

¹ Н.Г. Лукьяненко, Ю.А. Попков, А.В. Богатский, ДАН, т. 244, № 1, 106 (1979).
² Yu.A. Simonov, T.J. Malinowsky et al., V Europ. Crystallogr. Meeting (Abstract), 1979. ³ Д.М. Хейкер, Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов, Л., "Машиностроение", 1973. ⁴ В.И. Андрианов, Б.Л.Тарнопольский, Кристаллография, т. 17, 745 (1972). ⁵ Л.В. Буквецкая, Т.Г. Шишова и др., Кристаллография, т. 22, 494 (1977). ⁶ Л.А. Мурадян, В.И. Симонов, Кристаллография, т. 18, 75 (1973). ⁷ Э. Илиел, Н. Аллинжер и др., Конформационный анализ, М., "Мир", 1969.

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Ю.К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО, М.А. СИМОНОВ, академик Н.В. БЕЛОВ

О КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ КАЛЬЦИБОРИТА $\text{Ca}_2[\text{VO}_3\text{VO}]_2$
 И СИНТЕТИЧЕСКОГО БОРАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ
 $2\text{CaAl}[\text{VO}_3]\text{O} = \text{Ca}_2[\text{AlO}_3\text{VO}]_2$

Кристаллохимический анализ природного кальциборита $2\text{CaV}_2\text{O}_4 = \text{Ca}_2[\text{VO}_3\text{VO}]_2$ (¹) и синтетического Са-А1-бората $\text{CaAl}[\text{VO}_3]\text{O}$ (²) — их сопоставление — представляется интересным прежде всего с точки зрения сходства их валовых формул (во второй один V^{3+} замещен на Al^{3+}), но также и необычного для боратов координационного числа атомов кальция (6) в $\text{CaAl}[\text{VO}_3]\text{O}$ (для остальных Са-боратов к.ч.Са > 7 (³)).

Инженерную основу кристаллических построек кальциборита и Са-А1-бората составляют нанизанные на поворотные оси второго порядка бесконечные по оси с (табл. 1) колонки из перекрещивающихся пар Са-полиэдров, которые расположены по С-закону, но строго С-трансляция выполняется лишь для $\text{CaAl}[\text{VO}_3]\text{O}$. В структуре же кальциборита аналогичные Са-колонки связаны центром инверсии. Различается несколько и конструкция самих Са-колонок, за счет разного координационного числа атомов Са обоих соединений. Если в кальциборите (¹) атомы Са окружены восемью ближайшими О (Са-О = 2,23–2,62 Å), образующими дельтадодекаэдр, то в Са-А1-борате (²) — шестью расположенными по октаэдру О на расстояниях Са-О = 2,327–2,679 Å. Следующие ближайшие два атома О отстоят от Са на 3,157 и 4,512 Å. Это находит отражение в сочленении Са-полиэдров в колонки (рис. 1, 2). В обоих боратах Са-полиэдры связаны осью L_2 в пары через общее ребро. Сочленение же отдельных пар в колонку различно: в кальциборите — по граням, в $\text{CaAl}[\text{VO}_3]\text{O}$ — через вершины.

Сходны и анионные постройки в обоих соединениях — метацепочки из тетраэдров, инкрустированные В-треугольниками. Но если в кальциборите (рис. 2а) стержень радикала — цепочки из В-тетраэдров (В-О = 1,46–1,51 Å), то в $\text{CaAl}[\text{VO}_3]\text{O}$ (рис. 2б) — цепочки из А1-тетраэдров (А1-О = 1,720–1,765 Å). Каждая Са-колонка в обеих структурах окружена шестью анионными радикалами-цепочками, тянущимися

Таблица 1

Кристаллографические характеристики кальциборита и Са-А1-бората

Параметры	$\text{Ca}_2[\text{VO}_3\text{VO}]_2$ (¹)	$\text{Ca}_2[\text{AlO}_3\text{VO}]_2$ (²)	Параметры	$\text{Ca}_2[\text{VO}_3\text{VO}]_2$ (¹)	$\text{Ca}_2[\text{AlO}_3\text{VO}]_2$ (²)
a	8,38	8,269	Ф.г.	$R_{\text{ссп}} = P \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{c} \frac{2}{n}$	$C_{\text{ссп}} 2$
b	13,82	15,227	d	2,88	2,60
c	5,006	5,733	Z	4	4

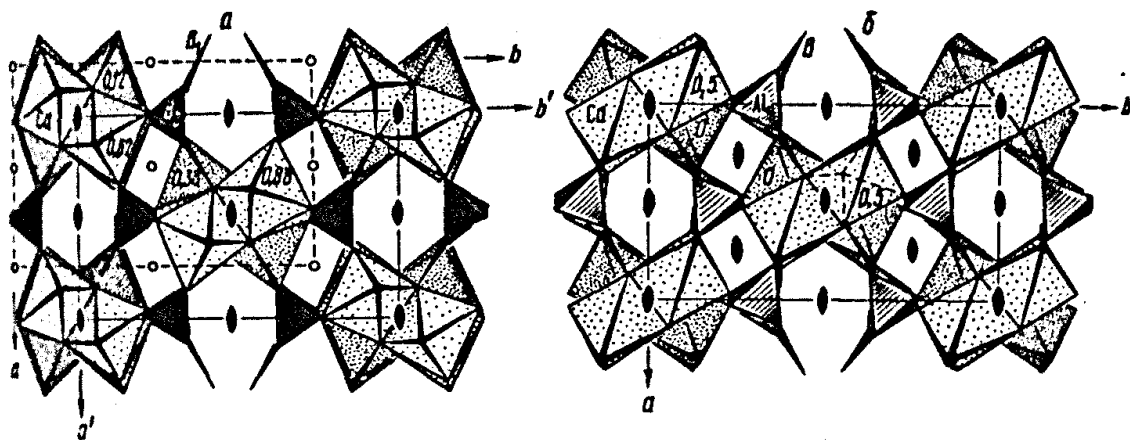


Рис. 1. Проекция ху структур: *a* – кальциборит $\text{Ca}_2[\text{VO}_3\text{VO}]_2$; штриховой линией выделена стандартная ячейка, сплошной показана элементарная ячейка, сопоставимая с соответствующей для Ca–Al-бората; *b* – $\text{Ca}_2[\text{AlO}_3\text{VO}]_2$

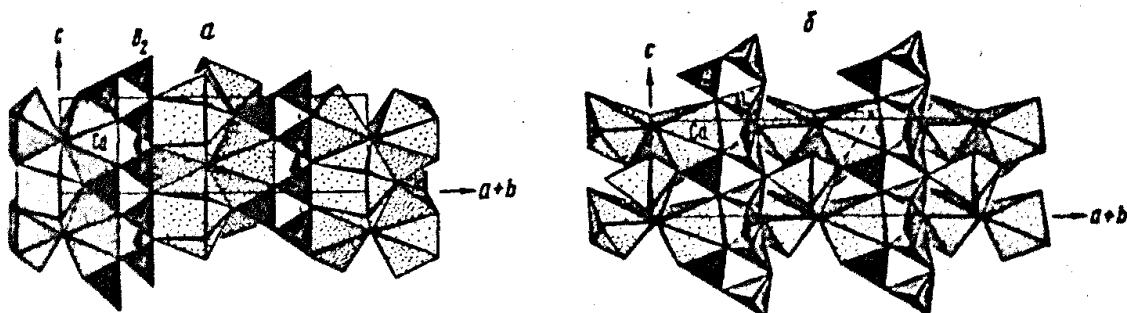


Рис. 2. Фрагменты структур кальциборита (*a*) и $\text{Ca}_2[\text{AlO}_3\text{VO}]_2$ (*b*), показывающие геометрию сцепления Ca-колонок с анионными радикалами

ся вдоль *c* параллельно Ca-колонкам. В свою очередь, при отношении $\text{Ca} : \text{Al}(\text{V}) = 2 : 1$ каждая анионная цепочка связывает три кальциевых колонки. Но если в кальциборите стержневые В-тетраэдры связаны Ca-восьмивершинниками с одной из колонок по общему вертикальному ребру (рис. 2*a*), то в Ca–Al-борате соответствующие Al-тетраэдры стягивают вершины двух Ca-октаэдров (рис. 2*b*). С двумя другими соседними колонками В- и Al-тетраэдры связаны через вершины.

Инкрустирующие В-треугольники анионных радикалов также способствуют сцеплению Ca-колонок, объединяясь в случае кальциборита по двум общим ребрам с Ca-восьмивершинниками, что естественно из-за возможности в этом случае достижения соразмерности ребер Ca- и В-полиэдров, и по одному с искаженным Ca-октаэдром в Ca–Al-борате, что необычно для структур боратов с крупными катионами (³).

Несомненно, что различие в размерах параметров *b* и *c* элементарных ячеек боратов (табл. 1) связано с заменой мелкого атома В в тетраэдрах ($r_{\text{B}} = 0,23 \text{ \AA}$) на более крупный Al ($r_{\text{Al}} = 0,51 \text{ \AA}$). Это находит также отражение в координационных комплексах атомов Ca и соответственно в постройках из Ca-полиэдров.

Выполненный кристаллохимический анализ позволяет отнести CaAl-борат к группе бораталюминатов, и структурную формулу в этом случае следует писать в виде $\text{Ca}_2[\text{AlO}_3\text{VO}]_2$, с подчеркиванием метаципочек $[\text{AlO}_3]_{\infty}$, которые инкрустированы группами из одного В плюс один О.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Поступило
7 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д.П. Машкин, М.А. Симонов, Н.В. Белов, ЦАН, т. 195, № 2, 345 (1970). ² W. Schuck, Jahrbuch für Mineralogie: Monatshefte, 1968, S. 80. ³ М.А. Симонов, Н.В. Белов, Минералогич. журн., т. 1, № 1, 19 (1979).