

Bazarova Tsyrendyshit Tushinovna, candidate of chemistry, junior researcher, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS. 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova str.,6, tel. 8(3012)33171.

Sarapulova Angelina Evgenievna, candidate of chemistry, intern, Institute of Complex Materials, Dresden, Germany.

Bazarov Bair Garmovich, doctor of physics and mathematics, department of general and inorganic chemistry, Buryat State University. 670000, Ulan-Ude, Smolin str., 24a.

УДК 546.42'273

ДВОЙНОЙ БОРАТ $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$

Т.Н. Хамаганова

Изучена возможность получения двойного бората калия и стронция состава KSrBO_3 (1:2:1). Образование соединения указанного состава не зафиксировано. Методом твердофазных реакций синтезирован борат другого состава $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$ (1:8:3). Определены кристаллографические характеристики полученной фазы.

Ключевые слова: бораты, фаза, рентгенофазовый анализ

DOUBLE BORATE OF $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$

T.N. Khamaganova

The possibility of obtaining double potassium borate and strontium borate of KSrBO_3 composition (1:2:1) is studied. A compound of this composition is not fixed. Borate of other composition $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$ (1:8:3) has been synthesized by solid-phase reactions. The crystallographic characteristics of the phase have been determined.

Keywords: borates, phase, X-ray analysis.

Важнейшей задачей материаловедения, в частности его раздела оптоэлектроники, является создание твердотельных лазеров для использования в различных физических и химических целях. Известно, что при создании компактных твердотельных лазеров и приборов нелинейной оптики используются некоторые бораты щелочных и щелочноземельных металлов. Поэтому представляет интерес изучение оксидных систем, включающих оксиды щелочных, щелочноземельных элементов и бора. Сведения о соединениях в тройных системах $\text{K}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ немногочисленны. В литературе описаны соединения NaMeBO_3 , данных об аналогичном соединении с калием не найдены.

Цель настоящего исследования – установление возможности образования бората состава KSrBO_3 (1:2:1).

В качестве исходных реагентов для синтеза использовали карбонат стронция SrCO_3 квалификации (ос.ч.), карбонат калия K_2CO_3 (х.ч.), борную кислоту H_3BO_3 (х.ч.). Синтез образца проводили ступенчатым отжигом стехиометрических количеств исходных компонентов в интервале температур 350–800 °С в платиновых тиглях на воздухе. Отжиг выполняли в течение 70–80 ч с многократной гомогенизацией. Карбонаты стронция и калия предварительно прокаливали при 400°С в течение 5 ч. Фазовый состав образцов контролировали рентгенографически (автодифрактометр D8 Advance Bruker, $\lambda\text{Cu K}_\alpha$). Параметры кристаллической решетки полученного соединения уточняли методом наименьших квадратов (МНК).

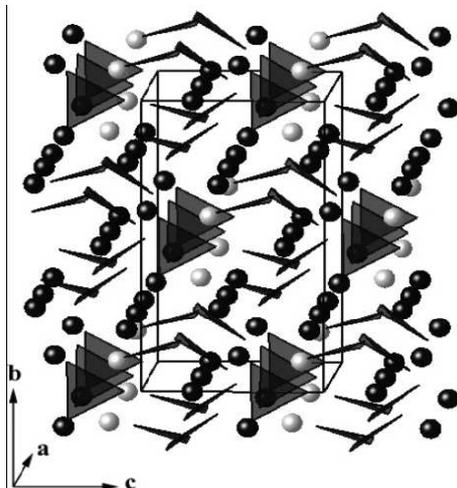


Рис. Проекция кристаллической структуры $\text{MM}'_4\text{B}_3\text{O}_9$ по данным [1]

Таблица

Результаты индирования рентгенограммы $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$

I/I_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$	hkl	$10^4/d_b$	I/I_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$	hkl	$10^4/d_b^2$
25	5.97	281	0 1 1	280	20	2.207	2053	1 1 3	2049
40	5.50	331	2 0 0	331	35	2.148	2167	4 0 2	2165
35	5.24	364	1 1 1	363	30	2.086	2298	2 1 3	2298
30	4.041	612	2 1 1 0	611	20	2.063	2350	5 1 1	2345
25	3.447	842	0 2	840	35	2.021	2449	4 2 2	2444
20	3.290	924	1 3 1	922	15	1.987	2533	0 3 3	2528
35	3.120	1027	3 1 1	1024	1	1.958	2608	1 3 3	2608
32	2.980	1126	0 2 2	1122	5	1.921	2710	3 1 3	2710
60	2.917	1175	2 0 2	1174	8	1.854	2910	5 3 1	2906
35	2.877	1208	1 2 2	1206	15	1.770	3192	5 2 2	3189
70	2.748	1324	4 0 0	1324	20	1.744	3287	4 1 3	3287
100	2.622	1455	2 2 2	1453	1	1.724	3364	0 6 2	3362
5	2.503	1596	4 2 0	1600	15	1.654	3655	0 2 4	3651
20	2.312	1871	3 2 2	1867	5	1.619	3815	6 0 2	3815
35	2.255	1967	0 1 3	1967	18	1.583	3992	2 2 4	3992

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) образец состава KSrBO_3 (1:2:1) уже при 600 °C почти не содержал исходных веществ. Однако его рентгенограмма отличалась от рентгенограмм двойных боратов: NaSrBO_3 , кристаллизующегося в пр. гр. $P 2_1/c$ [1], и LiSrBO_3 , кристаллизующегося в пр. гр. $P 2_1/n$ [2]. Четкие рефлексы на рентгенограмме, отсутствие линий исходных и возможных промежуточных соединений указывали на получение нами индивидуальной фазы, которую необходимо идентифицировать. Практически все рефлексы полученного образца удалось проиндировать в ромбической сингонии (пр. гр. $\text{Ama}2$), характерной для двойного бората состава $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$ (1:8:3), описанного в [3]. Установление состава полученной фазы позволило нам осуществить его синтез. Соединение $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$ кристаллизуется в ромбической сингонии и имеет нецентросимметричную пр. гр. $\text{Ama}2$. Этот новый структурный тип не был найден ранее в боратах. Проекция кристаллической структуры $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$ вдоль $[100]$ приведена на рисунке. Основными структурными единицами являются плоские изолированные треугольники BO_3^{3-} , которые располагаются перпендикулярно друг другу вдоль шести направлений.

Координационное окружение атомов К составляют 8 атомов О, а полиэдром является искаженная двухшапочная тригональная призма. Полиэдры KO_8 , связываясь через мостиковый атом О, образуют бесконечные цепочки, вытянутые вдоль оси a . Они связаны по общим ребрам и вершинам с BO_3 -треугольниками. Атомы Sr имеют 3 различных окружения. Два полиэдра атомов Sr имеют $\text{KЧ} = 8$ и представляют собой искаженную двухшапочную тригональную призму и искаженный тригональный додекаэдр. Третий полиэдр атома Sr имеет $\text{KЧ} = 9$, образуя трехшапочную тригональную призму. Девятивершинники атомов Sr, связываясь вершинами, вытянуты вдоль оси a . Восьмивершинники и девятивершинники атомов Sr, разделяя между собой общие грани и вершины, формируют сложную трехмерную сетку. По результатам индирования рентгенограммы порошка $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$ уточнены параметры решетки синтезированного соединения: $a = 11.005(2)$, $b = 11.963(3)$, $c = 6.8892(9)$ Å. Результаты индирования даны в таблице.

Таким образом, образования стронциевого бората с калием состава KSrBO_3 (1:2:1) нами не обнаружено, реакция смещается в сторону образования фазы состава $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$ (1:8:3).

Литература

1. Wu L., Chen X.L., Zhang Y. et al. Ab initio structure determination of novel borate NaSrBO_3 // J. of Solid State Chem. – 2006. – V.179, №4. – P. 1219-1224.
2. Cheng W.-D., Zhang H., Lin Q.-S. et al. Syntheses, crystal and electronic structures, and linear optics of LiMBO_3 ($M = \text{Sr, Ba}$) orthoborates // Chem. Mater. – 2001. – V.13. – P. 1841-1847.
3. Wu L., Chen X.L., Xu Y.P., Sun Y.P. Structure determination and relative properties of novel noncentrosymmetric borates $\text{MM}'_4(\text{BO}_3)_3$ ($M = \text{Na, M}' = \text{Ca}$ and $M = \text{K, M}' = \text{Ca, Sr}$) // Inorg. Chem. – 2006. – V.45. – P. 3042-3047.

Хамаганова Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, khamaganova@binm.bscnet.ru

Khamaganova Tatyana Nikolaevna, candidate of chemistry, senior researcher, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS. 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova str., 6.