

LOS BORATOS HIDRATADOS DE METALES ALCALINOS. ENSAYO DE CLASIFICACION

M. V. DOMÉNECH y J. SOLANS

TRABAJOS DE Doménech, M. V. y Solans J. (1982).—Los boratos hidratados de metales alcalinos. **GEOLOGIA** Ensayo de clasificación. *Trabajos de Geología*, Universidad de Oviedo, 12, 37-48.



Se estudian las estructuras de los boratos hidratados de fórmula $M_xHyB_zO_t$ en la que M es un catión monovalente. Se definen unos parámetros sobre la geometría de los aniones. Se llama serie de semejanza a un grupo de estructuras caracterizadas porque su simetría corresponde a subgrupos de un grupo espacial común, los aniones derivan de un mismo grupo fundamental y la distribución de cationes y aniones en la estructura presenta semejanza geométrica entre ellas. A partir de estos hechos se efectúa la clasificación de estos compuestos.

The parameters measuring the morphology of polyborates anions are calculated on the basis of an analysis of the known structures. Similarity groups are defined with the structures that are similar. A systematic classification is made, based upon the structures of the borate polyions.

María Victoria Doménech y Joaquín Solans. Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Oviedo. Manuscrito recibido el 1 de marzo de 1982.

Los boratos hidratados de metales alcalinos forman un grupo de minerales, cuyo conocimiento es reciente. Es cierto que uno de ellos, el bórax, fue descrito en la Edad Media, pero en 1850 sólo se conocían cuatro minerales, y pasaron 75 años hasta que se añadieron nuevos nombres a la lista. Entre 1926 y 1939 se describen otros cuatro minerales, y a partir de 1957 se han descubierto otras seis especies.

Son minerales que se caracterizan por su complejidad estructural, como en general todos los boratos, como consecuencia de tres fenómenos distintos:

a) El boro puede presentar en una misma estructura dos poliedros de coordinación distintos, con una disposición triangular de los ligandos alrededor del átomo de boro o con una disposición tetraédrica.

b) Existe la posibilidad de que los poliedros de coordinación BO_3 y BO_4 se unan entre sí para formar aniones complejos.

c) El hidrógeno puede ocupar en una misma estructura tres posiciones funcionales distintas, formando parte del agua de cristalización, formando aniones oxhidrilo coordinados a los cationes, o unido a átomos de oxígeno de los aniones.

Por ello las fórmulas obtenidas a partir del análisis químico no nos suministran información de carácter estructural.

En el presente trabajo se consideran no sólo los minerales pertenecientes a este grupo, sino aquellas fases artificiales para las que se posee información con el fin de disponer de una base de datos lo más amplia posible.

El número de fases que se citan en la bibliografía es muy grande, pero el grado de conocimiento es muy diverso. En unas se ha efectuado un estudio estructural por técnicas cristalográficas, para otras se conocen las dimensiones de sus celdas elementales o el diagrama de difracción de polvo cristalino, que producen. Además abundan los compuestos en los que la composición se conoce por el análisis químico o se ha deducido a partir del modo de obtención o del proceso de descomposición que se ha observado.

Tradicionalmente se consideran estos compuestos como fases hidratadas de unos hipotéticos poliboratos anhidros y se formulan en consecuencia. Pero en el presente trabajo, por lo dicho anteriormente sobre el hidrógeno, se utiliza en ausencia de datos estructurales la fór-

mula $M_xH_yB_zO_t$, estando relacionados los subíndices por el equilibrio de las cargas iónicas.

En la bibliografía pueden hallarse datos cristalográficos de 85 compuestos distintos, cuya lista aparece en apéndice. El subíndice z del boro varía entre 1 y 10, pero en la gran mayoría de los casos presenta los valores 1, 3, 4 ó 5.

Se conoce la estructura de 32 compuestos, incluidos todos los minerales que se han descrito. Estas estructuras corresponden a 14 boratos de sodio, 5 boratos de amonio, 4 boratos de potasio, 2 boratos de talio, un borato de litio, un borato de rubidio y otro de cesio y cuatro sales dobles. Además se han medido las dimensiones de la celda elemental de otras tres sales dobles. Dada la proporción de estructuras conocidas con respecto al número de compuestos descritos, es fácil deducir que en la actualidad cualquier clasificación estructural de los boratos hidratados presenta un carácter provisional.

ANTERIORES CLASIFICACIONES

J. O. Edwards y V. Ross (1960) establecen unos principios que según ellos regulan las estructuras de los boratos hidratados. Estos autores observan la doble coordinación que presenta el boro, la existencia de anillos formados por boro y oxígeno en los aniones de los boratos y la existencia de aniones complejos aislados o formando cadenas de anillos.

C. L. Christ (1960) establece asimismo unas reglas sobre el comportamiento estructural de los boratos hidratados. Este autor acentúa la doble coordinación del boro, la presencia de hidrógeno en el ion borato y la existencia de aniones complejos.

La primera clasificación de los boratos con criterios estructurales se debe a C. Tennyson (1963). Emplea para los boratos la nomenclatura utilizada en la clasificación estructural de los silicatos, y así distingue nesoboratos, con el anión formado por un poliedro de coordinación aislado, soroboratos, con un anión formado por un grupo finito de poliedros, inoboratos con aniones periódicos en una dimensión, filoboratos, con aniones periódicos en dos dimensiones y tectoboratos con aniones periódicos en tres dimensiones. Cada uno de estos grupos es subdividido por este autor según las coordinaciones que el boro presente en el anión.

G. B. Bokiy y V. B. Krachenko (1966) utili-

zan como criterio de clasificación los anillos formados por el boro y el oxígeno que pueden existir en los boratos. Distinguen tres grandes grupos: boratos sin anillos (monoboratos y diboratos), boratos con un anillo (triboratos) y boratos con dos anillos (tetraboratos y pentaboratos). Dentro de cada grupo distinguen las sales anhidras de las sales hidratadas y establecen diferencias a partir de la carga formal de los aniones.

G. Heller (1969) establece una clasificación cuyo criterio principal son los llamados grupos fundamentales. Cada anión de los boratos puede estar formado o por un único grupo de átomos o por repetición de un grupo de átomos; estos grupos atómicos son los que este autor llama grupos fundamentales. Las categorías principales que considera son las de monoboratos, diboratos, triboratos, etc., utilizando estos nombres para referirse a boratos cuyos grupos fundamentales contienen uno, dos, tres, etc., átomos de boro. A su vez cada grupo así obtenido se subdivide según el anión sea un grupo finito, o un grupo con periodicidad en una, dos o tres dimensiones.

C. L. Christ y J. R. Clark (1977) publican una ampliación de las reglas establecidas anteriormente por Christ de modo que se adapten a las estructuras estudiadas con posterioridad al trabajo de 1960. Establecen una clasificación de los boratos hidratados que presenta muchos puntos de contacto con la de Heller, pero acentúa en ella la importancia de los grupos fundamentales y en cambio restan importancia a las posibles periodicidades de los aniones.

En todas estas clasificaciones existen dos hechos que se subrayan: la posible periodicidad de los aniones y la existencia de boratos de composición y estructura distinta pero que se caracterizan por presentar en el anión grupos atómicos parecidos. Ante estos hechos se analizan diversos aspectos estructurales con la finalidad de establecer criterios de clasificación de los boratos hidratados de cationes monovalentes.

LA GEOMETRÍA DE LOS ANIONES

Los criterios de clasificación utilizados por los autores anteriores se basan en la geometría de los aniones presentes. De los datos bibliográficos puede obtenerse la información que se recoge en la tabla I sobre las características mor-

TABLA I.—Geometría de los aniones descritos en los boratos hidratados de cationes monovalentes.

| Grupo fundamental | Anión | Núm. anillos | Tetraedros | Triángulos | Simetría | Tipo | Núm. compuestos |
|-------------------|--|--------------|------------|------------|----------|--------|-----------------|
| A | BO_3H_4^- | 0 | 1 | 0 | 222 | grupo | 4 |
| B | $\text{B}_3\text{O}_7\text{H}_2^{3-}$, $\text{B}_3\text{O}_7\text{H}_4^-$ | 1 | 1 | 2 | m | grupo | 2 |
| C | $\text{B}_3\text{O}_8\text{H}_4^{3-}$ | 1 | 2 | 1 | 1 | grupo | 2 |
| D | $\text{B}_4\text{O}_8\text{H}_2^{2-}$ | 2 | 2 | 2 | 2_1 | cadena | 2 |
| E | $\text{B}_4\text{O}_9\text{H}_4^{2-}$ | 2 | 2 | 2 | 2 | grupo | 5 |
| | $\text{B}_4\text{O}_8\text{H}_2^{2-}$ | 2 | 2 | 2 | 1 | cadena | 1 |
| F | $\text{B}_5\text{O}_{12}\text{H}_6^{3-}$ | 2 | 3 | 2 | 2 | grupo | 1 |
| | $\text{B}_5\text{O}_{11}\text{H}_4^{3-}$ | 2 | 3 | 2 | 1 | cadena | 1 |
| | $\text{B}_5\text{O}_{10}\text{H}_2^{3-}$ | 2 | 3 | 2 | 1 | capa | 1 |
| G | $\text{B}_5\text{O}_{10}\text{H}_3^{2-}$ | 2 | 2 | 3 | 1 | cadena | 1 |
| | $\text{B}_5\text{O}_9\text{H}^{2-}$ | 2 | 2 | 3 | 1 | capa | 3 |
| H | $\text{B}_5\text{O}_{10}\text{H}_4^-$ | 2 | 1 | 4 | 2 | grupo | 5 |
| | $\text{B}_{15}\text{O}_{28}\text{H}_5^{3-}$ | 6 | 3 | 12 | 2 | grupo | 1 |
| | $\text{B}_5\text{O}_9\text{H}_2^-$ | 2 | 1 | 4 | 1 | cadena | 1 |
| I | $\text{B}_{12}\text{O}_{24}\text{H}_4^{8-}$ | 6 | 6 | 6 | 1 | grupo | 1 |

fológicas de los aniones conocidos en estas sales (Fig. 1). Se agrupan los iones por los grupos fundamentales que presentan, aunque debe advertirse que los autores citados consideran equivalentes los grupos fundamentales D y E que aquí se diferencian.

El grupo fundamental A es el único que se caracteriza por presentar un único poliedro de coordinación, el tetraedro. Debe destacarse que en el grupo de boratos que se estudian no se ha observado el anión BO_3^{3-} triangular que en cambio se conoce en boratos de cationes de mayor carga y menor tamaño.

Es característico en los restantes aniones la presencia de anillos formados por tres átomos de boro y tres átomos de oxígeno, que ya habían sido citados por Edwards y Ross (1960). El número de anillos que existen en el anión varía entre 1 y 6. En boratos distintos de los aquí estudiados se conocen otros tipos de anillos, pero en los compuestos de este grupo sólo se conocen los aquí descritos.

Es de destacar que en todos los anillos observados existen los dos tipos de coordinación en los átomos de boro; por ello los anillos supuestos por Clark y Christ (1977), formados por átomos de boro con una única coordinación, no van a ser considerados.

Los poliedros de coordinación del boro pueden aproximarse a un tetraedro regular y a un triángulo equilátero, pues los ángulos entre los enlaces del átomo central con los ligandos son próximos a los valores teóricos y los promedios

que se obtienen coinciden sensiblemente con dichos valores.

Asimismo las distancias entre el boro y el oxígeno que aparecen en las distintas estructuras son comparables. En el caso de la coordinación tetraédrica la distancia boro-oxígeno varía entre 1,421 y 1,531 Å, siendo el promedio de 196 valores de 1,475 Å con una dispersión típica de 0,022. En la coordinación triangular los valores varían entre 1,309 y 1,415 Å, siendo el promedio de 240 valores independientes de 1,367 Å con una dispersión típica de 0,022.

Para caracterizar la morfología de los aniones se definen una serie de parámetros calculados a partir de las distancias interatómicas y de los ángulos entre enlaces. Si el anión presenta dos o más anillos, se define el parámetro α como el cociente entre la distancia entre los dos átomos más alejados, uno por anillo, y la suma de distancias de dichos átomos al átomo común a ambos anillos (Fig. 2). Dicho parámetro nos define la linealidad de la estructura formada por ambos anillos ya que si las diagonales de ambos anillos están en línea recta, el parámetro α vale 1, disminuyendo a medida de que ambas líneas formen un ángulo cada vez mayor. Cuando existen más de dos anillos en la estructura se calcula un valor del parámetro para cada par no equivalente de anillos contiguos. La tabla II recoge los valores de α calculados para los compuestos considerados. En ella se observan claramente dos grupos de valores. Un primer grupo lo forman los aniones de los tetraboratos

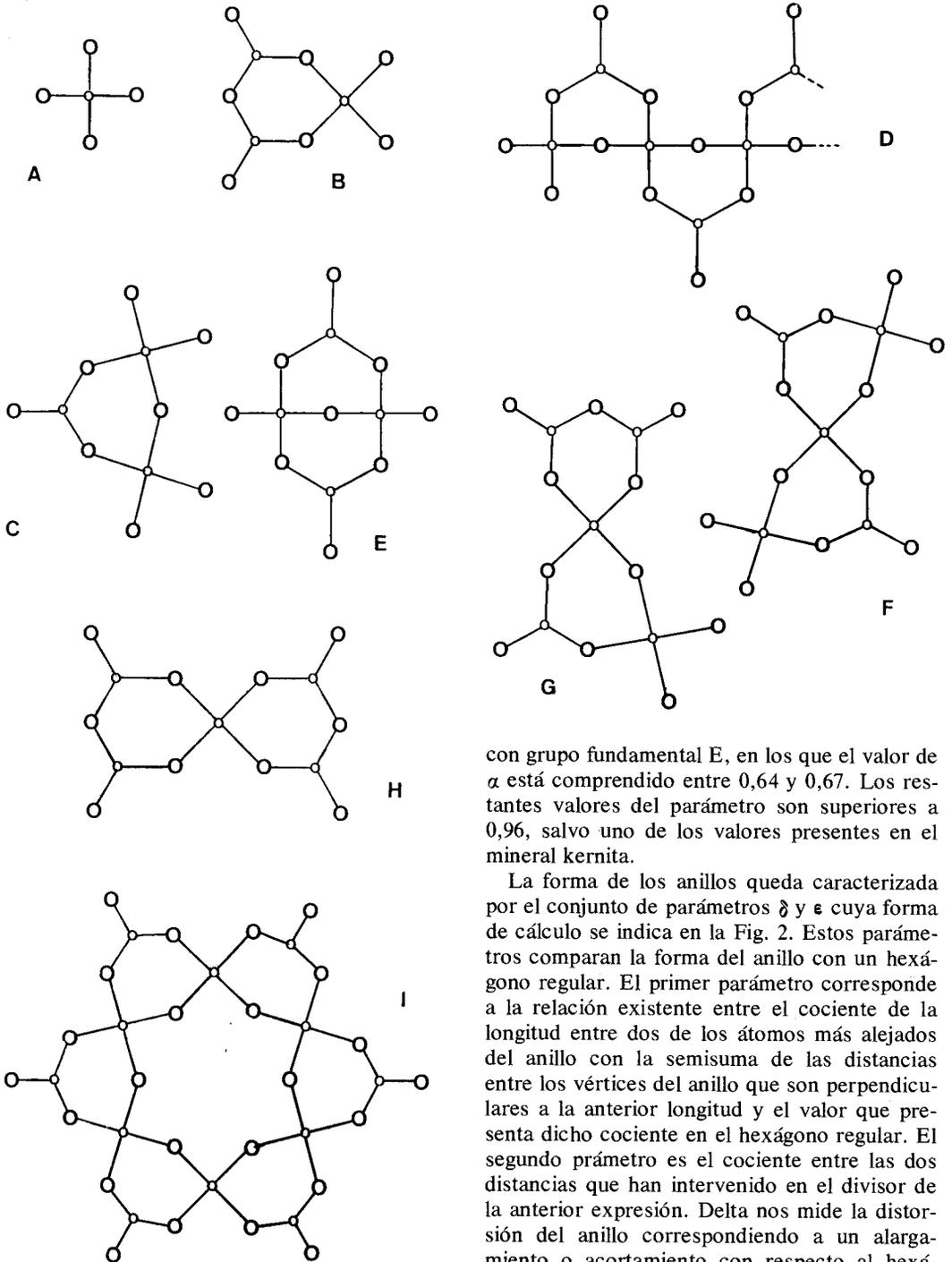


Fig. 1.—Grupos fundamentales de los aniones de los boratos hidratados de cationes monovalentes.

con grupo fundamental E, en los que el valor de α está comprendido entre 0,64 y 0,67. Los restantes valores del parámetro son superiores a 0,96, salvo uno de los valores presentes en el mineral kernita.

La forma de los anillos queda caracterizada por el conjunto de parámetros δ y ϵ cuya forma de cálculo se indica en la Fig. 2. Estos parámetros comparan la forma del anillo con un hexágono regular. El primer parámetro corresponde a la relación existente entre el cociente de la longitud entre dos de los átomos más alejados del anillo con la semisuma de las distancias entre los vértices del anillo que son perpendiculares a la anterior longitud y el valor que presenta dicho cociente en el hexágono regular. El segundo parámetro es el cociente entre las dos distancias que han intervenido en el divisor de la anterior expresión. Delta nos mide la distorsión del anillo correspondiendo a un alargamiento o acortamiento con respecto al hexágono regular, mientras que epsilon nos da la triangularidad del anillo.

Si el anillo presenta la forma del hexágono

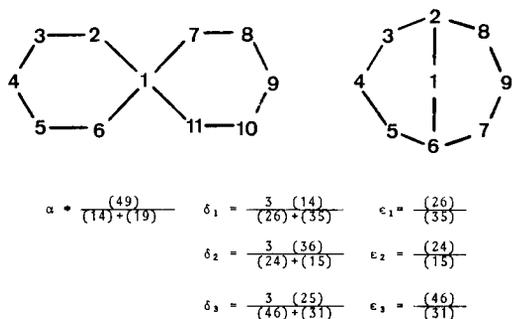


Fig. 2.—Cálculo de los parámetros α , δ y ϵ .

regular ambos parámetros valen la unidad para las tres direcciones posibles. Si los seis átomos forman un rectángulo con todos los enlaces iguales, los valores de los parámetros son 0,433 ó 1,369 para δ y 1 para ϵ según la dirección considerada. Si los seis átomos forman un triángulo equilátero, δ vale 1 mientras que ϵ vale 0,5 ó 2 según la posición del boro en el anillo. Los valores obtenidos se recogen en la tabla III. De la lectura de esta tabla se puede efectuar una clasificación de los anillos presentes en los aniones estudiados.

Un primer grupo lo forman los anillos en los que dos átomos de boro tienen coordinación

triangular y el tercero coordinación tetraédrica. Son los dos anillos que forman el grupo fundamental H, el anillo presente en el mineral ameghinita (grupo fundamental B) y un anillo de los que forman el grupo fundamental G. Sólo el anillo presente en el triborato sódico de fórmula $\text{Na}_3\text{H}_2\text{B}_3\text{O}_7$ difiere algo de los restantes por su forma.

Un segundo grupo lo forman los anillos con dos boros en coordinación tetraédrica y uno en coordinación triangular, presentes en los grupos fundamentales C, D, F y G. Asimismo pertenecen a este grupo dos de los anillos presentes en el grupo fundamental I, mientras que los cuatro anillos restantes de dicho grupo fundamental quedan intermedios entre este grupo y el siguiente por sus características.

Un tercer grupo lo forman los anillos del grupo fundamental E, que asimismo difería de los otros por el valor del parámetro α . Estos anillos están formados también por dos boros en coordinación tetraédrica y uno en coordinación triangular, pero difieren de los anteriores por poseer tres átomos comunes a ambos anillos.

Por todo ello puede deducirse que incluso a nivel cuantitativo es posible una clasificación de los boratos a partir de la morfología de los aniones presentes.

TABLA II.—Valores del parámetro α en los aniones considerados

| Compuestos | Valor | | |
|--|--------|--------|--------|
| $\text{Na}_2\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_8$ | 0,641 | | |
| $(\text{NH}_4)_2\text{H}_8\text{B}_4\text{O}_{11}$ | 0,641 | | |
| $\text{K}_2\text{H}_8\text{B}_4\text{O}_{11}$ | 0,642 | | |
| $\text{K}_2\text{CaH}_{24}\text{B}_8\text{O}_{26}$ | 0,655 | 0,657 | |
| $\text{Na}_2\text{H}_{10}\text{B}_4\text{O}_{12}$ | 0,656 | | |
| $\text{Na}_2\text{H}_{20}\text{B}_4\text{O}_{17}$ | 0,663 | | |
| $\text{Na}_2\text{H}_8\text{B}_4\text{O}_{11}$ | 0,816 | 0,966 | |
| $\text{Na}_2\text{HB}_3\text{O}_6$ | 0,969 | 0,998 | 0,9995 |
| $\text{NaH}_{10}\text{B}_5\text{O}_{13}$ | 0,986 | | |
| $\text{Ti}_2\text{H}_6\text{B}_4\text{O}_{10}$ | 0,988 | 0,988 | |
| $\text{Na}_2\text{H}_3\text{B}_5\text{O}_{10}$ | 0,990 | 0,993 | |
| $\text{NH}_4\text{H}_4\text{B}_5\text{O}_{10}$ | 0,990 | | |
| $\text{Na}_2\text{H}_5\text{B}_5\text{O}_{11}$ | 0,993 | | |
| $\text{Na}_2\text{H}_7\text{B}_5\text{O}_{12}$ | 0,994 | | |
| $\text{K}_2\text{H}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ | 0,996 | | |
| $\text{Na}_3\text{H}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ | 0,998 | | |
| $\text{TiH}_8\text{B}_5\text{O}_{12}$ | 0,998 | | |
| $(\text{NH}_4)_3\text{H}_{16}\text{B}_{15}\text{O}_{32}$ | 0,998 | 0,9990 | 0,9990 |
| $\text{KH}_8\text{B}_5\text{O}_{12}$ | 0,9998 | | |
| $\alpha \text{NH}_4\text{H}_8\text{B}_5\text{O}_{12}$ | 1,000 | | |
| $\beta \text{NH}_4\text{H}_8\text{B}_5\text{O}_{12}$ | 1,000 | | |

TABLA III.—Parámetros δ y ϵ de los anillos de los aniones considerados.

| Compuestos | δ_1 | ϵ_1 | δ_2 | ϵ_2 | δ_3 | ϵ_3 |
|---|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|
| Na ₂ H ₂₀ B ₄ O ₁₇ | 0,972 | 1,007 | 0,980 | 1,037 | 1,031 | 1,010 |
| Na ₂ H ₁₀ B ₄ O ₁₂ | 0,966 | 1,026 | 0,989 | 1,033 | 1,028 | 1,009 |
| (NH ₄) ₂ H ₈ B ₄ O ₁₁ | 0,998 | 1,000 | 0,990 | 1,025 | 1,005 | 1,011 |
| | 0,972 | 0,997 | 0,984 | 1,013 | 1,037 | 1,026 |
| K ₂ H ₈ B ₄ O ₁₁ | 0,999 | 1,007 | 0,975 | 1,019 | 1,018 | 1,005 |
| | 0,966 | 1,006 | 1,005 | 1,029 | 1,014 | 1,017 |
| K ₂ CaH ₂₄ B ₈ O ₂₆ | 0,956 | 1,009 | 1,028 | 1,018 | 1,002 | 1,035 |
| | 0,980 | 1,010 | 0,997 | 1,027 | 1,014 | 1,028 |
| | 0,982 | 0,998 | 0,981 | 1,037 | 1,024 | 1,026 |
| | 0,962 | 1,032 | 0,999 | 1,005 | 1,027 | 1,015 |
| Na ₂ H ₂ B ₄ O ₈ | 0,990 | 0,986 | 0,993 | 0,992 | 1,004 | 1,010 |
| | 0,999 | 0,988 | 0,976 | 1,028 | 1,016 | 1,021 |
| Na ₂ H ₈ B ₄ O ₁₁ | 1,011 | 1,034 | 1,021 | 1,024 | 0,966 | 1,073 |
| | 1,004 | 1,033 | 1,021 | 1,017 | 0,965 | 1,084 |
| Tl ₂ H ₆ B ₄ O ₁₀ | 1,036 | 1,020 | 1,009 | 1,046 | 0,949 | 1,085 |
| | 0,993 | 1,041 | 1,028 | 1,041 | 0,977 | 1,098 |
| Na ₂ HB ₃ O ₆ | 1,038 | 1,031 | 1,027 | 1,029 | 0,930 | 1,089 |
| | 0,999 | 0,995 | 0,991 | 1,026 | 0,967 | 1,053 |
| | 0,981 | 1,047 | 0,984 | 1,046 | 1,026 | 1,034 |
| NaH ₄ B ₃ O ₇ | 1,016 | 0,985 | 0,999 | 1,047 | 0,981 | 1,047 |
| Na ₃ H ₂ B ₃ O ₇ | 1,016 | 1,028 | 1,000 | 1,054 | 0,984 | 1,072 |
| K ₃ H ₈ B ₃ O ₁₀ | 1,006 | 1,023 | 1,001 | 1,026 | 0,986 | 1,052 |
| Na ₃ H ₂ B ₅ O ₁₀ | 1,031 | 1,005 | 0,991 | 1,025 | 0,974 | 1,049 |
| | 1,026 | 0,999 | 0,977 | 1,060 | 0,991 | 1,018 |
| Na ₂ H ₃ B ₅ O ₁₀ | 1,030 | 0,994 | 0,991 | 1,053 | 0,977 | 1,052 |
| | 1,012 | 1,036 | 0,966 | 1,082 | 1,021 | 1,021 |
| | 1,032 | 0,981 | 0,982 | 1,043 | 0,985 | 1,055 |
| | 0,996 | 1,025 | 0,987 | 1,069 | 1,012 | 1,013 |
| K ₂ H ₅ B ₅ O ₁₁ | 1,033 | 0,990 | 0,983 | 1,061 | 0,975 | 1,050 |
| | 1,021 | 1,021 | 1,006 | 1,023 | 0,970 | 1,056 |
| Na ₂ H ₅ B ₅ O ₁₁ | 1,034 | 0,982 | 0,987 | 1,047 | 0,976 | 1,043 |
| | 1,014 | 1,018 | 1,017 | 1,029 | 0,966 | 1,035 |
| Na ₂ H ₇ B ₅ O ₁₂ | 1,039 | 0,982 | 0,978 | 1,054 | 0,982 | 1,049 |
| | 1,008 | 1,010 | 1,009 | 1,029 | 0,977 | 1,049 |
| NaH ₁₀ B ₅ O ₁₃ | 1,044 | 0,979 | 0,989 | 1,036 | 0,966 | 1,041 |
| | 1,028 | 0,994 | 0,987 | 1,031 | 0,978 | 1,040 |
| KH ₈ B ₅ O ₁₂ | 1,038 | 0,971 | 0,986 | 1,045 | 0,976 | 1,044 |
| α NH ₄ H ₈ B ₅ O ₁₂ | 1,037 | 0,990 | 0,988 | 1,044 | 0,975 | 1,049 |
| | 1,039 | 0,980 | 0,990 | 1,037 | 0,971 | 1,056 |
| β NH ₄ H ₈ B ₅ O ₁₂ | 1,037 | 0,974 | 0,985 | 1,049 | 0,978 | 1,036 |
| TlH ₈ B ₅ O ₁₂ | 1,029 | 0,978 | 0,988 | 1,049 | 0,983 | 1,049 |
| | 1,033 | 0,979 | 0,991 | 1,039 | 0,975 | 1,040 |
| (NH ₄) ₃ H ₁₆ B ₁₅ O ₃₂ | 1,041 | 0,983 | 0,982 | 1,053 | 0,978 | 1,040 |
| | 1,038 | 0,991 | 0,987 | 1,039 | 0,975 | 1,038 |
| | 1,041 | 0,996 | 0,980 | 1,022 | 0,973 | 1,041 |
| NH ₄ H ₄ B ₅ O ₁₀ | 1,048 | 0,985 | 0,988 | 1,029 | 0,963 | 1,040 |
| | 1,051 | 0,990 | 0,984 | 1,043 | 0,966 | 1,049 |

COORDINACIÓN DE LOS CATIONES

Los cationes de estas estructuras se caracterizan por presentar poliedros de coordinación irregulares variando el número de ligandos unidos al catión entre cinco y nueve según las estructuras. A menudo aparecen varias coordinaciones distintas en una misma estructura. Los cationes están coordinados a moléculas de agua a grupos oxhidrilo pertenecientes al anión, o a oxígenos del anión, que están a su vez enlazados con dos átomos de boro. El único hecho que puede destacarse es que en las fases menos hidratadas aumenta el número de ligandos oxígeno y disminuye el número de ligandos oxhidrilo y agua, que coordinan con los cationes. Ejemplo de estos es la serie formada por el bórax $\text{Na}_2\text{H}_{20}\text{B}_4\text{O}_{17}$, tincalconita $\text{Na}_2\text{H}_{10}\text{B}_4\text{O}_{12}$, y $\text{Na}_2\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_8$. En el primero el sodio coordina con seis moléculas de agua; en el segundo el sodio coordina con cuatro moléculas de agua y dos grupos oxhidrilo o dos moléculas de agua y cuatro grupos oxhidrilo; en el tercero el sodio coordina con cuatro oxígenos y dos grupos oxhidrilo. Otro ejemplo parecido puede observarse en la serie pentaborato amónico hidratado, amonioborita y larderellitita. Por ello no parece que la coordinación de los cationes suministre criterios eficaces para la clasificación de estos compuestos.

EMPAQUETADO DE LAS ESTRUCTURAS

Las estructuras de estos compuestos pueden considerarse formadas por el empaquetamiento de los aniones y de los poliedros de coordinación de los cationes. Átomos de oxígeno, grupos oxhidrilo y moléculas de agua ocupan el límite común de los poliedros definidos por el anión y por la coordinación del catión. Los enlaces por puente de hidrógeno tienen importancia en establecer la posición en la estructura de las moléculas de agua pero en cambio poca influencia presentan en la orientación respectiva entre los aniones y los complejos catiónicos. Por ello podemos considerar que sólo consideraciones de carácter estérico rigen el modo de empaquetado de aniones y de complejos catiónicos.

Contra la idea que se tuvo en un principio, no son frecuentes las relaciones de isotipismo entre compuestos de fórmula parecida. La falsedad

de supuestos isotipismos entre boratos potásicos y amónicos ha sido demostrada por Janda, Heller y Pickardt (1981) y por nosotros mismos (Doménech, Solans y Solans 1981).

Pero si comparamos las dimensiones de las celdas elementales entre compuestos con fórmulas químicas parecidas observamos grandes analogías y volúmenes parecidos. Así el volumen por fórmula, cociente entre el volumen de la celda elemental y el número de fórmulas estructurales por celda, varía en la mayoría de los compuestos entre 200 y 300 $\text{Å}^3/\text{fórmula}$.

Un segundo hecho interesante es que la simetría de compuestos con fórmulas parecidas se caracteriza por corresponder a grupos espaciales relacionados entre sí. En unos casos la relación es de supergrupo a subgrupo, mientras que en otros ambos grupos espaciales son subgrupos de otro grupo espacial común. Además en muchos de estos casos los centros de gravedad de aniones y de poliedros de coordinación de cationes se encuentran en disposición parecida para un conjunto de estructuras con las características citadas.

Por ello se define con el nombre de serie de semejanza a un conjunto de compuestos, que aún no teniendo la misma composición química, presentan un anión con el mismo grupo fundamental y existe semejanza en el empaquetamiento de las unidades aniónicas y catiónicas. Llamamos aristotipo a la estructura a menudo teórica, de la que se pueden considerar derivadas por distorsión las estructuras de una serie de semejanza. El término aristotipo fue definido por H. D. Megaw (1973), pero aquí se utiliza en un sentido más amplio. La distorsión que deriva a partir de un aristotipo las distintas estructuras pueden ser en ocasiones una simple cizalla, una dilatación o una contracción como consecuencia del distinto volumen de las unidades catiónicas, pero en otras ocasiones el proceso es más complejo, ya que la distorsión es consecuencia de la pérdida de moléculas de agua en el complejo catiónico o pérdidas de grupos oxhidrilo y consiguiente polimerización del grupo aniónico.

CRITERIOS PARA UNA CLASIFICACIÓN DE ESTOS COMPUESTOS

De las observaciones que se han efectuado podemos deducir una serie de criterios que nos permitirán efectuar una clasificación.

Junto a los dos aspectos puestos en evidencia por otros autores, podemos añadir otros, el conjunto de los cuales se resume de la siguiente manera:

–En los distintos aniones se puede distinguir un grupo de átomos boro y oxígeno que pueden considerarse como el esqueleto constitutivo del anión, es el llamado grupo fundamental (Heller 1969); los distintos grupos fundamentales pueden referirse al número de átomos de boro que contienen, aunque este número no los define de modo unívoco.

–En muchos de los aniones existen anillos de seis átomos, tres de boro y tres de oxígeno, los cuales difieren más o menos del anillo hexagonal regular teórico (Edwards y Ross 1960).

–A partir de unos parámetros de forma podemos observar una variación en la forma del anillo, relacionada con el número de poliedros de coordinación de distinto tipo que lo forman.

–Cuando existen varios anillos, estos frecuentemente adoptan una posición de gran linealidad, salvo en ciertos tetraboratos.

–Pueden agruparse varios boratos por razón de la semejanza que presentan los empaquetamientos de sus estructuras.

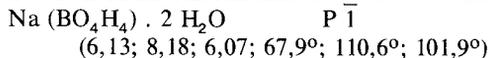
Estos criterios nos permiten efectuar una clasificación de los boratos hidratados de cationes monovalentes en grandes grupos definidos por el anión presente, en estos grupos existen una o varias series de semejanza.

CLASIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS BORATOS HIDRATADOS DE CATIONES MONOVALENTES

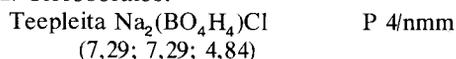
En la presente clasificación, las estructuras se han orientado de modo que se pueden comparar aquellas que pertenecen a compuestos de una misma serie de semejanza, por ello los símbolos de los grupos espaciales se modifican en consonancia y en ocasiones se indica una celda de orientación análoga a las restantes de la serie que deriva de la celda elemental.

Grupo I. Monoboratos ($z = 1$)

En el anión no existen anillos. Serie 1. Monoboratos simples



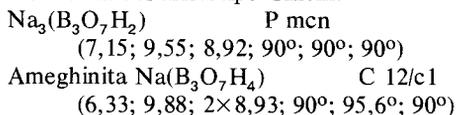
Serie 2. Cloroboratos.



Grupo II. Triboratos ($z = 3$)

Anillo con dos triángulos y un tetraedro (δ entre 0,98 y 1,02; en dos direcciones ϵ superior a 1,04)

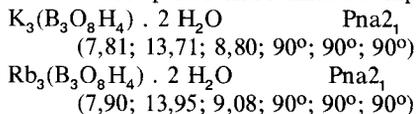
Serie 3. Simetría del aristotipo Cmc₂m.



Grupo III. Triboratos ($z = 3$)

Anillo con dos tetraedros y un triángulo (δ entre 0,99 y 1,00; ϵ superior a 1,02)

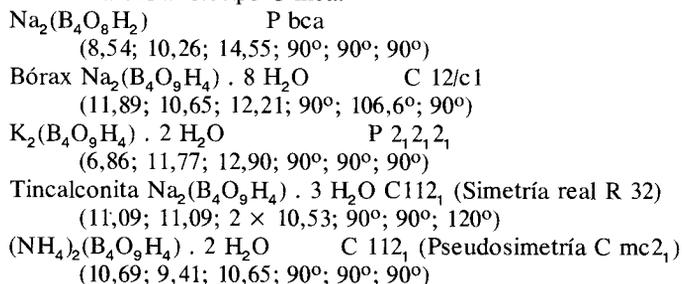
Serie 4.. Existe isotipismo entre ambos compuestos.



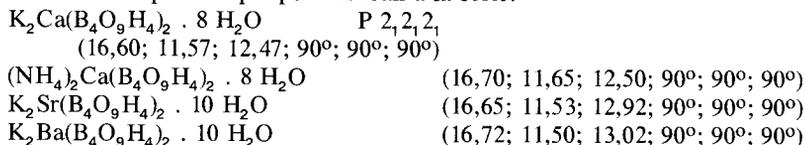
Grupo IV. Tetraboratos (z = 4)

Anión formado por dos anillos con tres átomos comunes (α inferior a 0,67). Anillos formados por dos tetraedros y un triángulo (δ entre 0,96 y 1,04; ϵ entre 0,99 y 1,05)

Serie 5. Simetría del aristotipo C mca.

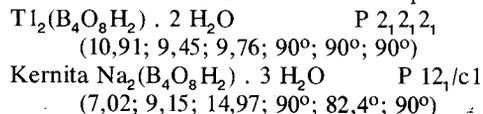


Serie 6. Tetraboratos dobles. Anión de características parecidas a la serie anterior. Los tres últimos compuestos sólo es posible que pertenezcan a la serie.

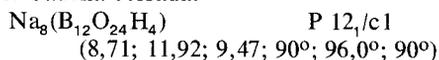
*Grupo V. Boratos con cadenas de anillos abiertas o cerradas (α entre 0,82 y 1,00).*

Anillos formados por dos tetraedros y un triángulo (δ entre 0,93 y 1,04; uno de los valores de ϵ superior a 1,05).

Serie 7. Cadena abierta. Simetría del aristotipo P bca.

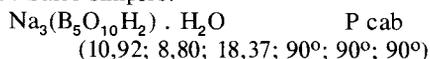


Serie 8. Cadena cerrada.

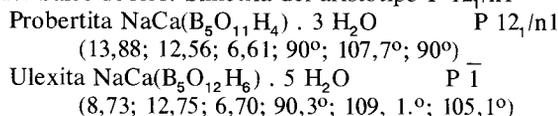
*Grupo VI. Pentaboratos (z = 5).*

Dos anillos unidos por un único átomo de boro (α superior a 0,98). Ambos anillos iguales con dos tetraedros y un triángulo (δ entre 0,97 y 1,04; dos valores de ϵ inferiores a 1,03, el otro superior a 1,05)

Serie 9. Sales simples.



Serie 10. Sales dobles. Simetría del aristotipo P 12₁/n1

*Grupo VII. Pentaboratos (z = 5)*

Dos anillos unidos por un átomo (α superior a 0,98). Un anillo con dos tetraedros y un triángulo (δ entre 0,97 y 1,03; ϵ superior a 1,02). El otro anillo con dos triángulos y un tetraedro

(Dos valores de δ inferiores a 0,99, el otro superior a 1,03; un valor de ϵ inferior a 1,00, los otros dos superiores a 1,04)

Serie 11. Simetría del aristotipo P ccn.

| | |
|---|-----------------------|
| Nasinita $\text{Na}_2(\text{B}_5\text{O}_9\text{H}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | P 2 ₁ cn |
| (11,17; 6,52; 12,02; 90°; 90°; 90°) | |
| $\text{K}_2(\text{B}_5\text{O}_9\text{H}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | P 2 ₁ cn |
| (11,59; 6,67; 12,57; 90°; 90°; 90°) | |
| Biringuccita $\text{Na}_2(\text{B}_5\text{O}_9\text{H}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ | P 12 ₁ /c1 |
| (11,20; 6,56; 2 × 10,38; 90°; 93,2°; 90°) | |
| Ezcurrita $\text{Na}_2(\text{B}_5\text{O}_{10}\text{H}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | P $\bar{1}$ |
| (2 × 8,23; 6,58; 3 × 9,33; 90,5°; 74,3°; 95,1°) | |

Grupo VIII. Pentaboratos ($z = 5$).

Dos anillos iguales unidos por un átomo (α superior a 0,98). Los anillos con dos triángulos y un tetraedro (Un valor de δ superior a 1,03, los otros dos inferiores a 0,99; un valor de ϵ inferior a 0,99, los otros dos superiores a 1,02).

Serie 12. Simetría del aristotipo Ccca.

| | |
|---|-----------------------|
| Santita $\text{K}(\text{B}_5\text{O}_{10}\text{H}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | C c2a |
| (11,18; 9,04; 11,06; 90°; 90°; 90°) | |
| Sborgita $\text{Na}(\text{B}_5\text{O}_{10}\text{H}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ | C 12/c1 |
| (2 × 12,52; 11,11; 2 × 8,24; 90°; 91,4°; 90°) | |
| $\beta \text{NH}_4(\text{B}_5\text{O}_{10}\text{H}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | C 12/c1 |
| (11,65; 8,66; 11,40; 90°; 93,2°; 90°) | |
| $\alpha \text{NH}_4(\text{B}_5\text{O}_{10}\text{H}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | C 11a |
| (10,95; 9,20; 11,30; 90°; 90°; 90,6°) | |
| Amonioborita $(\text{NH}_4)_3(\text{B}_{15}\text{O}_{28}\text{H}_8) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | C 12/c1 |
| (3 × 8,42; 9,65; 11,56; 90°; 94,3°; 90°) | |
| Larderellita $\text{NH}_4(\text{B}_5\text{O}_9\text{H}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ | P 12 ₁ /c1 |
| (9,47; 7,63; 11,65; 90°; 97,1°; 90°) | |
| T1 $(\text{B}_5\text{O}_{10}\text{H}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | P 12 ₁ /c1 |
| (13,93; 7,16; 11,28; 90°; 94,2°; 90°) | |

APENDICE

Boratos hidratados de cationes monovalentes para los que existen datos cristalográficos.

Minerales

| | | | | | |
|--------------|--------|---|--------------|--------|---|
| Bórax | (1753) | $\text{Na}_2\text{H}_{20}\text{B}_4\text{O}_{17}$ ** | Larderellita | (1806) | $\alpha\text{NH}_4\text{H}_4\text{B}_5\text{O}_{10}$ ** |
| Tincalconita | (1827) | $\text{Na}_2\text{H}_{10}\text{B}_4\text{O}_{12}$ ** | Ulexita | (1849) | $\text{NaCaH}_{16}\text{B}_5\text{O}_{17}$ ** |
| Kernita | (1927) | $\text{Na}_2\text{H}_8\text{B}_4\text{O}_{10}$ ** | Probertita | (1929) | $\text{NaCaH}_{10}\text{B}_5\text{O}_{14}$ ** |
| Amonioborita | (1931) | $(\text{NH}_4)_3\text{H}_{16}\text{B}_{15}\text{O}_{32}$ ** | Teepleita | (1939) | $\text{Na}_2\text{H}_4\text{BO}_4\text{Cl}$ ** |
| Ezcurrita | (1957) | $\text{Na}_2\text{H}_7\text{B}_5\text{O}_{12}$ ** | Sborgita | (1957) | $\text{NaH}_{10}\text{B}_5\text{O}_{13}$ ** |
| Biringucita | (1961) | $\text{Na}_2\text{H}_3\text{B}_5\text{O}_{10}$ ** | Nasinita | (1961) | $\text{Na}_2\text{H}_5\text{B}_5\text{O}_{11}$ ** |
| Ameghinita | (1967) | $\text{NaH}_4\text{B}_3\text{O}_7$ ** | Santita | (1970) | $\text{KH}_8\text{B}_5\text{O}_{12}$ ** |

Fases artificiales

| | | |
|---------------------------------------|--|---|
| $\alpha\text{NaH}_2\text{BO}_3$ | $\beta\text{NaH}_2\text{BO}_3$ | KH_2BO_3 |
| RbH_2BO_3 | CsH_2BO_3 | LiH_4BO_4 ** |
| NaH_4BO_4 * | TH_4BO_4 | NaH_5BO_6 ** |
| CsH_8BO_6 ** | $\text{LiH}_{16}\text{BO}_{10}$ * | Na_2HBO_3 |
| $\text{Na}_2\text{H}_2\text{BO}_5$ | $\text{Li}_2\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_5$ | $\text{Ti}_2\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_5$ |
| $\text{Na}_2\text{HB}_3\text{O}_6$ ** | $\text{Na}_3\text{H}_2\text{B}_3\text{O}_7$ ** | $\text{K}_3\text{H}_2\text{B}_3\text{O}_7$ |

| | | |
|--|--|--|
| Rb ₃ H ₂ B ₃ O ₇ | K ₃ H ₆ B ₃ O ₁₀ ** | Rb ₃ H ₆ B ₃ O ₁₀ ** |
| Na ₂ H ₂ B ₄ O ₈ | K ₂ H ₂ B ₄ O ₈ | Tl ₂ H ₂ B ₄ O ₈ |
| K ₂ H ₄ B ₄ O ₉ | Rb ₂ H ₄ B ₄ O ₉ | Cs ₂ H ₄ B ₄ O ₉ |
| Ag ₂ H ₄ B ₄ O ₉ | Tl ₂ H ₄ B ₄ O ₉ | K ₂ H ₆ B ₄ O ₁₀ |
| Rb ₂ H ₆ B ₄ O ₁₀ | Tl ₂ H ₆ B ₄ O ₁₀ ** | Li ₂ H ₆ B ₄ O ₁₁ |
| K ₂ H ₈ B ₄ O ₁₁ ** | (NH ₄) ₂ H ₈ B ₄ O ₁₁ ** | Li ₂ H ₁₀ B ₄ O ₁₂ |
| K ₂ H ₁₀ B ₄ O ₁₂ | Rb ₂ H ₁₀ B ₄ O ₁₂ | Cs ₂ H ₁₀ B ₄ O ₁₂ |
| Tl ₂ H ₁₀ B ₄ O ₁₂ | K ₂ CaH ₂₄ B ₈ O ₂₆ ** | (NH ₄) ₂ CaH ₂₄ B ₈ O ₂₆ * |
| Rb ₂ SrH ₂₄ B ₈ O ₂₆ | K ₂ SrH ₂₈ B ₈ O ₂₈ * | K ₂ BaH ₂₈ B ₈ O ₂₈ * |
| NaH ₂ B ₅ O ₉ | RbH ₂ B ₅ O ₉ | TlH ₂ B ₅ O ₉ |
| NaH ₄ B ₅ O ₁₀ | BNH ₄ H ₄ B ₅ O ₁₀ | RbH ₆ B ₅ O ₁₂ |
| CsH ₈ B ₅ O ₁₂ | αNH ₄ H ₈ B ₅ O ₁₂ ** | BNH ₄ H ₈ N ₅ O ₁₂ ** |
| TlH ₈ B ₅ O ₁₂ ** | LiH ₁₀ B ₅ O ₁₃ | K ₂ H ₃ B ₅ O ₁₀ |
| Rb ₂ H ₃ B ₅ O ₁₀ | K ₂ H ₆ B ₅ O ₁₁ ** | Ag ₂ H ₅ B ₅ O ₁₁ |
| Tl ₂ H ₅ B ₅ O ₁₁ | Cs ₂ H ₇ B ₅ O ₁₀ | Na ₃ H ₄ B ₅ O ₁₁ ** |
| (NH ₄) ₂ H ₁₂ B ₈ O ₁₉ | (NH ₄) ₄ H ₁₀ B ₈ O ₁₉ | Na ₂ H ₁₁ B ₉ O ₂₀ |
| Li ₂ H ₂ B ₁₀ O ₁₇ | Rb ₂ H ₂ B ₁₀ O ₁₇ | Tl ₂ H ₆ B ₁₀ O ₁₉ |

De todos estos compuestos se conoce el diagrama de difracción de polvo cristalino; además se conocen las dimensiones de la celda elemental en los marcados con (*) y la estructura cristalina en los marcados con (**).

BIBLIOGRAFIA

- Ashmore, J. P. y Petch, H. E. (1970).—Hydrogen positions in potassium pentaborate tetrahydrate as determined by neutron diffraction. *Canadian Journal of Physics*, 48, 1091-1097.
- Block, S. y Perloff, A. (1963).—The direct determination of the crystal structure of NaB(OH)₄ · 2 H₂O. *Acta Cryst.*, 16, 1.233-1.238.
- Bokiy, G. B. y Krachenko, V. B. (1966).—Kristalloghimicheskaya klassifikatsiya boratov. *Zhurnal Strukturnoy Khimiy*, 7, 920-931.
- Cannillo, E., Dal Negro, A. y Ungaretti, L. (1973).—The crystal structure of Ezcurrite. *American Mineralogist*, 58, 110-115.
- Christ, C. L. (1960).—Crystal chemistry and systematic classification of hydrated borate minerals. *American Mineralogist*, 45, 334-340.
- Christ, C. L. y Clark, J. R. (1977).—A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates. *Phys. Chem. Minerals*, 2, 59-87.
- Cialdi, G., Corazza, E. y Sabelli, C. (1967).—La struttura cristallina della kernita. *Rend. della Accademia dei Lincei. Sc. fis. mat. e nat.* 42, 236-251.
- Clark, J. R. y Christ, C. L. (1977) Unusual hydrogen bonding in some hydrated borate structures. *Acta Cryst.* B33, 3.272-3.273.
- Corazza, E., Menchetti, S. y Sabelli, C. (1974).—The crystal structure of Biringuccite. *American Mineralogist*, 59, 1.005-1.015.
- Corazza, E., Menchetti, S. y Sabelli, C. (1975a) The crystal structure of Na₃O₅(OH)₂. *Acta Cryst.* B31, 1.993-1.997.
- Corazza, E., Menchetti, S. y Sabelli, C. (1975b).—The crystal structure of Nasinite. *Acta Cryst.*, B31, 2.405-2.410.
- Dal Negro, A., Martín Pozas, J. M. y Ungaretti, L. (1975).—The crystal structure of Ameghinite. *American Mineralogist*, 60-879-883.
- Doménech, M. V., Solans, J. y Solans, X. (1981).—The α phase of ammonium pentaborate tetrahydrate. *Acta Cryst.* B37, 643-645.
- Donnay, J.D.H. y Ondik, H. M. (1973).—*Crystal data*. Volume 2. U.S. Department of Commerce. 1.760 pp.
- Donnay, J. D. H. y Ondik, H. M. (1978).—*Crystal data*. Volume 4. U.S. Department of Commerce. 1.310 pp.
- Edwards, J. O. y Ross, V. (1960).—Structural principles of the hydrated polyborates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15, 329-337.
- Embrey, P.G. y Fuller, J. P. (1980).—*A manual of new mineral names 1.892-1.978*. Oxford University Press. 467 pp.
- Giacovazzo, C. Menchetti, S. y Scordari, F. (1973).—The crystal structure of Tincalconite. *American Mineralogist*, 58, 523-530.
- Heller, G. (1970).—Darstellung und Systematisierung von Boraten und Polyboraten. *Fortschr. Chem. Forschung.*, 15, 206-280.
- Janda, R., Heller, G. y Pickardt, J. (1981).—Die Kristallstruktur von synthetischem Ammoniumtetraboratdihydrat. *Zeitsch. f. Krist.*, 154, 1-9.
- Levy, H. A. y Lisensky, G. C. (1978).—Crystal structures of sodium sulfate decahydrate (Glauber's salt) and sodium tetraborate decahydrate (Borax). Redetermination by neutron diffraction. *Acta Cryst.*, B34, 3.502-3.510.
- Marezio, M. (1969).—The crystal structure of K₂(B₅O₈ OH) · 2 H₂O. *Acta Cryst.* B25, 1.787-1.795.
- Marezio, M., Plettinger, H. A. y Zachariasen, W. H. (1963).—The crystal structure of potassium tetraborate tetrahydrate. *Acta Cryst.*, 16, 975-980.
- Menchetti, S. y Sabelli, C. (1977).—The crystal structure of synthetic sodium pentaborate monohydrate. *Acta Cryst.* B33, 3.730-3.733.
- Menchetti, S. y Sabelli, C. (1978).—The crystal structure of Na₂(B₃O₆(OH)₂). *Acta Cryst.*, B34, 1.080-1.084.
- Menchetti, S. y Sabelli, C. (1979).—A new polyanion in the structure of Na₂(B₁₂O₂₀(OH)₄). *Acta Cryst.*, B35, 2.488-2.493.
- Merlino, S. (1969).—The crystal structure of the beta phase of ammonium pentaborate tetrahydrate. *Rend della Accademia dei Lincei. Sc. fis. mat. e nat.* 47, 85-99.

- Merlino, S. y Sartori, F. (1969).—The crystal structure of Larderellite. *Acta Cryst.*, B25, 2.264-2.270.
- Merlino, S. y Sartori, F. (1971).—Ammonioborite: new borate polyon and its structure. *Science*, 171, 377-379.
- Merlino, S. y Sartori, F. (1972).—The crystal structure of Sborgite. *Acta Cryst.*, B28, 3.559-3.567.
- Megaw, H. D. (1973).—*Crystal structures: a working approach*. Saunders, Philadelphia, Pa. 563 pp.
- McClune, W. F. (1978).—*Powder diffraction file. Alphabetical index. Inorganic compounds*. J.C.P.D.S., Swarthmore, Pa. 937 pp.
- Palache, C., Berman, H. y Frondel, C. (1951).—*The system of mineralogy of J. D. Dana and E.S.Dana*. Volume II. Wiley, New York. pp. 334 a 389.
- Solans, X., Font Altaba, M., Solans, J. y Doménech, M. V. (1982).—Calcium and potassium tetraborate octohydrate. *Acta Cryst.* B38 (in litt.).
- Tennyson, C. (1963).—Eine Systematik der Borate auf kristalchemischer Grundlage. *Fortschr. Miner.*, 41, 64-91.
- Woller, K. H. y Heller, G. (1981a).—Roentgenstrukturanalysen an wasserhaltigen Thaliumpolyboraten. I. Die Struktur von $Tl_2(B_4O_6(OH)_2) \cdot 2H_2O$. *Zeitsch. f. Krist.*, 156, 151-157.
- Woller, K. H. y Heller, G. (1981b).—Roentgenstrukturanalysen an wasserhaltigen Thaliumpolyboraten. II. Die Struktur von $Tl(B_5O_6(OH)_4) \cdot 2H_2O$. *Zeitsch. f. Krist.*, 156, 159-166.
- Zachariasen, W. H. (1937).—The crystal structure of potassium acid dihydronium pentaborate. (Potassium pentaborate tetrahydrate). *Zeitsch. f. Krist.*, 98, 266-274.
- Zachariasen, W. H. y Plettinger, H. A. (1963).—Refinement of the structure of potassium pentaborate tetrahydrate. *Acta Cryst.*, 16, 376-379.