

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 ($0,15 \times 0,10 \times 0,10$ мм³). Параметры псевдоквадратной моноклинной ячейки, уточненные на автодифрактометре $P1$: $a = 14,604 \pm 0,002$; $b = 14,943 \pm 0,005$; $c = 3,8049 \pm 0,0007$ Å; $\gamma = 92^\circ 06' \pm 0^\circ,02$, $d_s = 6,1$ г/см³, $d_x = 6,3$ г/см³, $Z = 4$. Набор измеренных интенсивностей для структурной расшифровки получен на том же автодифрактометре ($2\theta - \theta$)-методом (скорость сканирования $6 - 24^\circ$ в 1 мин., $0 \leq h \leq 24$, $-12 \leq k \leq 12$, $0 \leq l \leq 7$, MoK_α -излучение, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,04$ Å⁻¹). 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 предпочесть центросимметричную группу $C_{2h} = B2/b$. При анализе трехмерной функции Патерсона 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 расходимости $R_{hkl} = 9,2\%$. 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 четверной осью, т. е. таким образом, как это характерно для тетрагональной структуры анатаза TiO_2 (³). В последней период с 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 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, сочленившись по вершинам, вытягиваются в цепочки $[\text{TiO}_5]_\infty$ (титанитовые, нарсарсукиитовые), которые спари-

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 ₃	0,2695	0,4161	0,2589	-0,36
Ti ₁	0,1464	0,4830	0,2592	-0,21	O ₄	0,3135	0,2202	0,2187	0,49
Ti ₂	0,4462	0,1416	0,2533	-0,13	O ₅	0,4466	0,4226	0,2243	0,57
O ₁	0,5000	0,2500	0,2716	0,43	O ₆	0,0803	0,3688	0,2418	0,22
O ₂	0,3596	0,0348	0,2283	0,14					

$R_{\text{общ}} = 0,17$

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 $[Ti_4O_{11}]^{6-}_{\infty\infty}$ можно считать бесконечным анионом, в плоскостях которого

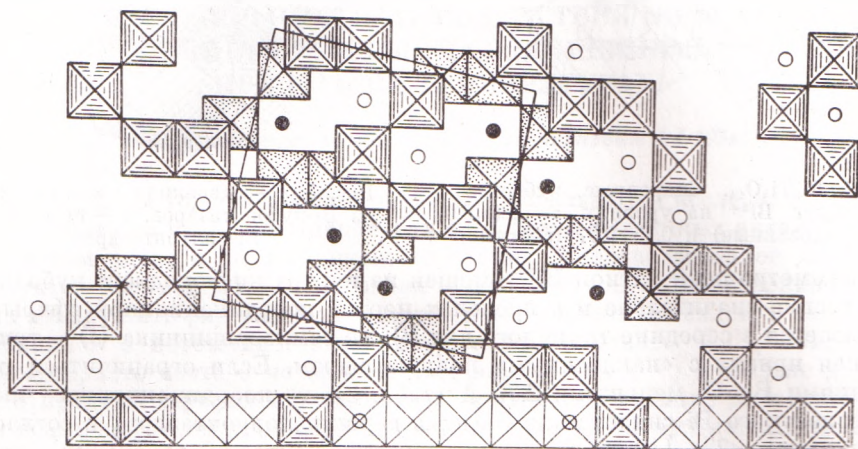


Рис. 1. $Bi_2Ti_4O_{11}$. Каркасный анион $[Ti_4O_{11}]_{\infty\infty}$ из Ti -октаэдров на двух уровнях (различная тушовка, торцовая проекция). Внизу выделена линейная ячейка из 4 заселенных октаэдров и 9 пустых

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 архимедовых («кубических») кубооктаэдров, которые на каждом уровне спарены двойной осью (рис. 2) и через общие квадратные крышки выстраиваются в массивные пилоны, также параллельные $[001]$ (рис. 3a). Центральные в кубооктаэдрах и мыслимые шарами 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 каждых 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 — составляет вся правая половина структуры, левая получается отражением в плоскости скольжения $xy=b$ (рис. 1).

Межатомные расстояния, Å

Таблица 2

Ti ₁ -октаэдр				Ti ₂ -октаэдр				Bi-кубооктаэдр			
Ti ₁ — O ₃	2,00	O ₂ ' — O ₃ '	2,92	Ti ₂ — O ₁	1,86	O ₆ ' — O ₂	2,54	Bi — O ₁	3,57	Bi — O ₄ '	2,58
O ₃ '	2,02	O ₂ — O ₅	2,93	— O ₂	2,09	O ₆ — O ₄	2,77	O ₁ '	3,16	O ₄ '	2,31
O ₂	1,81	O ₂ ' — O ₅	2,68	— O ₄	2,17	O ₆ ' — O ₄	2,67	O ₂	3,30	O ₅	3,21
O ₂ '	2,03	O ₂ — O ₆	2,54	— O ₅	1,77	O ₆ — O ₅	2,83	O ₃	2,72	O ₅ '	2,98
O ₅	1,92	O ₂ ' — O ₆	2,61	— O ₆	2,00	O ₆ ' — O ₅	2,75	O ₃ '	2,24	O ₆	3,13
O ₆	1,99	O ₃ — O ₃ '	2,55	— O ₆ '	1,89	O ₁ — O ₄	2,74	O ₄	2,13	O ₆ '	3,89
O ₂ — O ₃	2,66	O ₃ ' — O ₅	2,60	O ₆ — O ₁	2,82	— O ₅	2,64				
O ₂ ' — O ₃	2,82	O ₃ — O ₆	2,89	O ₆ ' — O ₁	2,98	O ₂ — O ₄	2,78				
O ₂ — O ₃ '	2,99	O ₅ — O ₆	3,13	O ₆ — O ₂	2,61	— O ₅	2,96				

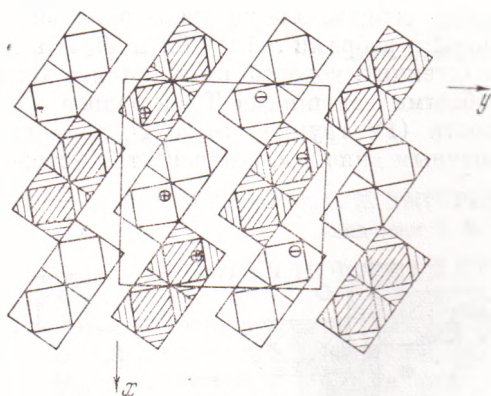


Рис. 2. $\text{Bi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{11}$. Спаренные кубооктаэдры вокруг Bi^{3+} на уровнях $z=0,25\pm0,07$ (штрихованные) и $0,75\pm0,07$ (светлые)

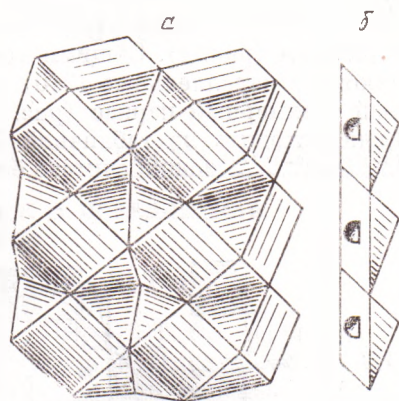


Рис. 3. а — двоянная колонка-пилон из Bi -кубооктаэдров, б — цепочки из Bi -полуоктаэдров

Асимметричный катион Bi^{3+} смещен из центра кислородного кубооктаэдра весьма значительно и в пределах первой координационной сферы Bi оказывается в середине типичного для Bi , Sb семивершинника ⁽⁴⁾ — тригональная призма с «наклеенным» полуоктаэдром. Если ограничиться расстояниями $\text{Bi}-\text{O}$, меньшими $2,75 \text{ \AA}$ (табл. 2), то координационное число трехвалентного Bi снизится до 5 (пять вершин полуоктаэдра) в согласии с принципом «22» (12 собственных электронов плюс 10 донорских), который сформулирован авторами ⁽⁵⁾ для Bi , Sb и их соседей в соответствующих строках таблицы Д. И. Менделеева. Лежащие на экваториальных ребрах полуоктаэдры, смыкаясь по этим ребрам, вытягиваются в вертикальную ($\parallel - [001]$) ленту (рис. 3б), которая столь характерна для висмута Bi_2S_3 , антимонита Sb_2S_3 и ряда их производных ⁽⁴⁾. Во всех этих структурах координация 5 дополняется до 7 двумя более удаленными лигандами, которые завершают добавочную к полуоктаэдру тригональную призму (лежащую или стоячую) — вместилще для не оторвавшихся двух электронов у Bi^{3+} . В 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 $0,07 \text{ c}$ 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 обоим 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 косою трансляцией решетки B .

Некоторая рыхлость 12-рной координации определяет важную роль в кристаллах 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. Железину за помощь в получении экспериментального материала.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Л. Барсукова, В. А. Кузнецов и др., Кристаллография, т. 17, 4, 846 (1972).
- ² Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев и др., Прямые и патерсоновские методы расшифровки кристаллических структур. Кишинев, 1972.
- ³ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов, Изд. АН СССР, М. 1947.
- ⁴ 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.
- ⁵ Н. В. Белов, Ю. Г. Загальская, Е. А. Победимская, ДАН, т. 209, № 6, 1330 (1973).