

LOS DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE POLVO CRISTALINO DE LOS POLIMORFOS DEL PENTABORATO AMONICO TETRAHIDRATADO

M. V. DOMENECH y J. SOLANS

TRABAJOS DE
GEOLOGIA



Doménech, M. V. y Solans, J. (1981).—Los diagramas de difracción de polvo cristalino de los polimorfos del pentaborato amónico tetrahidratado. *Trabajos de Geología*, Univ. de Oviedo, 11, 55-60.

Se efectúa la determinación de los diagramas de difracción de ambas fases polimorfas del pentaborato amónico tetrahidratado, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, tanto por técnicas de monocristal como de polvo cristalino. Se determinan las dimensiones de las celdas elementales y se dan índices a los diagramas de difracción de polvo cristalino.

The diffraction data of the two ammonium pentaborate tetrahydrate phases, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, has been measured with the four-circle diffractometer and the powder diffractometer. The alpha and beta phases crystal data has been determined and the observed d values obtained from the powder pattern of both phases has been indexed.

María Victoria Doménech y Joaquín Solans, Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Oviedo. Manuscrito recibido el 30 de marzo de 1981.

En una serie de ensayos dirigidos a la obtención a temperatura constante de boratos amónicos hidratados, a fin de estudiar su cristalografía y compararlos con sus análogos potásicos, se obtuvieron las fases alfa y beta del pentaborato amónico tetrahidratado.

El pentaborato amónico tetrahidratado es conocido de antiguo, siendo citado por primera vez en la bibliografía por Gmelin (1815). Este compuesto se caracteriza por poseer la misma proporción amonio/boro que los minerales amonioborita y larderellita, conteniendo en cambio una mayor proporción de agua. Por otra parte a pesar de no haber sido detectado en la naturaleza, es el compuesto que se sintetiza a bajas temperaturas, condiciones bajo las cuales no es posible obtener ninguno de los minerales anteriormente citados. En el caso de los compuestos potásicos, ocurre todo lo contrario, ya que la fase sintetizable a baja temperatura es el único mineral detectado, respondiendo el compuesto natural al nombre de santita y siendo su constitución la del pentaborato potásico tetrahidratado. De todo lo dicho se desprende el interés que presenta el estudio de estas fases, a fin de esclarecer las relaciones existentes entre ellas.

Cook y Jaffé (1957) y Clark y Christ (1959), a

partir de la comparación de los diagramas de difracción de polvo cristalino y de las propiedades piezoeléctricas, consideran isomorfos el pentaborato potásico tetrahidratado, la santita, y el pentaborato amónico tetrahidratado. Dado que la estructura de ese mineral era conocida desde los trabajos de Zachariassen (1938) y Zachariassen y Plettinger (1963) suponen para el compuesto amónico la fórmula $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y su pertenencia al grupo espacial A ba2.

Toledano y Matringe (1968) comprobaron que esta fase es polimorfa, existiendo por un lado una fase alfa, la conocida hasta aquel momento y de simetría presuntamente rómbica, y una nueva fase beta de simetría monoclinica. La fase alfa es estable hasta la temperatura de $-0,85^\circ\text{C}$, mientras que la fase beta es estable entre esta temperatura y la de 6°C . A temperaturas superiores la fase estable es el mineral amonioborita $(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20}(\text{OH})_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Pero en este sistema existe una gran diferencia entre las estabilidades termodinámicas y las fases que aparecen en forma metastable, pues a partir de soluciones de ácido bórico y amoníaco se obtiene normalmente la fase alfa, siendo por ello la más conocida, y sólo en ciertas condiciones la fase beta. La amonioborita sólo aparece es-

pontáneamente en soluciones próximas al punto de ebullición del agua.

Han sido resueltas las estructuras de ambos pentaboratos amónicos tetrahidratados. La estructura de la fase beta fue obtenida por S. Merlino (1969), quien dedujo que dicho compuesto pertenecía al grupo espacial C 2/c. La estructura de la fase alfa ha sido obtenida por nosotros (M. V. Doménech, J. Solans y X. Solans, 1981) pudiéndose comprobar que la substancia no pertenece a la simetría que se le suponía y por lo tanto no es isomorfa con el pentaborato potásico tetrahidratado. La simetría de la estructura pertenece al grupo espacial P n, y su celda elemental presenta un volumen aproximadamente mitad del correspondiente a la celda de la fase beta.

Los cristales de ambas fases se han obtenido a partir de soluciones de ácido bórico y amoníaco en agua. En el caso de cristalización rápida la única fase que aparece es la fase alfa. La aparición de la fase beta es consecuencia de la adición de diversos reactivos que modifican la tensión de vapor de la solución, disminuyen su velocidad de vaporización y por lo tanto aumentan el tiempo necesario para que se formen los gérmenes cristalinos en la solución.

Se han medido los diagramas de difracción de monocristal de ambas substancias mediante el

uso de un difractor de monocristal de cuatro círculos. Con ello se ha determinado la celda elemental de ambos compuestos, tras afinar dichos valores por mínimos cuadrados. Los valores finales obtenidos se indican en la Tabla I, donde se comparan con los valores existentes en la bibliografía.

Los valores obtenidos en el caso del pentaborato amónico tetrahidratado alfa, nos dan una celda reducida que podría considerarse equivalente a una celda rómbica centrada en las bases si no fuera por la pequeña diferencia entre los valores de a y b. Como se indica en el trabajo correspondiente (M. V. Doménech, J. Solans y X. Solans, 1981) mediante la resolución de la estructura se comprueba que la simetría es monoclinica, perteneciendo al grupo espacial P n. Para poder comparar los valores de Cook y Jaffé (1957) y de Clark y Christ (1959), quienes los refieren a una celda rómbica, se ha calculado a partir de los valores de estos autores la correspondiente celda monoclinica, que también se indica en la Tabla I.

Con el mismo programa con el que se efectuó el afinamiento final de la celda elemental, se calcula el diagrama teórico para cada una de las fases del pentaborato amónico tetrahidratado. Los diagramas de polvo experimentales se han obtenido mediante un difractor de polvo de

TABLA I.—Celda elemental del pentaborato amónico tetrahidratado
Forma alfa

Este trabajo	Cook y Jaffé (1957)		Clark y Christ (1959)	
a = 7,115 A	a = 11,324 A	a' = 7,19 A	a = 11,33 A	a' = 7,18 A
b = 11,301 A	b = 11,029 A	b' = 11,32 A	b = 11,01 A	b' = 11,33 A
c = 7,183 A	c = 9,235 A	c' = 7,19 A	c = 9,22 A	c' = 7,18 A
$\beta = 99,92^\circ$		$\beta' = 100,12^\circ$		$\beta' = 100,11^\circ$
V = 568,93 A ³	V = 1153 A ³		V = 1150 A ³	
Z = 2	Z = 4		Z = 4	
G.E. P n	G.E. A ba2		G.E. A ba2	

Forma beta	
Este trabajo	Merlino (1969)
a = 11,647 A	a = 11,65 A
b = 8,611 A	b = 8,66 A
c = 11,378 A	c = 11,40 A
$\beta = 93,51^\circ$	$\beta = 93^\circ 10'$
V = 1139,1 A ³	V = 1148,5 A ³
Z = 4	Z = 4
G.E. C 2/c	G.E. C 2/c

goniómetro vertical, asignándose índices a las reflexiones por comparación con los diagramas teóricos.

Anteriormente habían publicado diagramas de difracción de estos compuestos Toledano (1968) y Clark y Christ (1959). El primer autor no da índices a las distintas reflexiones, mientras que los segundos sólo determinan el diagrama de difracción de polvo de la fase alfa y refieren los índices a la celda rómbica supuesta por ellos.

En las Tablas II y III se recogen los diagramas de difracción teóricos y experimentales obtenidos por nosotros para cada polimorfo y se comparan con los diagramas existentes en la bibliografía.

En la Tabla II se indican además de las inten-

sidades relativas registradas experimentalmente y las intensidades publicadas por Clark y Christ (1959), las intensidades teóricas calculadas a partir de los factores de estructura calculados para la estructura resuelta. Estas intensidades teóricas se han calculado mediante la fórmula:

$$I_T = (\sum m_j F_j^2) I_{T_0}$$

siendo I_T la intensidad teórica, I_{T_0} la intensidad teórica correspondiente a la reflexión más intensa, m_j la multiplicidad de cada rayo difractado y F_j el factor de estructura correspondiente, estando extendida la suma a todas las reflexiones que se considera que quedan superpuestas.

TABLA II.-Diagrama de difracción del pentaborato amónico tetrahidratado α

Experimental		Teórico			Clark y Christ (1959)		
d	I	I	d	hkl	d	I	hkl
5,985	45	33	5,997	(011)	6,01	100	(111)
			5,957	(110)			
5,488	53	22	5,429	($\bar{1}$ 01)	5,54	35	(020)
4,928	5	1	4,925	($\bar{1}$ 11)	4,97	2	(120)
4,586	12	7	4,600	(101)	4,63	9	(002)
4,440	5	1	4,415	(021)	4,46	3	(211)
			4,399	(120)			
3,538	95	74	3,569	(121)	3,54	71	(022)
			3,539	(002)			
			3,500	(200)			
3,380	100	100	3,377	(012)	3,38	85	(122)
			3,347	(210)			
3,264	18	10	3,308	($\bar{1}$ 12)	3,33	18	(311)
			3,238	($\bar{2}$ 11)			
		2	3,104	($\bar{1}$ 31)	3,13	2	(320)
2,995	10	4	2,999	(022)	3,01	4	(222)
			2,979	(220)			
2,919	16	12	2,916	($\bar{1}$ 22)	2,923	9	(231)
			2,901	($\bar{2}$ 21)			
2,825	69	34	2,825	(040)	2,837	71	(400)
2,748	5	6	2,736	($\bar{2}$ 02)			
2,677	6	5	2,659	(212)	2,682	2	(140)
2,623	12	11	2,624	(122)	2,631	4	(411)
			2,612	(221)			(213)
2,572	6	3	2,579	(032)			
			2,567	(230)			
2,530	20	21	2,516	($\bar{2}$ 31)	2,532	12	(331)
			2,525	($\bar{2}$ 32)			
2,406	5	2	2,408	(141)	2,414	2	(402)
2,363	12	12	2,361	($\bar{1}$ 03)	2,369	3	(042)
			2,342	($\bar{3}$ 01)			
2,311	20	25	2,311	($\bar{1}$ 13)	2,316	12	(142)

TABLA II.—Diagrama de difracción del pentaborato amónico tetrahidratado α

Experimental		Teórico			Clark y Christ (1959)		
d	I	I	d	hkl	d	I	hkl
			2,300	(202)			
			2,293	($\bar{3}$ 11)			
2,207	28	32	2,208	(042)	2,211	6	(422)
			2,199	(240)			
2,171	32	66	2,179	($\bar{1}$ 23)	2,181	18	(242)
			2,177	(023)			(431)
			2,174	($\bar{1}$ 42)			(233)
			2,168	($\bar{2}$ 41)			
			2,163	($\bar{3}$ 21)			
			2,159	(320)			
2,130	9	9	2,153	(051)			
			2,151	(150)			
2,106	16	35	2,135	($\bar{3}$ 12)	2,102	9	(151)
			2,130	(222)			(520)
			2,097	($\bar{2}$ 13)			
2,043	6	10	2,044	(142)	2,050	2	(413)
			2,039	(241)			
2,002	21	28	2,001	($\bar{1}$ 33)	2,005	15	(251)
			1,997	($\bar{2}$ 33)			(342)
			1,989	($\bar{3}$ 31)			(333)
1,9048	14	36	1,905	(052)	1,907	< 6	(522)
			1,900	(250)			
1,8538	11	28	1,853	(133)	1,859	< 6	(324)
			1,843	(331)			
1,8124	11	13	1,812	($\bar{1}$ 43)			
			1,810	(043)			
1,7976	6	15	1,796	(251)			
			1,794	(213)			
			1,789	(312)			
1,7664	6	9	1,769	(004)	1,770	< 6	(153)
			1,767	($\bar{1}$ 14)			(004)
1,7460	12	25	1,748	(014)	1,748	< 6	(540)
			1,732	(410)			(144)
1,7040	8	11	1,706	($\bar{1}$ 24)	1,706	< 6	(062)
			1,700	(143)			

TABLA III.—Diagrama de difracción de polvo cristalino del β $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Experimental		Teórico	Toledano y Matringe (1968)		
6,045	90	6,008	$\bar{1}11$	6,04	60
5,810	70	5,816	(111)	5,86	60
		5,813	(200)		
5,690	15	5,678	(002)	5,74	16
4,472	5	4,470	$\bar{1}12$	4,47	8
4,312	8	4,313	(112)	4,31	16
		4,306	(020)		
4,190	2	4,192	$\bar{2}02$		
4,067	2	4,026	(021)		
3,538	65	3,534	(310)	3,53	20
3,457	60	3,460	(220)	3,45	50
		3,431	(022)	3,43	6
3,362	100	3,373	$\bar{1}13$	3,34	100
		3,344	$\bar{2}21$		
		3,322	(311)	3,33	10
3,276	40	3,277	(221)	3,28	25
		3,271	(113)		
3,082	9	3,078	$\bar{3}12$	3,07	6
3,010	20	3,004	$\bar{2}22$	3,00	14
2,919	20	2,928	(312)	2,92	14
2,8425	50	2,843	(023)	2,83	50
		2,839	(004)		
2,6345	10	2,654	$\bar{4}02$		
		2,615	$\bar{2}04$		
2,5935	9	2,602	$\bar{2}23$	2,60	10
		2,594	(114)		
2,5335	10	2,525	(402)	2,51	10
		2,526	$\bar{1}32$		
2,4025	6	2,409	(420)	2,40	4
2,3720	3	2,370	(024)		
2,3302	60	2,333	(421)	2,33	8
2,2520	16	2,259	(422)		
2,2415	18	2,245	(331)	2,24	8
		2,235	$\bar{2}24$		
2,2100	15	2,229	(133)	2,23	10
		2,227	$\bar{5}11$		
2,1765	21	2,178	(422)	2,17	8
		2,178	(511)		
2,1570	16	2,157	(224)	2,15	16
		2,155	(314)		
		2,153	(040)		
2,1300	5	2,131	$\bar{5}12$	2,13	6
2,1135	40	2,110	(332)	2,10	25
2,0835	10	2,096	$\bar{4}04$		
		2,081	$\bar{4}23$		
2,0495	5	2,047	(512)		
2,0068	18	2,004	$\bar{1}34$		
		2,003	$\bar{3}33$		
1,9850	8	1,987	(423)		
		1,983	$\bar{5}13$		
1,9235	23	1,939	(333)	1,92	14
		1,938	(600)		
1,8952	9	1,893	(006)		
		1,890	(242)		
1,8714	5	1,871	(043)		
1,8608	13	1,860	$\bar{6}02$		
1,8008	4	1,800	(602)		

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a los profesores J. M. Amigó de la Universidad del País Vasco y T. Debaerdemeker de la Universidad de Ulm la recogida de los espectros de difracción de monocristal de ambas fases. El presente trabajo es parte de la Tesis Doctoral del primer autor.

BIBLIOGRAFIA

- Clark, J. R. y Christ, C. L. (1959).—Studies of borate minerals. VII. X-ray studies of ammonioborite, larderellite, and the potassium and ammonium pentaborate tetrahydrates. *The American Mineralogist*, 44, 1.150-1.158.
- Cook jr., W. R. y Jaffé, H. (1957).—The crystallographic, elastic, and piezoelectric properties of ammonium pentaborate and potassium pentaborate. *Acta Crystallographica*, 10, 705-707.
- Doménech, M. V., Solans, J. y Solans, X. (1981).—The alpha phase of ammonium pentaborate tetrahydrate. *Acta Crystallographica*, B 37 643-645.
- Gmelin, L. (1815).—Journal für Chemie und Physik 15, 258 en *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*. Ammonium, 323-325 (1936).
- Merlino, S. (1969).—The crystal structure of the beta phase of ammonium pentaborate tetrahydrate. *Atti delle Accademia dei Lincei. Rendiconti*, 47, 85-99.
- Toledano, P. H. y Matringe, M. A. (1968).—Sur une nouvelle forme de pentaborate d'ammonium octohydraté. *Comptes Rendus Academie des Sciences*, 266 C, 1.155-1.158.
- Zachariasen, W. H. (1938).—The crystal structure of potassium acid dihydronim pentaborate. *Zeitschrift für Kristallographie*, 98, 266-274.
- y Plettinger, H. A. (1963).—Refinement of the structure of potassium pentaborate tetrahydrate. *Acta Crystallographica*, 16, 376-379.