

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

НОВЫЙ ПЕНТАБОРАТ ЦЕЗИЯ С АНИОННЫМ РАДИКАЛОМ
ЛЕНТОЧНОГО ТИПА© 2019 г. Л. В. Шванская^{1,*}, А. В. Сапегина¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: lshvanskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2018 г.

После доработки 09.04.2018 г.

Принята к публикации 10.05.2018 г.

Методом дифракции рентгеновских лучей исследована кристаллическая структура нового гидратированного гидроксил-пентабората цезия, полученного из раствора-расплава борной кислоты при температуре 180°C. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$, параметры: $a = 7.8107(5)$, $b = 9.1929(8)$, $c = 12.3553(11)$ Å, $\alpha = 98.98(1)^\circ$, $\beta = 106.32(1)^\circ$, $\gamma = 91.10(1)^\circ$, $V = 839.1(1)$ Å³, $Z = 4$. Структура уточнена до фактора расходимости $R_1 = 5.8\%$ в анизотропном приближении тепловых смещений всех атомов, кроме водорода, с учетом немероздрического двойничкования осью второго порядка, совпадающей с осью b . Компоненты двойника составили 0.546(1) и 0.454(1). Проанализированы особенности водородных связей $\text{Cs}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с изоструктурным рубидиевым аналогом. Установлено закономерное увеличение параметров a и c элементарных ячеек пентаборатов семейства $A[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при увеличении радиуса катиона A в ряду $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$; незначительное изменение параметра b обусловлено жесткостью пентаборатных цепочек, вытянутых вдоль данного направления.

DOI: 10.1134/S0023476119010259

ВВЕДЕНИЕ

Анионные радикалы кристаллических структур шести изученных на сегодняшний день пентаборатов цезия построены из блоков, состоящих из одного центрального тетраэдра BO_4 и четырех связанных с ним вершинами треугольников. В водосодержащих полиморфных α - [1] и β -модификациях [2] $\text{Cs}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ пентаборатные анионные радикалы изолированы. Основное различие кристаллических структур полиморфов заключается в том, что в β -фазе атом бора, центрирующий кислородный тетраэдр, расположен в частном положении — на поворотной оси второго порядка, поэтому внутри блока $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ только три атома бора являются независимыми, в то время как в α -модификации пять независимых полиэдров бора. Схема для борных треугольников и тетраэдров в таком случае будет выглядеть как $5 : 2(2\Delta + 0.5T)$ и $5 : (4\Delta + 1T)$ для β - и α -модификаций соответственно. Четыре полиморфные модификации (α , β , γ и δ) безводного пентабората CsB_5O_8 обладают каркасными структурами, различающимися конфигурацией каналов, вмещающих катионы цезия. Среди известных пентаборатов щелочных металлов выделим изоструктурные соединения рубидия и аммония $A[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [3, 4], полученные в гидротермальных условиях и методом раствор-расплавного синтеза. Их кри-

сталлические структуры содержат ленточные мотивы из пентаборатных блоков, топологически идентичные блокам в структуре минерала лардереллита $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5]. Отметим, что в природных условиях кристаллизуются и другие щелочные водосодержащие пентабораты, все островные: сборгит $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6], сантит $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7], аммонийборит $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8], а также Rb- и Cs-раманиты $A[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9], найденные в расплавных и флюидных включениях кварца пегматитов. По схожести их дифрактограмм с дифрактограммами синтетических аналогов установлена изоструктурность Rb-раманита и сантита (пр. гр. $Aba2$); Cs-раманит изоструктурен β -модификации синтетического $\text{Cs}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $C2/c$).

Интерес к гидратированным пентаборатам вызван возможностью их технологического применения в качестве преобразователей лазерных частот. Так, нелинейно-оптические свойства выявлены у полярных представителей семейства $\text{Me}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{K}$ [10], Cs, NH_4 [11].

В настоящей работе изложены результаты синтеза и рентгеноструктурного исследования нового водосодержащего пентабората цезия с анионным радикалом ленточного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТ И УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ

Бесцветные прозрачные кристаллы удлиненно-пластинчатого габитуса нового соединения были получены из раствора-расплава борной кислоты H_3BO_3 при исследовании фазообразования в многокомпонентной системе Cs—Cu—P—B—O. Исходные реактивы $H_3BO_3 : CsH_2PO_4 : CuO$, взятые в мольном соотношении 10 : 1 : 2, тщательно перетерли и помещали в автоклав, футерованный фторопластом. Нагрев осуществляли до 180°C, расплав выдерживали в течение 7 сут с последующим охлаждением до комнатной температуры. Кристаллы извлекали из общей массы серо-голубого цвета механическим способом. По результатам рентгенофазового анализа округлые выделения темно-синего и темно-серого цвета с металлическим блеском были диагностированы как аморфные фазы. По предварительным рентгеноструктурным данным параметры элементарной ячейки выделенной кристаллической фазы были равны: $a = 7.7999(5)$, $b = 9.1767(9)$, $c = 12.3342(11)$ Å, $\alpha = 98.985(8)^\circ$, $\beta = 106.344(7)^\circ$, $\gamma = 91.099(7)^\circ$, $V = 837.1$ Å³. Качественный рентгеноспектральный анализ монокристаллов (Jeol JSM-6480LV, энергодисперсионная приставка INCA 350) показал наличие атомов Cs, B, O в их составе. На основе данных предварительного фазового исследования и химического анализа было высказано предположение, что полученное соединение является цезиевым аналогом щелочных пентаборатов $Rb[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$ и $NH_4[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$, синтезированных ранее в мягких гидротермальных условиях и раствор-расплавным методом [3, 4] соответственно. Дальнейшая расшифровка структуры и ее уточнение подтвердили это предположение.

Экспериментальный набор интенсивностей дифракционных отражений получен на рентгеновском дифрактометре Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD-детектором при комнатной температуре. Зарегистрированные интенсивности отражений скорректированы с использованием программного обеспечения дифрактометра с учетом фактора Лоренца и поляризационного фактора. Анализ экспериментального набора рентгеновских отражений с помощью программного комплекса CrysAlisPro [12] показал, что изучаемый кристалл является немероздрическим двойником, компоненты которого связаны псевдоосью второго порядка, проходящей вдоль направления [010]. Отражения от разных компонентов двойника были разделены в новом наборе. Введена эмпирическая поправка на поглощение. Все вычисления проводились в рамках программного пакета WinGX 32 [13]. Используются кривые атомного рассеяния и поправки на аномальную дисперсию из [14]. Кристалличе-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $Cs[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$

<i>M</i>	341.996
Симметрия, пр. гр., <i>Z</i>	Триклинная, $P\bar{1}$, 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7.8107(5), 9.929(8), 12.553(11)
α , β , γ , град	98.984(7), 106.324(7), 91.096(6)
<i>V</i> , Å ³	839.1(1) Å ³
<i>D_x</i> , г/см ³ ; μ , мм ⁻¹	2.707; 4.44
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71069 (графитовый монохроматор)
<i>T</i> , К	298(2)
Размер образца, мм	0.0796 × 0.0516 × 0.0366
Дифрактометр	Xcalibur SCCD
Тип сканирования	Ω
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.97, 1.00
θ_{max} , град	30.586
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, −12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, −17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Число отражений: измеренных/наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)$	14576/7529
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	305
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1P)^2 + 0.00P]$
<i>R₁</i> / <i>wR₂</i>	0.0586/0.1153
Коэффициент двойникования (BASF)	0.454(1)
<i>S</i>	0.608
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, э/Å ³	−2.155/1.627

ская структура решена прямыми методами в пр. гр. $P\bar{1}$ и уточнена с помощью программы SHELX [15] на основе интенсивностей, разделенных для каждого двойникового компонента в файле отражений HKLF5, до *R*-фактора 0.0586 (для 7529 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$) в анизотропном приближении тепловых смещений всех атомов, кроме атомов водорода. Положения четырех независимых атомов H, образующих гидроксильные группы, и две позиции, относящиеся к молекуле воды, были выявлены на картах разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении. Длину связи O—H фиксировали при эмпирическом значении 0.90 Å. Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры в структуре Cs[B₅O₇(OH)₂] · 0.5H₂O

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{экр} , Å ² *
Cs1	0.9925(1)	0.0574(1)	0.2542(1)	0.018(0)
Cs2	0.4011(1)	0.7063(1)	0.2092(1)	0.021(0)
B1	0.4956(15)	0.2422(13)	0.4650(9)	0.011(2)
B2	0.8638(14)	0.8243(13)	0.4378(10)	0.011(2)
B3	0.9135(15)	0.6602(13)	0.0727(10)	0.013(3)
B4	0.9039(16)	0.6578(14)	0.2705(10)	0.016(3)
B5	0.5452(15)	0.2470(13)	0.1040(10)	0.013(2)
B6	0.6777(13)	0.0411(14)	0.4396(9)	0.009(2)
B7	0.7282(16)	0.4757(14)	0.1060(10)	0.015(3)
B8	0.3230(14)	0.0503(14)	0.0669(10)	0.013(2)
B9	0.0813(15)	0.6437(14)	0.4699(10)	0.014(3)
B10	0.5011(15)	0.1382(13)	0.2678(10)	0.009(2)
O1	0.6185(9)	1.1448(8)	0.5124(5)	0.013(2)
O2	1.0508(9)	0.6039(8)	0.3562(6)	0.015(2)
O3	0.7696(9)	0.5338(9)	0.2167(6)	0.016(2)
O4	0.9904(9)	0.7557(8)	0.5137(6)	0.015(2)
O5	0.5960(9)	0.2367(8)	0.2168(6)	0.016(2)
O6	0.6159(9)	0.3522(8)	0.0580(5)	0.014(2)
O7	0.4110(9)	0.1528(8)	0.0275(6)	0.015(2)
O8	0.7917(9)	0.5388(8)	0.0296(6)	0.015(2)
O9	1.2050(10)	0.5731(8)	0.5407(6)	0.017(2)
O10	0.9763(9)	0.7113(8)	0.1854(6)	0.015(2)
O11	0.8230(9)	0.7804(8)	0.3247(6)	0.012(2)
O12	0.1708(12)	0.3856(11)	0.2242(7)	0.037(2)
O13	0.4276(9)	1.2319(8)	0.3503(6)	0.014(2)
O14	0.4471(10)	1.3414(9)	0.5426(6)	0.020(2)
O15	0.9758(9)	0.7275(8)	-0.0014(6)	0.016(2)
O16	0.2046(9)	-0.0486(9)	-0.0134(6)	0.019(2)
O17	0.6271(9)	1.0389(8)	0.3251(5)	0.013(2)
O18	0.7917(9)	0.9431(8)	0.4882(6)	0.013(2)
O19	0.3545(8)	0.0494(8)	0.1799(5)	0.013(2)
H1	0.135(9)	-0.112(8)	0.008(7)	0.08(6)
H2	0.375(9)	1.414(6)	0.522(10)	0.08(6)
H3	0.916(13)	0.671(9)	-0.068(4)	0.04(4)
H4	1.225(19)	0.617(12)	0.614(3)	0.08(6)
H5	0.252(8)	0.319(7)	0.243(12)	0.08(6)
H6	0.116(9)	0.446(9)	0.267(6)	0.06(5)

* Для атомов H приведены изотропные тепловые параметры.

нового пентабората цезия приведены в табл. 1. Уточненные координаты базисных атомов и межатомные расстояния, рассчитанные на их основе, приведены в табл. 2–4 соответственно. Расчет локального баланса валентностей, выполненный с

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) в структуре Cs[B₅O₇(OH)₂] · 0.5H₂O

Cs1-девятивершинник		Cs2-девятивершинник	
O16	2.928(7)	O14	3.067(8)
O4	3.071(7)	O11	3.214(7)
O10	3.153(7)	O6	3.225(6)
O18	3.156(6)	O12	3.247(7)
O11	3.196(7)	O10	3.245(7)
O12	3.207(7)	O3	3.298(7)
O17	3.222(7)	O8	3.368(7)
O _w	3.414(11)	O17	3.395(7)
O5	3.486(7)	O _w	3.481(11)
⟨Cs1–O⟩	3.204	⟨Cs2–O⟩	3.282
B1-треугольник		B4-тетраэдр	
O13	1.354(12)	O11	1.465(14)
O14	1.356(13)	O10	1.468(14)
O1	1.396(13)	O3	1.472(14)
⟨B1–O⟩	1.369	O2	1.478(13)
B2-треугольник		⟨B4–O⟩	
O11	1.336(13)		1.471
B3-треугольник		B10-тетраэдр	
O18	1.381(13)	O12	1.464(13)
O4	1.393(13)	O17	1.465(13)
⟨B2–O⟩	1.370	O5	1.476(13)
B5-треугольник		O13	
O10	1.343(13)		1.478(13)
O15	1.367(14)	⟨B10–O⟩	1.471
O8	1.387(13)	B7-треугольник	
⟨B3–O⟩	1.366	O3	1.333(14)
B6-треугольник		O6	
O5	1.357(13)		1.367(14)
O7	1.376(13)	O8	1.378(13)
O6	1.376(13)	⟨B7–O⟩	
⟨B5–O⟩	1.370		1.359
B8-треугольник		B8-треугольник	
O17	1.355(12)	O12	1.349(13)
O18	1.367(12)	O16	1.355(13)
O1	1.384(13)	O7	1.380(13)
⟨B6–O⟩	1.369	⟨B8–O⟩	
B9-треугольник			1.361
O2	1.349(14)	B9-треугольник	
O9	1.359(13)	O2	1.349(14)
O4	1.389(14)	O9	1.359(13)
⟨B9–O⟩	1.366	O4	1.389(14)
		⟨B9–O⟩	1.366

использованием алгоритма и параметров, предложенных в [16, 17], подтвердил наличие групп OH и H₂O. Установленной кристаллической структуре нового цезиевого пентабората соответствует кристаллохимическая формула Cs[B₅O₇(OH)₂] · 0.5H₂O.

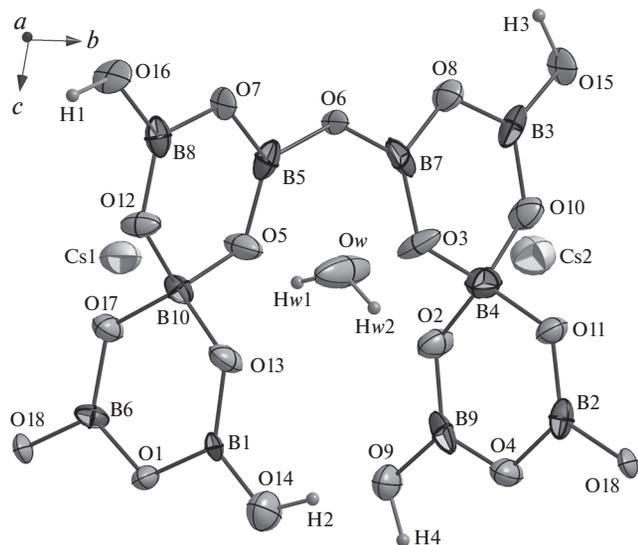


Рис. 1. Координация катионов в кристаллической структуре $\text{Cs}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: независимый фрагмент, эллипсоиды тепловых колебаний атомов представлены с вероятностью 80%.

АНАЛИЗ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ И ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Исследование кристаллической структуры нового пентабората цезия $\text{Cs}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ подтвердило его изоструктурность с изученными ранее рубидиевым [3] и аммонийсодержащим аналогами [4], поэтому анализ межатомных расстояний проведен при сопоставлении данных о трех соединениях.

Независимый фрагмент кристаллической структуры цезиевого пентабората показан на рис. 1. Атомы бора занимают 10 независимых позиций; две из них имеют тетраэдрическую координацию по кислороду, а восемь характеризуются треугольной координацией. В треугольниках расстояния В–О варьируются в пределах 1.333(14)–1.396(13) Å с несколько меньшим разбросом значений по сравнению с рубидиевым аналогом (1.332–1.409 Å) и чуть большим по сравнению с аммонийсодержащим пентаборатом (1.337–1.391 Å). Тетраэдр бора практически не искажен. Расстояния В–О типичны для бора в тетраэдрической координации и лежат в интервалах 1.465(14)–1.478(13) и 1.464(13)–1.478(13) Å для В1 и В2 соответственно, со средним значением 1.471 Å для обоих тетраэдров. Среднее расстояние В–О несколько больше, чем соответствующее значение 1.469(4) Å для NH_4 -аналога. Заметим, что в структуре рубидиевого аналога боратные тетраэдры сильнее искажены и характеризуются большим разбросом расстояний В–О 1.465–1.503 Å.

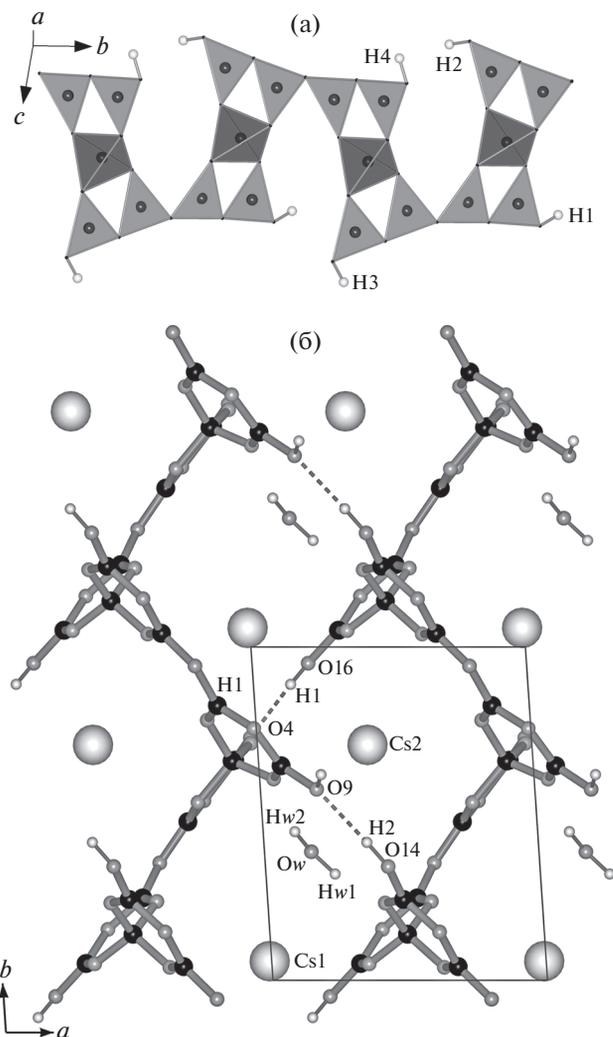


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Cs}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: а – пентаборатная цепочка, вытянутая вдоль направления [010]; б – слой соединенных водородными связями пентаборатных цепочек, параллельный плоскости *ab* и вмещающий катионы цезия и молекулы воды.

Двойные пентаборатные фрагменты, обобщая по два атома кислорода, образуют зигзагообразные ленты, вытянутые вдоль направления [010] (рис. 2а). Всякие вершины треугольников BO_3 этих лент протонированы и образуют гидроксильные группы O16–Н1, O14–Н2, O15–Н3 и O9–Н4. Гидроксильные группы O16–Н1 и O14–Н2 играют роль доноров, участвуя в водородной связи с атомами кислорода O15 и O9 соседних пентаборатных лент, в результате чего образуются полярные слои (рис. 2б), чередующиеся вдоль оси *c*. Молекула воды располагается в пустотах слоя пентаборатных лент и является донором двух водородных связей с атомами кислорода O2 и O13, общими для борных тетраэдров и треугольников соседних лент (рис. 3). Акцепторная

функция этой молекулы воды O_w выполняется за счет ее участия в водородной связи с гидроксо-группой H_3-O_{15} , координированной с атомом бора B_3 ленты соседнего слоя (рис. 3). Таким образом, молекула воды укрепляет слой из пентаборатных лент и связывает его с одним из двух соседних слоев. Вследствие полярности рассматриваемого слоя его связь с другим, противоположным, слоем осуществляется за счет образования водородной связи гидроксильной группы H_4-O_9 с атомами кислорода O_5 . Согласно табл. 4 водородная связь, образованная H_4 , самая слабая, все остальные можно отнести к средним. По сравнению с рубидиевым аналогом [3] в кристаллической структуре исследуемого соединения установлено иное положение атома водорода H_{w2} молекулы воды (рис. 3, вставка). В исследованной структуре молекула воды закреплена в пустоте тремя водородными связями: $O_w-H_{w1}\cdots O_{13}$, $O_w-H_{w2}\cdots O_2$ и $O_{15}-H_3\cdots O_2$. В $Rb[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$ наблюдаются две водородные связи: $H_{w2}-O_w\cdots O_{11}$ и $O_5-H_2\cdots O_w$. В структуре аммиачного аналога атомы молекулы воды распределены по двум позициям; топология водородных связей аналогична наблюдаемой в исследуемом соединении.

Катионы цезия занимают две независимые позиции, располагаясь в пространстве между пентаборатными цепочками (рис. 2 и 3), и окружены девятью ближайшими атомами кислорода (рис. 1). Расстояния $Cs1-O$ и $Cs2-O$ варьируются в пределах 2.927(7)–3.486(7) Å (среднее 3.204 Å) и 3.066(8)–3.481(10) Å (среднее 3.282 Å) соответственно. Эти значения закономерно увеличены по сравнению с расстояниями $Rb1-O$ и $Rb2-O$ (средние значения 3.085 и 3.188 Å) в кристаллической структуре рубидиевого пентабората.

Закономерно, что в ряду соединений $A[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$ при увеличении ионного радиуса щелочного катиона $NH_4 \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ наблюдается увеличение объемов их элементарных ячеек (табл. 5). Увеличиваются также параметры a и c , в то время как параметр b для всех членов ряда меняется незначительно. Это связано с жесткостью основного структурного фрагмента обсуждаемых соединений – пентаборатных цепочек, вытянутых вдоль направлений b их кристаллических структур.

В [3, 4] было показано, что изоструктурные соединения $A[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$ ($A = NH_4, Rb$) родственны минералу лардереллиту $NH_4[B_5O_7(OH)_2] \cdot H_2O$, так как основой кристаллических структур обоих типов являются зигзагообразные пентаборатные цепочки, вытянутые вдоль осей b . Основные различия обсуждаемых структурных типов связаны с конфигурацией и топологией взаимного расположения указанных цепочечных фрагментов и характером заполне-

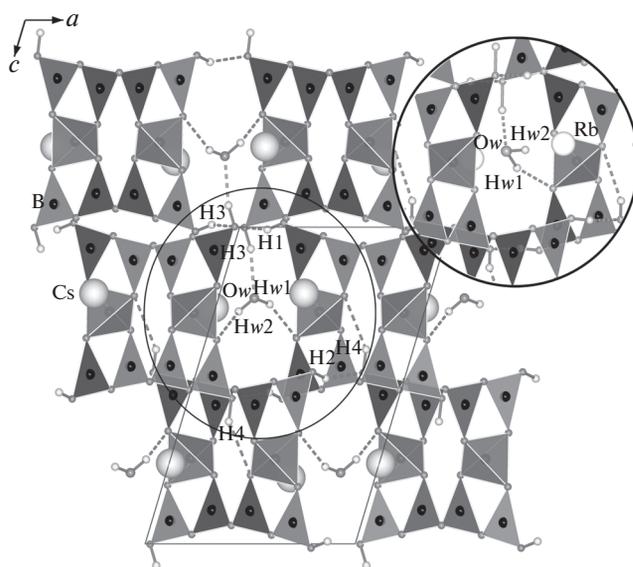


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры $Cs[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$ на плоскость xz . На вставке – конфигурация молекулы воды в кристаллической структуре $Rb[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$.

ния пустот между ними. В кристаллической структуре лардереллита соседние пентаборатные блоки $[B_5O_{10}]$ в цепочке симметрично связаны винтовой осью второго порядка. В структурах синтетических пентаборатов симметрично независимым является двойной пентаборатный фрагмент $[B_{10}O_{20}]$. В элементарной ячейке лардереллита цепочки, связанные осью второго порядка, вдоль оси b перекрещиваются (рис. 4б). В структурах $A[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$ ($A = NH_4, Rb, Cs$) аналогичные цепочки, размноженные центром инверсии, параллельны друг другу (рис. 4а). Это обуславливает наличие в структуре лардереллита чередующихся вдоль направления $[001]$ слоев, перпендикулярных оси a , пространство между которыми занято молекулами воды, что определяет пластинчатый габитус кристаллов вдоль на-

Таблица 4. Геометрическая характеристика водородных связей в структуре соединения $Cs[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$

$D-H\cdots A$	Расстояние, Å			Угол $D-H\cdots A$, град
	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	
$O_{16}-H_1\cdots O_{15}$	0.900(2)	1.88(3)	2.749(10)	160(8)
$O_{14}-H_2\cdots O_9$	0.900(2)	2.03(5)	2.873(10)	156(12)
$O_{15}-H_3\cdots O_{w2}$	0.900(2)	1.84(4)	2.695(11)	158(9)
$O_9-H_4\cdots O_5$	0.900(2)	2.36(7)	3.178(10)	152(13)
$O_w-H_{w1}\cdots O_{13}$	0.900(2)	1.90(6)	2.736(10)	153(13)
$O_w-H_{w2}\cdots O_2$	0.900(2)	1.85(3)	2.734(11)	165(9)

Таблица 5. Кристаллографические характеристики изоструктурных соединений с общей формулой $A[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$ ($A = NH_4, Rb, Cs$)

A	$a, \text{Å}$ $\alpha, \text{град}$	$b, \text{Å}$ $\beta, \text{град}$	$c, \text{Å}$ $\gamma, \text{град}$	$V, \text{Å}^3$	Литература
NH_4	7.6207(15) 99.46 (3)	9.2328(18) 105.89 (3)	11.926(2) 91.54 (3)	793.8(3)	[4]
Rb	7.679(4) 98.55(5)	9.253(6) 106.80(5)	12.053(9) 91.71(5)	808(2)	[3]
Cs	7.8107(5) 98.98(1)	9.1929(8) 106.32(1)	12.3553(11) 91.10(1)	839.1(1)	Настоящая работа

правления [100]. Подобное обширное пространство отсутствует в кристаллической структуре синтетических пентаборатов (рис. 3, 4). Уменьшение количества молекул воды вдвое по сравнению с лардереллитом, взаимное смещение пентаборатных цепочек в плоскости ab и дополнительное их укрепление водородными связями приводят к тому, что перпендикулярно направлению [010] располагаются наиболее плотноупакованные слои (рис. 3). С этим согласуется таблитчатая форма кристаллов исследуемого соедине-

ния, для которых было установлено, что уплощенность связана с развитием граней [010]. Таблитчатая форма описана и для кристаллов аммонийсодержащего пентабората [4]. Наблюдаемый изометричный облик кристаллов $Rb[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$, аналога [3], может быть связан с условиями их роста, например, в условиях пересыщения.

Авторы выражают благодарность В.О. Япаскурту за рентгеноспектральный анализ образца и Н.В. Зубковой за проведение рентгеновского эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00908).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Behm H. // Acta Cryst. C. 1984. V. 40. P. 1114.
2. Penin N., Seguin L., Gerand B., et al. // J. Alloys Compd. 2002. V. 334. P. 97.
3. Belokoneva E.L., Borisova T.A., Dimitrova O.V. // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. № 4. P. 583.
4. Li L.Y., Li G.B., Xiong M., et al. // Acta Cryst. C. 2003. V. 59. № 11. P. 1115.
5. Merlino S., Sartori F. // Acta Cryst. B. 1969. V. 25. № 11. P. 2264.
6. Merlino S. // Acta Cryst. B. 1972. V. 28. № 12. P. 3559.
7. Merlino S., Sartori F. // Contrib. Mineral. Petrol. 1970. V. 27. № 2. P. 159.
8. Merlino S., Sartori F. // Science. 1971. V. 171. № 3969. P. 377.
9. Thomas R., Davidson P., Hahn A. // Am. Mineral. 2008. V. 93. № 7. P. 1034.
10. Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N. // Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Berlin–Heidelberg: Springer, 1997. P. 67.
11. Becker P., Held P., Bohaty L. // Cryst. Res. Technol. 2000. V. 35. P. 1251.
12. CrysAlisPro. CrysAlis Software System: Oxford Diffraction Ltd. Abingdon, UK. 2007.
13. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837.
14. Prince E. // International Tables for Crystallography. IUCr, 2004. Tables 4.2.6.8; 6.1.14.
15. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
16. Brown I.D., Altermatt D. // Acta Cryst. B. 1986. V. 41. P. 244.
17. Brown I.D. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 6858.

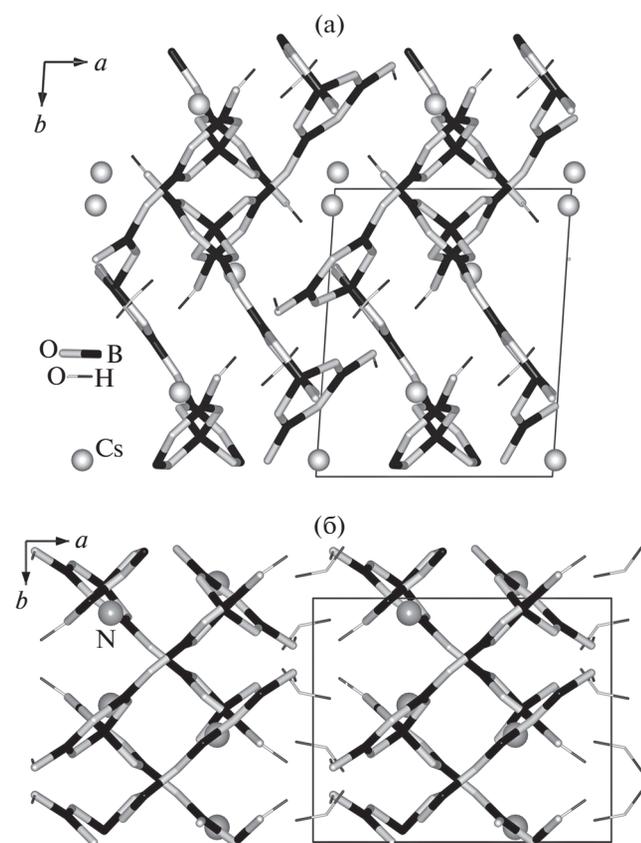


Рис. 4. Проекция пентаборатных цепочек на плоскость xy в кристаллических структурах $Cs[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$ (a) и $NH_4[B_5O_7(OH)_2] \cdot H_2O$ (б).