димеры, тетрамеры, ленты - для боратов не характерны, хотя димеры и тетрамеры, возможно, существуют в некоторых соединениях.

Вид борокислородного полииона зависит, главным образом, от pH раствора и от соотношения $RO/R_2O/:B_2O_3$, степень полимеризации - от температуры и давления, повышаясь с их ростом. Систематика борокислородных мотивов по видам полиионов и степени их полимеризации дает основу кристаллохимической классификации подавляющего большинства боратов первой группы. Ниже перечислены девять основных типов полиионов в порядке увеличения доли атомов B в тетраэдрической координации.

I. Одновалентный пентаборат-ион $\left[B_5O_6(OH)_4\right]^-$ /два бороксоль-

с изолированными полиионами: $R_2[B_4O_5(OH)_4].nH_2O$ /R = Li, Na, K, Cs /; $R[B_4O_5(OH)_4].nH_2O$ /R = Mg, Ca, Sr, Ba/; цепочечные : $Na_2[B_4O_6(OH)_2].3H_2O$ /кернит/, $Na_2[B_4O_6(OH)_2].H_2O$ /метакернит/, $Mg[B_4O_6(OH)_2].1,5H_2O$ /галургит/; каркасные : $R_2[B_4O_7]$/R = Li, Na, K, Rb, Cs /; $R[B_4O_7]$ /R = Mg, Ca/.

6. Трехвалентный пентаборат-ион $[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$ /в каждом из двух бороксольных колец два тетраэдра, один из них - общий для обоих колец/. Бораты с изолированными полиионами: $NaCa[B_5O_6(OH)_6].5H_2O$ /улексит/; цепочечные: $NaCa[B_5O_7(OH)_4].3H_2O$ /пробертит/, $Mg_3[B_5O_7(OH)_4]_2.0,5H_2O$ /преображенскит/; слоистые: хильгардит $Ca_2[B_5O_8(OH)_2]Cl$; каркасные /типа $R^{I}_3B_5O_9$/ неизвестны.

7. Двухвалентный триборат-ион $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$ /бороксольное кольцо с двумя атомами B в тетраэдре/. Бораты с изолированными полиионами: $R[B_3O_3(OH)_5].nH_2O$ /R = Ca, Mg, Zn/; $CaR[B_3O_3(OH)_5]_2.nH_2O$ /R = Na_2, Mg/; цепочечные: $Ca[B_3O_4(OH)_3].H_2O$ /колеманит/, $CaMg[B_3O_4(OH)_3]_2.3H_2O$ /гидроборацит/; слоистые: $Ca[B_3O_5(OH)]$ /искусственный и фабианит/. Каркасные бораты с этим полиионом не существуют.

8. Четырехвалентный пентаборат-ион $[B_5O_6(OH)_7]^{4-}$ / в одном из двух бороксольных колец все атомы B в тетраэдрах, в другом - один атом B в треугольной координации/. Бораты с изолированными полиионами: $Ca_2[B_5O_6(OH)_7].6,5H_2O$ /терчит/; цепочечные неизвестны; слоистые : $Ca_2[B_5O_8(OH)_3].2H_2O$ /пандермит/; каркасные типа $R^{II}_2[B_5O_9(OH)]$ неизвестны в кристаллическом виде; возможно, они образуются при дегидратации пандермита.

9. Тетраэдр $[B(OH)_4]^-$. Бораты с изолированными тетраэдрами: $R[B(OH)_4].nH_2O$ /R = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl; n может быть 0 /; $R[B(OH)_4]_2.nH_2O$ /R = Ca, Sr, Ba;n = 0-2 /; димеры: $Mg[B_2O(OH)_6]$ /пинноит/; $Ca_2[B_2O(OH)_6].[B(OH)_4]_2$ /фроловит/; тетрамеры /?/:

ных кольца, соединенных через общий атом бора в тетраэдре/. Соединения с изолированными полиионами: $R\left[B_5O_6(OH)_4\right]\cdot nH_2O$ /R = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl /; с цепочками из полиионов: $NH_4\left[B_5O_7(OH)_2\right]\cdot I^2/3\ H_2O$ /аммониоборит/, $NH_4\left[B_5O_7(OH)_2\right]\cdot H_2O$ /лардереллит/; слоистые бораты с этим полиионом невозможны; каркасные: $R\left[B_5O_8\right]$ /R = Na, K, Rb, Cs/.

2. Двухвалентный октаборат-ион $\left[B_8O_{IO}(OH)_6\right]^{2-}$ /два бороксольных кольца с одним тетраэдром BO_4 в каждом соединены с помощью двух атомов B в треугольной координации/. Бораты с изолированными полиионами: $R_2\left[B_8O_{IO}(OH)_6\right]\cdot 3H_2O$ /R = NH_4, Li/; с цепочками: видимо, $Mg\left[B_8O_{II}(OH)_4\right]\cdot 2H_2O$ /патерноит/; слоистые бораты этого типа неизвестны; каркасные: $R_2\left[B_8O_{I3}\right]$ /R = Li, Na, K, Cs/, $Ba\left[B_8O_{I3}\right]$.

3. Одновалентный триборат-ион $\left[B_3O_3(OH)_4\right]^-$ /бороксольное кольцо с одним тетраэдром $BO_2(OH)_2$ /. Бораты с изолированными полиионами: $R\left[B_3O_3(OH)_4\right]_2\cdot nH_2O$ /R = Mg, Ca, Sr, Ba, Fe; n от I до 8/; димеры /?/: витчит /?/ $Sr\left[B_6O_7(OH)_6\right]$; цепочечные: витчит /?/ $Sr\left[B_3O_4(OH)_2\right]_2$; ноублеит $Ca\left[B_3O_4(OH)_2\right]_2\cdot 2H_2O$; каркасные: $R\left[B_3O_5\right]$ /R = Li, Na, K, Rb, Cs /; $Mg(B_3O_5)_2$.

4. Двухвалентный пентаборат-ион $\left[B_5O_6(OH)_5\right]^{2-}$ /в одном из двух бороксольных колец есть еще один тетраэдр $BO_2(OH)_2$ помимо общего для обоих колец тетраэдра BO_4 /. Бораты с изолированными полиионами неизвестны; цепочечные: $K_2\left[B_5O_7(OH)_3\right]\cdot 2H_2O$, $Ca\left[B_5O_7(OH)_3\right]\cdot H_2O$, $Na_2\left[B_5O_7(OH)_3\right]\cdot 2H_2O$ /эзкуррит/; слоистые: $R_2\left[B_5O_8(OH)\right]\cdot 2H_2O$ /R= Na,K/; $Ca\left[B_5O_8(OH)\right]\cdot 2H_2O$; $Na_2\left[B_5O_8(OH)\right]\cdot I,5H_2O$ /хёферит/. Каркасных боратов с этим полиионом быть не может из-за недостаточного числа групп OH.

5. Двухвалентный тетраборат-ион $\left[B_4O_5(OH)_4\right]^{2-}$ /два бороксольных кольца соединены через два общих тетраэдра $BO_3(OH)$/. Бораты

$Na_4[B_4O_6(OH)_4]$; $Ca_2[B_4O_4(OH)_8]$ /уралборит, нифонтовит /?//; цепочечные /?/: $Ca[BO(OH)_2]_2$ /уралборит, нифонтовит/?//; каркасные: $LiBO_2$, $Zn_4(BO_2)_6O$.

Хотя в расшифрованных кристаллических структурах боратов до сих пор не был встречен ряд приведенных выше борокислородных мотивов, для большей части боратов отнесение к тому или иному типу не вызывает сомнений. Кроме указанных девяти типов полиионов возможны и другие, но встречаются они очень редко.

Несколько боратов со сложным составом и неизвестной структурой не вошли в приведенную выше систематику из-за неоднозначности их классификации. Так, для калиборита $KMg_2B_{11}O_{19}\cdot 9H_2O$ можно предложить по крайней мере три структурных формулы.

В растворах боратов при комнатной температуре были найдены лишь изолированные полиионы № I, 3, 5, 7 и 9. Смена полиионов в растворе происходит в указанном порядке по мере роста pH и отношения $RO:B_2O_3$; в кислых растворах преобладают молекулы $B(OH)_3$, в щелочных - тетраэдры $[B(OH)_4]^-$. Для образования остальных полиионов, видимо, нужны несколько особые условия.

ВЫВОДЫ.

I. Определена кристаллическая структура $CaB_2O_4\cdot 6H_2O$. Найдены I9 координатных параметров структуры, установлена структурная формула: $Ca[B(OH)_4]_2\cdot 2H_2O$; предложены структурные формулы для ряда соединений типа $CaB_2O_4\cdot nH_2O$.

2. Проведено рентгеноструктурное исследование $BaB_2O_4\cdot 4H_2O$. Определены 66 координатных параметров структуры, найдена структурная формула соединения: $Ba[B(OH)_4]_2$, показаны кристаллохимические особенности структуры.

3. Изучена моноклинная модификация $SrB_2O_4\cdot 4H_2O$ и доказана её изоструктурность с $Ba[B(OH)_4]_2$.

4. Сделан общий вывод о тетраэдрической координации атомов

бора в водных монобоpатах щелочноземельных металлов.

5. Расшифрована кристаллическая структура сирлезита $NaBSi_2O_6 \cdot H_2O$. Определены 32 координатных параметра нецентросимметричной структуры, найден новый тип борокремнекислородного мотива, установлена структурная формула: $Na\left[BSi_2O_5(OH)_2\right]$, показана связь сирлезита с некоторыми другими силикатами "Второй главы".

6. С помощью прямых методов заново определена кристаллическая структура данбурита $CaB_2Si_2O_8$.

7. Показаны закономерности полимеризации борокислородных полиионов, предложены новые структурные формулы для ряда боратов, проведена кристаллохимическая классификация боратов.

Некоторые результаты работы были изложены в докладе на Федоровской научной сессии 1962 года. По материалам работы опубликованы следующие статьи:

1. В.В.Бакакин, В.Г.Кравченко, Н.В.Белов. Доклады АН СССР, 129, 420 (1959).
2. В.Б.Кравченко, Г.Б.Бокий. Докл. АН СССР, 143, 680 (1962).
3. В.Б.Кравченко. Журн. структурн. химии, 4, 280 (1963).
4. В.Б.Кравченко. Журн. структурн. химии, 4, 769 (1963).

Сданы в печать:

5. В.Б.Кравченко. Журн. структурн. химии, 4, № 6 (1963).
6. В.Б.Кравченко. Кристаллография,

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

Для заметок

Подписано к печати 7/X 1963 г. МН 02917. Бумага 60x84/16.
1,5 печ. л.= 1,4 усл. печ. л., 1,3 уч.-изд. л. Тираж 200 экз.

Ротапринтный цех Издательства СО АН СССР. Новосибирск,
Советская, 20. Заказ № 203 .