

УДК 548.736.39

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Л. В. ПЕТУШКОВА, С. П. ДМИТРИЕВА, Е. А. ПОБЕДИМСКАЯ,  
академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$**

Кристаллы тетратитаната висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2 = \text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  получены в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР М. Л. Барсуковой (1). Для рентгеноструктурного анализа отобран кристаллический обломок изометричной формы ( $0,15 \times 0,10 \times 0,10$  мм<sup>3</sup>). Параметры псевдоквадратной моноклинной ячейки, уточненные на автодифрактометре Р1:  $a=14,604 \pm 0,002$ ;  $b=14,943 \pm 0,005$ ;  $c=3,8049 \pm 0,0007$  Å;  $\gamma=92^\circ 06' \pm 0^\circ 02$ ,  $d_a=6,1$  г/см<sup>3</sup>,  $d_x=6,3$  г/см<sup>3</sup>,  $Z=4$ . Набор измеренных интенсивностей для структурной расшифровки получен на том же автодифрактометре ( $2\theta-\theta$ )-методом (скорость сканирования  $6-24^\circ$  в 1 мин.,  $0 \leq h \leq 24$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $0 \leq l \leq 7$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,04$  Å<sup>-1</sup>). Пересчет в модули структурных амплитуд выполнен по программе А. Б. Товбиса на ЭВМ М-220.

Систематические погасания рефлексов соответствовали рентгеновской группе  $2/m$   $B_{-}/b$ , включающей две федоровские:  $B2/b$  и  $Bb$ . Гониометрическое изучение (1) и статистический тест позволили предпочтеть центро-симметричную группу  $C_{2h}^6 = B2/b$ . При анализе трехмерной функции Паттерсона учет закономерных соотношений пиков связки и взаимодействия (метод ромбов) (2) существенно облегчил локализацию 8 тяжелых атомов Bi и 8 атомов Ti. Вторая половина атомов Ti и атомы O выявлены на картах распределения электронной плотности. Структурные параметры уточнены методом наименьших квадратов по программе «Кристалл» (табл. 1). Рассчитанный по 660 ненулевым рефлексам заключительный фактор расходности  $R_{hlk}=9,2\%$ . Межатомные расстояния, соответствующие уточненным координатам, приведены в табл. 2.

Основа структуры Bi-тетратитаната — трехмерная вязь из Ti-октаэдров — формируется в массе плотнейшей кубической упаковки из шаров O (плюс крупные Bi, см. ниже), которая поставлена с вертикальной четвертой осью, т. е. таким образом, как это характерно для тетрагональной структуры анатаза  $\text{TiO}_2$  (3). В последней период  $c$  определяется двумя диаметрами Ti-октаэдра, но если ячейку анатаза положить на бок, то период  $a (= b)$  будет равен одному диаметру O-Ti-O и таков же период  $c$  в структуре  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ . Требуемая формулой  $\text{TiO}_2$  половина заселенных октаэдров в анатазе выделяется простейшим образом, чередованием двурядных полос — заселенных и пустых. В Bi-тетратитанате вдоль короткого периода Ti-октаэдры каждого из двух сортов, сочленяясь по вершинам, вытягиваются в цепочки  $[\text{TiO}_5]_\infty$  (титанитовые, нарсарсукитовые), которые спарива-

Таблица 1

Атомы	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$	Атомы	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$
Bi	0,1789	0,1796	0,1760	0,22	O <sub>3</sub>	0,2695	0,4161	0,2589	-0,36
Ti <sub>1</sub>	0,1464	0,4830	0,2592	-0,21	O <sub>4</sub>	0,3135	0,2202	0,2487	0,49
Ti <sub>2</sub>	0,4462	0,1416	0,2533	-0,13	O <sub>5</sub>	0,4466	0,4226	0,2243	0,57
O <sub>1</sub>	0,5000	0,2500	0,2716	0,43	O <sub>6</sub>	0,0803	0,3688	0,2418	0,22
O <sub>2</sub>	0,3596	0,0348	0,2283	0,14					
									$B_{\text{общ}} = 0,17$

ваются:  $Ti_1$  по общим горизонтальным ребрам,  $Ti_2$  по (экваториальным) вершинам (рис. 1). Общими наклонными ребрами ленты  $Ti_1$  и  $Ti_2$  объединяются в параллельные (210) слои (стенки), которые смыкаются в ажурный трехмерный каркас (рис. 1) общими вершинами  $Ti$ -октаэдров с  $Ti_2$ . Если исходить из табличной близости (IV группа) Si и  $Ti$ , то каркас  $[Ti_4O_{11}]^{6-}$  можно считать бесконечным анионом, в плоскостях которого

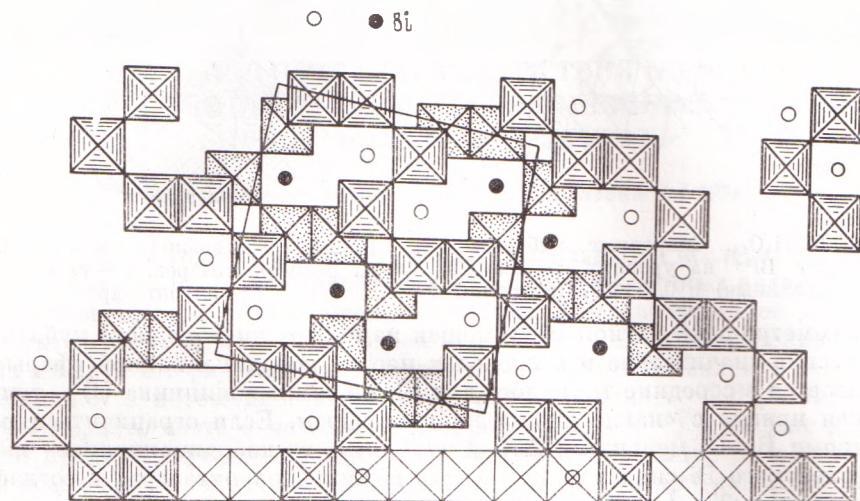


Рис. 1.  $Bi_2Ti_4O_{11}$ . Каркасный анион  $[Ti_4O_{11}]^{6-}$  из  $Ti$ -октаэдров на двух уровнях (различная тушевка, торцовая проекция). Внизу выделена линейная ячейка из 4 заселенных октаэдров и 9 пустых

на двух кислородных уровнях размещаются (подобно  $Ca$  и  $Na$  в алюмосиликатах) играющие роль катионов крупные атомы  $Bi^{3+}$ . В идеализированной плотнейшей упаковке эти  $Bi^{3+}$  находятся в центрах архimedовых («кубических») кубооктаэдров, которые на каждом уровне спарены двойной осью (рис. 2) и через общие квадратные крышки выстраиваются в массивные пилоны, также параллельные [001] (рис. 3а). Центральные в кубооктаэдрах и мыслимые шары атомы  $Bi^{3+}$  участвуют в плотнейшей упаковке на равных геометрических правах с анионами O; представив формулу  $Bi$ -тетратитаната в виде  $Ti_4X_{13}$ , где  $X_{13}=O_{11}+Bi_2$ , в структуре  $Bi_2Ti_4O_{11}$  мы увидим решение задачи о симметрическом выделении в плотнейшей упаковке 4 заселенных октаэдров из каждого 13. Соответствующая линейная ячейка из 13 октаэдров выделена в нижней части рис. 1. Ее повторением — прикладыванием линеек друг к другу со смещением вдоль оси линейки на 5 октаэдров — составляется вся правая половина структуры, левая получается отражением в плоскости скольжения  $xy=b$  (рис. 1).

Таблица 2  
Межатомные расстояния, Å

$Ti_1$ -октаэдр	$Ti_2$ -октаэдр	$Bi$ -кубооктаэдр
$Ti_1 - O_3$ 2,00	$O_2' - O_3'$ 2,92	$Bi - O_1$ 3,57
$O_3'$ 2,02	$O_2 - O_5$ 2,93	$O_1' - O_4$ 2,58
$O_2$ 1,81	$O_2' - O_5$ 2,68	$O_2 - O_3$ 3,46
$O_5'$ 2,03	$O_2 - O_6$ 2,54	$O_5 - O_4$ 2,31
$O_5$ 1,92	$O_2' - O_6$ 2,61	$O_3 - O_2$ 3,21
$O_6$ 1,99	$O_3 - O_3'$ 2,55	$O_5' - O_6$ 2,21
	$O_6' - O_3'$ 2,55	$O_3' - O_5$ 2,98
	$O_6 - O_1$ 2,82	$O_6' - O_4$ 3,13
$O_2 - O_3$ 2,66	$O_3' - O_5$ 2,60	$O_4 - O_3$ 3,89
$O_2'$ 2,82	$O_3 - O_6$ 2,89	$O_4' - O_5$ 2,64
$O_2 - O_3'$ 2,99	$O_5 - O_6$ 3,13	$O_5 - O_6$ 2,64
	$O_6 - O_2$ 2,61	$O_5' - O_6$ 2,78
		$O_5 - O_6$ 2,96

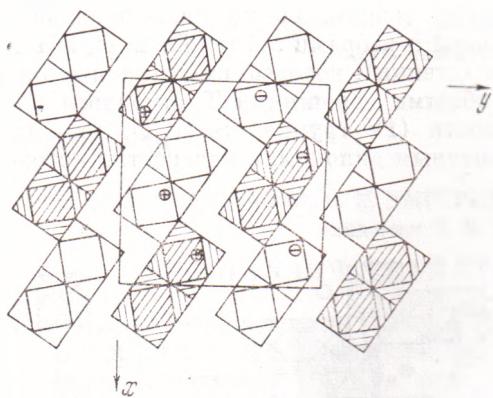


Рис. 2.  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ . Спаренные кубооктаэдры вокруг  $\text{Bi}^{3+}$  на уровнях  $z=0,25\pm 0,07$  (штрихованные) и  $0,75\pm 0,07$  (светлые)

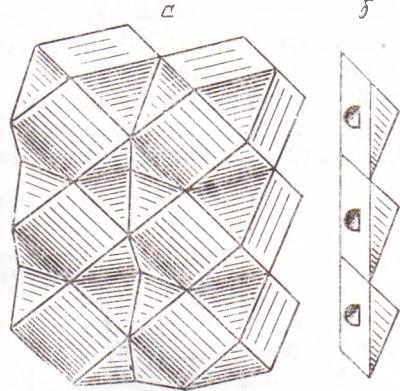


Рис. 3. а — сдвоенная колонка-пilon из  $\text{Bi}$ -кубооктаэдров, б — цепочки из  $\text{Bi}$ -полуоктаэдров

Асимметричный катион  $\text{Bi}^{3+}$  смещен из центра кислородного кубооктаэдра весьма значительно и в пределах первой координационной сферы  $\text{Bi}$  оказывается в середине типичного для  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$  семивершинника<sup>(4)</sup> — тригональная призма с «наклеенным» полуоктаэдром. Если ограничиться расстояниями  $\text{Bi}-\text{O}$ , меньшими 2,75 Å (табл. 2), то координационное число трехвалентного  $\text{Bi}$  снижается до 5 (пять вершин полуоктаэдра) в согласии с принципом «22» (12 собственных электронов плюс 10 донорских), который сформулирован авторами<sup>(5)</sup> для  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$  и их соседей в соответствующих строках таблицы Д. И. Менделеева. Лежащие на экваториальных ребрах полуоктаэдры, смыкаясь по этим ребрам, вытягиваются в вертикальную (|| — [001]) ленту (рис. 3б), которая столь характерна для висмутина  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , антимонита  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и ряда их производных<sup>(4)</sup>. Во всех этих структурах координация 5 дополняется до 7 двумя более удаленными лигандами, которые завершают добавочную к полуоктаэдру тригональную призму (лежащую или стоячую) — вместелище для не оторвавшихся двух электронов у  $\text{Bi}^{3+}$ . В  $\text{Bi}$ -тетратитанате эти призмы лежачие.

Помимо смещения в горизонтальной плоскости  $xy$  атомы в своих спаренных кубооктаэдрах отходят и от этой плоскости вверх и вниз на 0,07 с от идеальных уровней 0,25 и 0,75, т. е. их  $z$ -координаты 0,32—0,18 и 0,82—0,68 (на рис. 2 соответственно + и —). Бывшие зеркальные плоскости на уровнях 0,15 и 0,75 становятся клиноплоскостями скольжения  $n$  (по обеим диагоналям). В  $B$ -решетке они чередуются с плоскостями  $b$  на уровнях 0 и 0,5, которым отдано преимущество в символе  $B2/b(n)$ . Вдоль оси  $a$  пилоны на двух уровнях связаны косой трансляцией решетки  $B$ .

Некоторая рыхлость 12-рной координации определяет важную роль в кристаллах  $\text{Bi}$ -тетратитаната плоскости (210) — вдоль полостей, которые столь отчетливо выступают на рис. 2. Это и габитусные плоскости и плоскости срастания индивидов.

Авторы благодарят М. А. Симонова и Е. П. Железина за помощь в получении экспериментального материала.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
22 X 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Л. Барсукова, В. А. Кузнецов и др., Кристаллография, т. 17, 4, 846 (1972).
- <sup>2</sup> Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев и др., Прямые и патерсоновские методы расшифровки кристаллических структур. Кишинев, 1972.
- <sup>3</sup> Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов, Изд. АН СССР, М. 1947.
- <sup>4</sup> Г. Б. Бокий, Е. М. Романова, Н. В. Максимова, Кристаллические структуры арсеносульфидов и их аналогов, В сборн. Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов, Изд. АН СССР, Новосибирск, 1964.
- <sup>5</sup> Н. В. Белов, Ю. Г. Загальская, Е. А. Победимская, ДАН, т. 209, № 6, 1330 (1973).