

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БОРАТА САМАРИЯ С НОВЫМ СЛОИСТЫМ БОРОКИСЛОРОДНЫМ РАДИКАЛОМ

А. П. Зорина, Е. Л. Белоконева, О. В. Димитрова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Геологический факультет, Москва, *nasya_zorina@rambler.ru*, *elbel@geol.msu.ru*

В гидротермальных условиях получены кристаллы нового водного редкоземельного бората $\text{Sm}_3[\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, $a = 10.7152(2) \text{ \AA}$, $b = 6.4188(1) \text{ \AA}$, $c = 29.9386(7) \text{ \AA}$, $\beta = 98.168(2)^\circ$, пр. гр. $P2/c$, $R_{\text{hkl}} = 0.045$. Набор экспериментальных данных получен на дифрактометре XCalibur с координатным детектором с использованием Mo -излучения.

Кристаллическая структура нового слоевого бората (рис. 1) определена методом тяжелого атома без предварительного знания химической формулы. Атомы самария находятся в крупных полиэдрах: к.ч. $\text{Sm}1$ равно 8, к.ч. $\text{Sm}2$ и к.ч. $\text{Sm}3 - 9$. Независимый борокислородный анионный радикал составлен из кислородных В-полиэдров – тетраэдров и треугольников, объединенных в сложный слой. При выделении в нем симметрически независимого двумерно-бесконечного фрагмента (рис. 2), выявляется его родство со слоистыми пентаборатами (рис. 3), а также изученным недавно слоистым боратом $(\text{Nd}_{0.925}\text{Na}_{0.075})\text{Nd}[\text{B}_9\text{O}_{15}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0.85} \cdot 2.65\text{H}_2\text{O}$ [Белоконева и др., 2010] (рис. 4). В отличие от последнего, слой не соединен напрямую с другим аналогичным слоем, а снабжен дополнительной борокислородной группировкой из тройного кольца с разветвлением $3[2\Delta+1\text{T}]+1\Delta$. Это приводит к изменению параметра c ячейки и угла моноклинности по сравнению с Nd -боратом. Слои объединены попарно в пакеты центрами инверсии. В результате конденсации внутри двойного слоя образуются обширные разнообразие полости, в которых находятся молекулы воды. Атомы Sm располагаются в полостях двойного слоя, а также в нишах слоев со стороны межпакетного пространства.

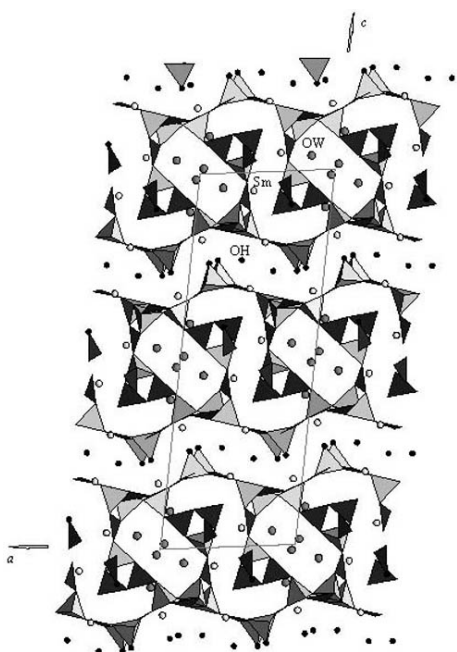


Рис. 1. Кристаллическая структуры нового слоевого бората самария в проекции ac . Показаны полиэдры атомов В, шарами разного размера атомы Sm , молекулы воды и гидроксильные группы.

Новый борат следует охарактеризовать как полиборат (мегаборат) с комплексным анионным радикалом согласно принятой номенклатуре для сложных боратов [Belokoneva, 2005] $\{(4:3[2\text{T}+\Delta]+1[\Delta])_\infty+(5[3\text{T}+2\Delta]+3[2\Delta+1\text{T}]+1\Delta)_\infty\}_\infty$. Концевые висячие вершины полиэдров бора представлены гидроксильными группами. Уровни межпакетного пространства на $1/4$ и $3/4$ по оси c заполнены такими OH -группами, к которым принадлежит и OH -группа между атомами самария. В то же время молекулы воды концентрируются в полостях сложных слоев на уровнях 0 и $1/2$ по оси c .

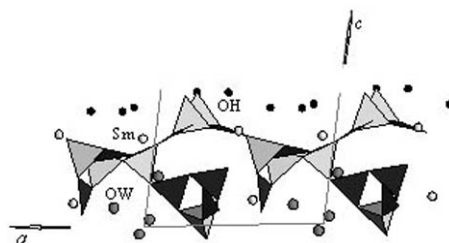


Рис. 2. Симметрически-независимая часть слоя в проекции ac .

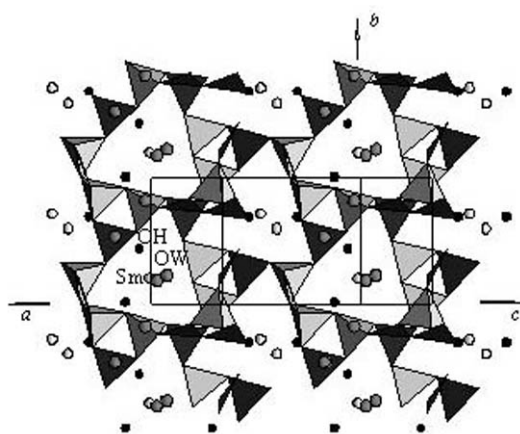


Рис. 3. Симметрически-независимая часть слоя в проекции *ab*.

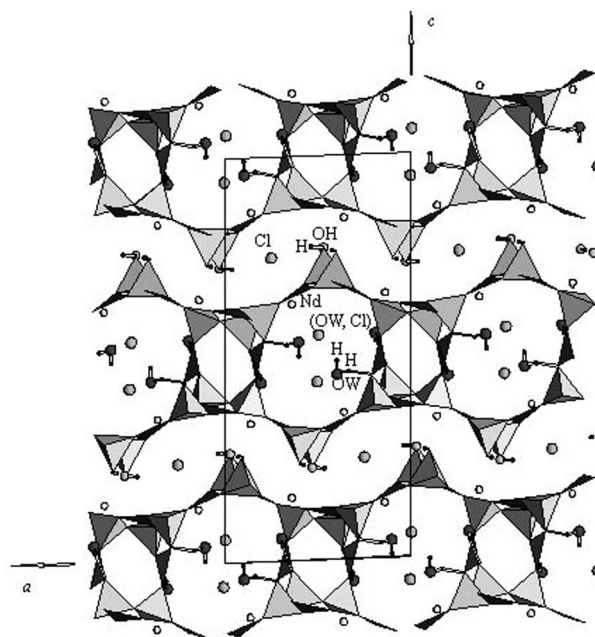


Рис. 4. Кристаллическая структура слоевого бората неодима в проекции *ac*. Показаны полиэдры атомов В, шарами разного размера атомы Nd, Cl и молекулы воды.

Данный новый структурный тип имеет родство с природными слоевыми боратами Sr, Ca и других крупных катионов. Он в то же время предполагает возможность вхождения редкоземельных ионов в структурные полости и может быть коллектором тяжелых металлов.

Межатомные расстояния в изученном борате находятся в обычных пределах: Sm1-O от 2.304 до 2.645 Å при среднем 2.471 Å, Sm2-O от 2.86 до 2.614 Å при среднем 2.477 Å, Sm3-O от 2.340 до 2.877 Å при среднем 2.55 Å; B1-O от 1.36 до 1.39 Å при среднем 1.37 Å, B2-O от 1.46 до 1.49 Å при среднем 1.47 Å, B3-O от 1.35 до 1.37 Å при среднем 1.36 Å, B4-O от 1.44 до 1.48 Å при среднем 1.46 Å, B5-O от 1.37 до 1.38 Å при среднем 1.377 Å, B6-O от 1.35 до 1.38 Å при среднем 1.36 Å, B7-O от 1.43 до 1.53 Å при среднем 1.468 Å, B8-O от 1.33 до 1.38 Å при среднем 1.357 Å, B9-O от 1.45 до 1.52 Å при среднем 1.488 Å, B10-O от 1.37 до 1.38 Å при среднем 1.373 Å, B11-O от 1.34 до 1.36 Å при среднем 1.35 Å, B12-O от 1.45 до 1.50 Å при среднем 1.478 Å, B13-O от 1.45 до 1.50 Å при среднем 1.473 Å.

Литература

Белоконева Е. Л., Шагивалеева И. К., Димитрова О. В., Моченова Н. Н. Новый слоевой борат $(Nd_{0.925}Na_{0.075})Nd[B_9O_{15}(OH)_2]Cl_{0.85} \cdot 2.65 H_2O$ и его место в структурной систематике // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 796–802.

Belokoneva E. L. Borate crystal chemistry in terms of the extended OD theory: topology and symmetry analysis // Crystallography Reviews, 2005. V. 11. № 3. P. 151–198.