

УДК 548.3:546.273'161-328

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**КРИСТАЛЛОГЕНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФТОРИДОБОРАТОВ
И АНАЛОГОВ С КАТИОННЫМ M₇-КАРКАСОМ****В.В. Бакакин¹, Ю.В. Серёткин^{2,3}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: bakakin@niic.nsc.ru

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 29 сентября 2015 г.

На основе современных катионно-каркасных представлений рассматриваются принципы организации кристаллических структур ряда фторидоборатов с крупными катионами и их топологических аналогов. Внекаркасные анионные компоненты дифференцированы относительно их структуронаправляющей функции на ведущие (темплатные) и подчиненные.

DOI: 10.15372/JSC20160410

Ключевые слова: катионные подрешетки, катионные каркасы, темплаты, ортобораты, фторидобораты.

ВВЕДЕНИЕ

Родоначальник анализируемого структурного типа M₇(TO₃)₃[X₄](Y) цианидосиликатоборат бария Ba₇[BO₃]₃[SiO₄](CN) [1] в 2003 г. был получен случайно при попытке высокотемпературного синтеза оксонитридобората бария Ba₃[B₃O₃N₃] за счет "вытяжки" SiO₄-тетраэдров из стеклянного тигля. Как оказалось, обязательное наличие тетраэдрических анионных групп [X₄]⁴⁻ (вместе с треугольными анионами (TO₃) и одно-двухатомными анионами (Y⁻)) — характерная особенность данного структурного типа. Одновременно с Ba₇[BO₃]₃[SiO₄](CN) в [1] описан его Sr-аналог. В 2009—2012 гг. список пополнился структурами нескольких фторидоборатов бария и стронция с переменным катионным и анионным составом: Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO₃)_{4-y}F_{2+3y} [2—4]. В них функцию аниона [SiO₄]⁴⁻ выполняют совместно группы тетраэдрической конфигурации [(BO₃)F]⁴⁻ и [F₄]⁴⁻, а позиции (Y) занимают F⁻. В 2011 г. появился карбонатный представитель типа M₇(TO₃)₃[X₄](Y) — фторидокарбонат бария и цезия Cs₃Ba₄(CO₃)₃F₅ [5]. Он интересен тем, что является максимально фтористым аналогом Sr,Ba-фторидобората: [F₄]-тетраэдр в нем свободен от изоморфных примесей.

В структурной основе выбранной группы родственных соединений лежит оригинальный каркасный мотив из крупных катионов Sr, Ba, (Ba,Cs), или *катионная подрешетка*. Он образуется при определенном стехиометрическом соотношении таких катионов и треугольных анионов (TO₃) в присутствии: 1) анионов (CN)¹⁻ и тетраэдрических анионов [TX₄]⁴⁻; 2) только анионов F¹⁻, которые способны объединиться в "пустые" тетраэдрические группировки (F₄)⁴⁻. Достаточно интересен сам факт формирования в катионных полостях таких анионных ассоциатов, равно как и их усложненных изоморфизмом вариантов.

Цель работы — сравнительный кристаллохимический анализ данной группы структур и выявление общих для нее кристаллогенетических обоснований. Дополнительный интерес

придает то обстоятельство, что имеются соединения с топологически подобным катионным каркасом, но из менее крупных катионов — La, Ca, Na [6—10]. Заполнение всех или почти всех типов полостей в нем иное. Главные отличия: возможность вакантных позиций в катионном каркасе и широкий изодиморфизм внекаркасных ассоциатов — одиночных, треугольных и тетраэдрических. В результате эти соединения можно рассматривать как образующие подтип к исходному типу $M_7(TO_3)_3[X_4](Y)$: $M_7[(TO_3),(TO_4)]_3[X_3](Y)$.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУР И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения структурного типа $M_7(TO_3)_3[X_4](Y)$ и его подтипа $M_7[(TO_3),(TO_4)]_3[X_3](Y)$ с их кристаллографическими характеристиками даны в табл. 1. Как отмечено выше, главная объединяющая их черта — тип каркасного мотива из крупных катионов (семи или шести плюс вакансия). Соответственно описание структур удобнее всего представить в аспекте катионной подрешетки с расположением анионов в полостях соответствующей конфигурации [11].

Рассмотрим вначале основные соединения типа $M_7(TO_3)_3[X_4](Y)$. Треугольник $(BO_3)^{3-}$ можно считать стерически жесткой структурной единицей. Его кислородные вершины валентно насыщены до 1-. Остающийся заряд компенсируется связями M—O, валентные усилия которых определяются зарядом катиона M^{2+} и координационным числом $^{[K^C]}M$ (переменная величина). Поскольку КЧ крупных катионов (Ba^{2+} , Sr^{2+}) равно 10—8, номинальная средняя величина валентного усилия связи катион—анион соответствует ~0,22. И для баланса валентных усилий каждому атому кислорода (BO_3) -аниона желательно иметь в ближнем окружении — помимо B^{3+} — еще по пять катионов M^{2+} . Типичная реализация такой координации — расположение треугольного (BO_3) -аниона в катионной полости, имеющей форму трехшапочной тригональной призмы. Именно такие полости в преобладающем количестве и образованы катионной подрешеткой для анионов $(BO_3)^{3-}$ (рис. 1, б, в; рис. 2, а, в).

В сравнительно-описательных целях продуктивно выделение в катионных подрешетках систем двумерных атомных сеток. Рассматриваемая подрешетка состоит из чередующихся перпендикулярно оси c M_7 -сеток (см. рис. 1, а); в [12] В.Уэллсом такая сетка указана как одна из полуправильных. Ее узловой символ по Шлэфли $3^2 434+3^6$ (6:1). Сетка содержит четырехугольные петли и треугольные двух сортов — одиночные и объединенные по ребрам в шестиугольник (его центральный узел может быть вакантным) в соотношении 3:2:6.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики соединений $M_7(TO_3)_3[X_4](Y)$ и $M_7[(TO_3),(TO_4)]_3[X_3](Y)$

Соединение	Параметр решетки, Å	Простр. группа	c/a	$V_{э.я.}, \text{Å}^3$	Литература	
						a
$Ba_7(BO_3)_3(SiO_4)(CN)$ Ba-цианидосиликатоборат	11,299	7,334	$P6_3mc$	0,65	811,0	[1]
$Sr_7(BO_3)_3(SiO_4)(CN)$ Sr-цианидосиликатоборат	10,813	6,952	$P6_3mc$	0,64	706,3	[1]
$Ba_3Sr_4(BO_3)_3F_5^*$ Ba,Sr-фторидоборат	10,8953	6,9381	$P6_3mc$	0,64	713,3	[2]
$Ba_{3,12}Sr_{3,88}(BO_3)_{3,65}F_{3,05}$ Ba,Sr-фторидоборат	10,873	6,947	$P6_3mc$	0,64	711,7	[3]
$Ba_7(BO_3)_3F_{3,5}$ Ba-фторидоборат	11,182	7,237	$P6_3$	0,65	784,3	[4]
$Cs_3Ba_4(CO_3)_3F_5$ Cs,Ba-фторидокарбонат	11,5158	7,6132	$P6_3mc$	0,66	874,4	[5]
$La_3Ca_3(BO_3)_5$ La,Ca-борат	10,5098	6,41935	$P6_3mc$	0,61	614,4	[6—8]
$Na_7Sn(SO_4)_3F_3$ Na,Sn-фторидосульфат	10,821	6,753	$P6_3mc$	0,62	684,8	[9]
$Ca_7K(SiO_4)_3F_3$ Ca,K-фторидосиликат	10,8161	6,6469	$P31c$	0,62	673,4	[10]

* Состав ошибочный, интерпретация структурных данных говорит о его близости к составу из работы [3].

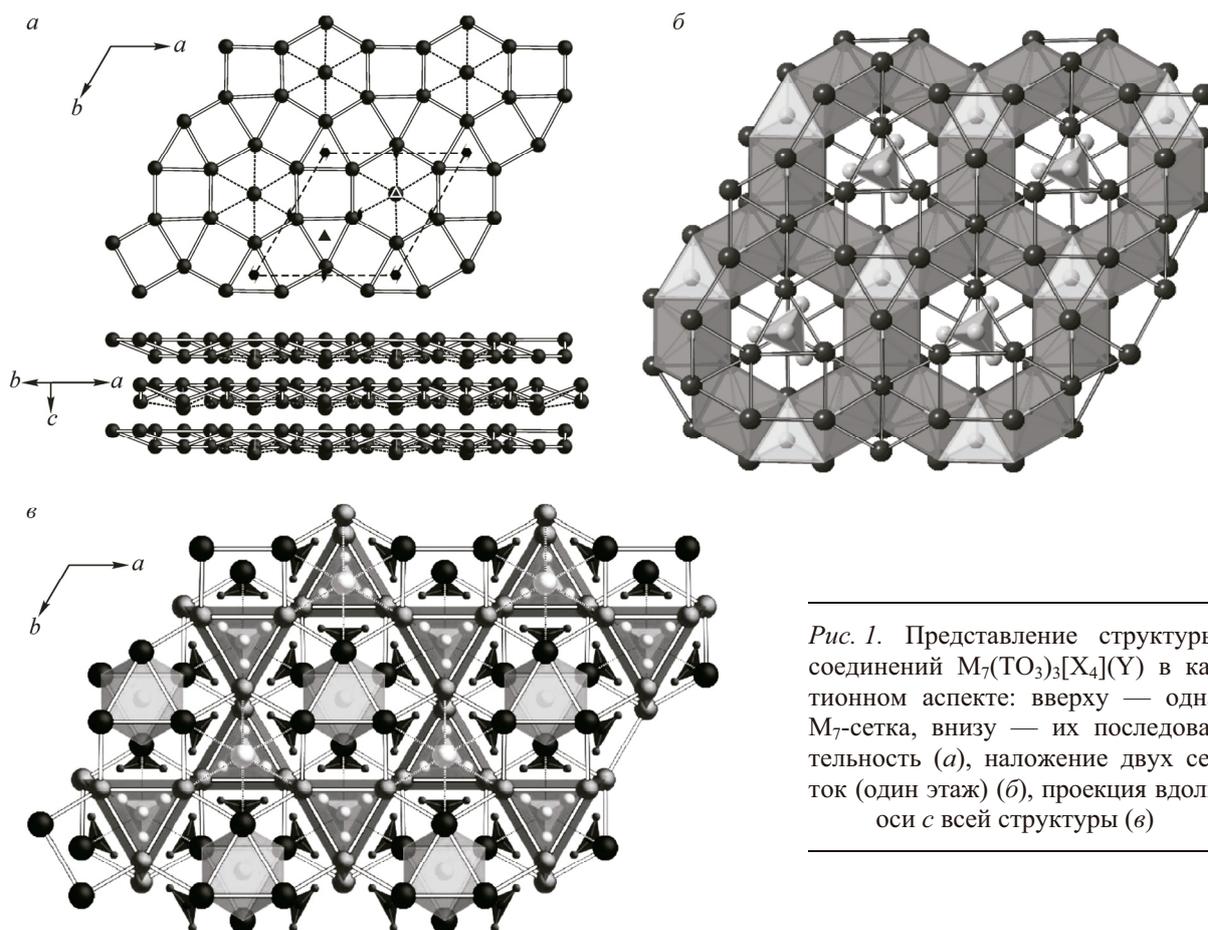


Рис. 1. Представление структуры соединений $M_7(ТO_3)_3[X_4](Y)$ в катионном аспекте: сверху — одна M_7 -сетка, внизу — их последовательность (а), наложение двух сеток (один этаж) (б), проекция вдоль оси c всей структуры (в)

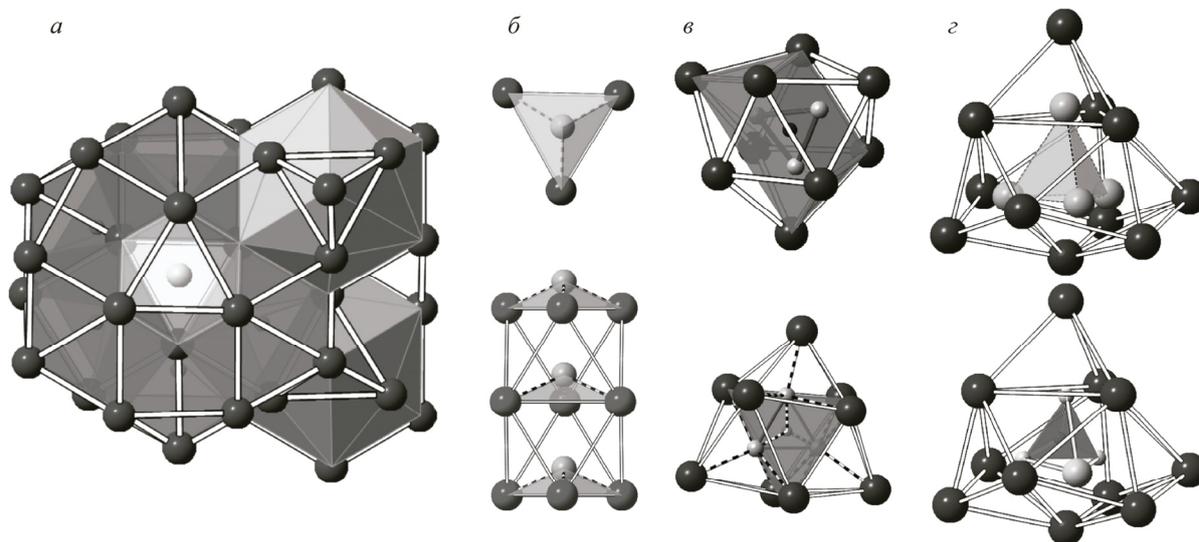


Рис. 2. Полиэдрическое представление базисного блока структуры $M_7(BO_3)_3[X_4](F) \rightarrow \{M_{14}\}(BO_3)_6[X_4]_2(F)_2$ (а), анионы F^- в M_6 -октаэдрах (два ракурса) (б), анионы $(BO_3)^{3-}$ в трехшапочной тригональной призме M_9 (два ракурса); собственно призма тонирована, шапки светлые (в), анионные группы $[F_4]^{4-}$ и $[(BO_3)F]^{4-}$ в M -11-вершинниках (г)

Т а б л и ц а 2

Кристаллохимические характеристики соединений $M_7(ТO_3)_3[X_4](Y)$ и $M_7[(ТO_3),(ТO_4)]_3[X_3](Y)$

Соединение	Состав катионного каркаса $\{M_7\}$	Заселенность полостей в каркасе $\{M_7\}$ *			КЧ каркасных M и средняя величина ионного радиуса, Å
		$(P^{3c})_3$	O	EV	
$Ba_7(BO_3)_3(SiO_4)(CN)$	$\{Ba_7\}^{14+}$	$(BO_3)_3^{3-}$	$(CN)^{1-}$	$[SiO_4]^{4-}$	$Ba_4^{[10]}Ba_3^{[8]}$ 1,50
$Sr_7(BO_3)_3(SiO_4)(CN)$	$\{Sr_7\}^{14+}$	$(BO_3)_3^{3-}$	$(CN)^{1-}$	$[SiO_4]^{4-}$	$Sr^{[10]}Sr_3^{[9]}Sr_3^{[7]}$ 1,28
$Ba_{3,12}Sr_{3,88}(BO_3)_{3,65}F_{3,05}$	$\{Ba_{3,12}Sr_{3,88}\}^{14+}$	$(BO_3)_3^{3-}$	$(F)^{1-}$	$[F_4]_{0,35}^{4-}[(BO_3)F]_{0,65}^{4-}$	$Ba_3^{[9]}(Sr,Ba)^{[9]}Sr_3^{[7]}$ 1,31
$Ba_7(BO_3)_3F_{3,5}$	$\{Ba_7\}^{14+}$	$(BO_3)_3^{3-}$	$(F)^{1-}$	$[F_4]_{0,5}^{4-}[(BO_3)F]_{0,5}^{4-}$	$Ba^{[10]}Ba_6^{[8]}$ 1,49
$Cs_3Ba_4(CO_3)_3F_5$	$\{Cs_3Ba_4\}^{11+}$	$(CO_3)_3^{2-}$	$(F)^{1-}$	$[F_4]^{4-}$	$Ba^{[10]}Ba_3^{[9]}Cs_3^{[9]}$ 1,61
$La_3Ca_3(BO_3)_5$	$\{La_3Ca_3\}^{15+}$	$(BO_3)_3^{3-}$	$(BO_3)^{3-}$	$[(BO_3)\square]^{3-}$	$La_3^{[10]}Ca_3^{[8]}$ 1,20
$Ca_7K(SiO_4)_3F_3$	$\{Ca_6K\}^{13+}$	$(SiO_4)_3^{4-}$	Ca^{2+}	$[F_3\square]^{3-}$	$Ca_3^{[8]}Ca_3^{[6]}K^{[9]}$ 1,13
$Na_7Sn(SO_4)_3F_3$	$\{Na_6\}^{6+}$	$(SO_4)_3^{2-}$	Na^{1+}	$[F_3Sn^II\square]^{1-}$	$Na_3^{[9]}Na_3^{[8]}$ 1,21

■ — вакансия катиона M, □ — вакансия аниона F^{1-} и O^{2-} .

* P^{3c} — трехшапочная тригональная призма, O — октаэдр, EV — одиннадцативершинник.

При наложении смежных сеток образуются этажи (см. рис. 1, б), составленные катионными полостями трех типов: 1) указанными выше трехшапочными тригональными призмами (P^{3c}); 2) октаэдрами (O); 3) четырехшапочными усеченными тригональными пирамидами. Последние в смежных этажах дополняются до 11-вершинников (EV) — тригональных пирамид, у которых центрированы все грани и три наклонных ребра (см. рис. 2, а). EV-полиэдры облегают вписанные в них тетраэдрические группировки $[X_4]$, каждая вершина которых координирована четырьмя M-катионами (см. рис. 2, з). Для $[X_4]$ характерно сложное замещение, в том числе статистическое с любопытным групповым изоморфизмом (табл. 2 и [13]). Переменный состав $[X_4]$, в частности, химически не связанный квартет $(F_4)^{4-}$, позволяет предположить, что структуронаправляющая (темплатная) функция этого компонента в кристаллогенезисе соединения вторична.

На рис. 2 показан базисный блок $\{M_{14}\}(BO_3)_6[X_4]_2(F)_2$ структурного типа $M_7(ТO_3)_3[X_4](Y)$ и отдельно заселение анионами трех типов катионных полостей. Центральная часть блока — колонка октаэдров M_6 , в которых располагаются F^- в односторонней тригонально-пирамидальной координации. Колонку облегают по всем наклонным граням октаэдров трехшапочные тригональные призмы — с темплатными (BO_3) внутри. Общими гранями шапочных тетрагональных пирамид (см. рис. 2, в) призмы объединены и между собой, образуя массивные колонны вокруг осевых M_6 -колонок. На рис. 1, в они находятся внутри светлых гексагонов. Но все колонны связываются боковыми ребрами M—M (на середине горизонтальных трансляций) в единый $\{M_{14}\}$ -каркас. В результате в образующихся на стыках трех колонок 11-вершинных полостях (см. рис. 1, в, 2, а, 2, з) уже не обязаны находиться жесткие темплаты и достаточно только заполнения их анионными группами подходящей конфигурации с основной функцией компенсации зарядов каркаса. Это можно считать доказательным подтверждением предположительного вывода о роли $[X_4]$ компонента, сделанного в предыдущем абзаце.

Теперь рассмотрим структурный подтип $M_7[(ТO_3),(ТO_4)]_3[X_3](Y)$, содержащий три соединения (см. табл. 1 и 2). Переходным от типа $M_7(ТO_3)_3[X_4](Y)$ представителем служит "чистый" ортоборат $La_3Ca_3(BO_3)_5$, без дополнительных анионов. На рис. 3, б его структура дана в сравнении со структурой высокофторидного $Cs_3Ba_4(CO_3)_3F_5$ (см. рис. 3, а). La,Ca-борат отличается не столько вакансией в катионном каркасе $\{M_7\} \rightarrow \{La_3Ca_3\}$, сколько заменой внутри октаэдрических M_6 -колонок: одиночных F^- анионов в Cs_6 -октаэдрах на треугольные $(BO_3)^{3-}$ анионы

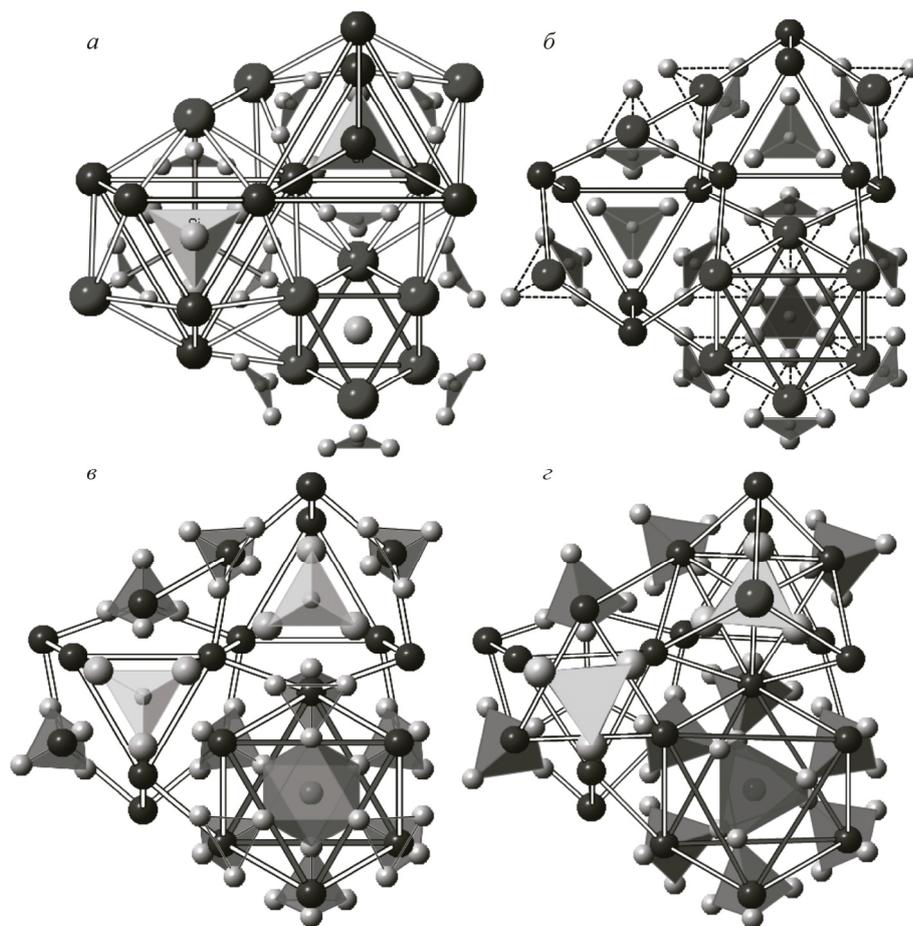


Рис. 3. Сопоставление структур типа $M_7(TO_3)_3[X_4](Y)$ (а) и подтипа $M_7[(TO_3),(TO_4)]_3[X_3](Y)$ (б, в, г): $Ba_4Cs_3(CO_3)_3F_5$ (а); $La_3Ca_3(BO_3)_5$ (б); $Na_7(SO_4)_3(SnF_3)$ (в); $Ca_7K(SiO_4)_3F_3$ (г)

в La_6 -октаэдрах. Изменились габариты колонок, но сохранилось их плотное обрамление трехшапочными призмами с TO_3 -темплатами внутри ($T = C, B$). Однако в борате на месте одной из шапок вакансии, и массивные катионные колонны из призм вокруг осевых M_6 -колонок на стыках в единый каркас $\{M_{12}\square_2\}$ образуют не 11-вершинники, а их усеченные 9-вершинники, которые смотрятся в проекции вдоль оси c как каналы. Для находящихся в них треугольников $(BO_3)^{3-}$ этого кристаллографического сорта (в роли компенсаторов заряда катионного каркаса) формульная позиция $[X_3]$ выглядит как производная от тетраэдрической $[X_4]$ с X-дефектом $[X_3\square]$. Кстати, можно предположить возможность получения бездефектных по катионам и анионам соединений типа $La_3Ca_3Li(BO_3)_5F$.

Наличие в структуре La, Ca -бората $(BO_3)^{3-}$ в M_6 -октаэдрах приводит к любопытным следствиям. Кислородные анионы данного треугольника находятся вблизи трех темплатных $(BO_3)^{3-}$ в шапочных призмах и конфигурационно дополняют эти треугольники до тетраэдров. На рис. 3, б ребра $O-O$ таких условных тетраэдров обозначены пунктиром; их величины лежат в интервале $2,75-3,0 \text{ \AA}$, т.е. близки к значениям в реальных кислородных тетраэдрах. И такие тетраэдры оказались реализованными в структурах $Na_7(SO_4)_3(SnF_3)$ и $Ca_7K(SiO_4)_3F_3$ (см. рис. 3, в и г; табл. 2). Налицо формальная подстановка на место треугольных комплексов (BO_3) треугольных групп (NaO_3) и (CaO_3) — с включением тройки O в тетраэдры и смещением (Na, Ca) в положение между двумя тройками (в октаэдр или свернутую тригональную призму).

Таким образом, при трактовке структур $Na_7(SO_4)_3(SnF_3)$ и $Ca_7K(SiO_4)_3F_3$ в катионном аспекте с M_{14} -каркасом один из сортов (Na, Ca) оказывается дополнительным, занимая особое по-

ложение — внекаркасное (см. табл. 2). Но это сделано в основном для удобства сопоставления структур $M_7(TO_3)_3[X_4](Y)$ и $M_7[(TO_3),(TO_4)]_3[X_3](Y)$. В сульфате и силикате роль жестких темплатов играют тетраэдры $(SO_4)^{2-}$ и $(SiO_4)^{4-}$. Баланс их валентных усилий достигается при расположении в M-1 1-вершиннике (тригональной призме с пятью шапками, из которых две — “дополнительные” M). Эти координационные полиэдры составляют массивные каркасообразующие колонны, подобные описанным выше для типа $M_7(TO_3)_3[X_4](Y)$. И так же на стыках трех колонн образованы полости, содержащие анионные группы в роли компенсаторов заряда. В сульфате это тройки F^- , укрепленные $Sn^{II} \rightarrow [F_3Sn^{II}\square]^{1-}$, где вакансия обусловлена наличием неподеленной электронной пары. В силикате это тройки не связанных $F^- \rightarrow [F_3\square]^{3-}$ с потенциальной анионной вакансией.

Кристаллохимические характеристики соединений, приведенные в табл. 2, позволяют отметить следующее. Катионные каркасы $\{M_7\}$ с одинаковой топологией разнообразны по составу и имеют заряды в интервале $15+ \div 6+$. В роли ведущих конфигурационно жестких темплатов выступают треугольные или тетраэдрические анионы (BO_3) , (CO_3) , (SiO_4) , (SO_4) . Сопровождающие их функционально подчиненные Y-компоненты (в октаэдрических полостях) разнообразны, в том числе по знаку заряда, но только с учетом градации тип-подтип. И наконец очень пестрый состав в графе EV — в соответствии с тем, что этот “рыхлый” компонент $[X_4, X_3]$ выполняет функцию компенсатора заряда.

ВЫВОДЫ

Катионные каркасы (подрешетки) формируются в зависимости от геометрии и комбинации валентных усилий анионных компонентов, организуя для них полости соответствующей конфигурации. Внекаркасные ассоциаты дифференцируются относительно их структуронаправляющей функции на ведущие (темплатные) и подчиненные.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-12158).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmid S., Senker J., Schnick W. // J. Solid State Chem. – 2003. – **174**. – P. 221.
2. Zhang G., Liu Z., Zhang J., Fan F., Liu Y., Fu P. // Crystal Growth Des. – 2009. – **9**, N 7. – P. 3137.
3. Rashchenko S.V., Bekker T.B., Bakakin V.V. et al. // Crystal Growth Des. – 2012. – **12**, N 6. – P. 2955.
4. Bekker T.B., Rashchenko S.V., Bakakin V.V. et al. // CrystEngComm. – 2012. – **14**. – P. 6910.
5. Zou G., Ye N., Huang L., Lin X. // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – **133**, N 49. – P. 200001.
6. Zhang Y., Liang J.K., Chen X.L. et al. // J. Alloys Comp. – 2001. – **327**, N 1-2. – P. 96.
7. Zhou T., Ye N. // Acta Crystallogr. – 2008. – **E64**, N 6. – P. i37.
8. Liu C., Liang H., Kuang X. et al. // Inorg. Chem. – 2012. – **51**, N 16. – P. 8802.
9. Горбунова Ю.Е., Детков Д.Г., Кокунов Ю.В. // Журн. неорган. химии. – 2004. – **49**, № 9. – С. 1359.
10. Krueger H. // Z. Kristallogr. – 2010. – **225**. – S. 418.
11. Blatov V.A. // Struct. Bond. – 2011. – **138**. – P. 31.
12. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. – New York: Oxford University Press, 1975.
13. Раценко С.В., Бакакин В.В., Козлова С.Г. и др. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 1. – С. 91.