

Б. Г. ВАРШАЛ, А. В. БОБРОВ, Б. Н. МАВРИН, В. В. ИЛЮХИН,
академик Н. В. БЕЛОВ

О КООРДИНАЦИИ ТИТАНА В ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛАХ

При исследовании систем $R_2'O - TiO_2 - SiO_2$ (¹⁻³) и $R''O - TiO_2 - SiO_2$ (⁴) ($R' - Li, Na, K$; $R'' - Ba, Ca, Sr, Mg$) обнаружено, что области стеклообразования в них захватывают составы с низким содержанием SiO_2 и эти стекла отличаются высокой устойчивостью, равно как и стекла в бинарных системах $K_2O(Rb_2O, Cs_2O) - TiO_2$ (⁵), $BaO(SrO, CaO, PbO) - TiO_2$ (⁶) при повышенном содержании TiO_2 . Стеклообразование в таких высокотитановых составах можно связать с особенностями поведения титана по отношению к непосредственным лигандам и другим катионам, и естествен вопрос о кристаллохимической роли катиона Ti в титансодержащих гомогенных и ливквирующих стеклах при различном содержании TiO_2 .

Для стекол, в отличие от кристаллов, непосредственное определение координационного полиэдра вокруг Ti через структурную расшифровку невозможно и остается лишь косвенный путь — те недифракционные методы (в частности, спектроскопические), которые дают представление о лигандном окружении катиона. В этом аспекте для титансодержащих твердых тел весьма эффективной представляется спектроскопия комбинационного рассеяния (к.р.) в силу высокой избирательности, а также интенсивности полос соответствующих спектров (⁷). При этом одной из сложнейших проблем следует признать выделение в спектре к.р. кристаллов частот, отвечающих особенностям химической связи $Ti-O$, в частности, определенной координации катиона Ti . Возможность спектроскопических методов применительно к стеклообразным объектам существенно расширяется сопоставительным анализом спектров кристаллов (с надежно установленной структурой) и стекол достаточно близкого состава.

На основании такого сравнения спектров к.р. титансодержащих стекол и кристаллов (сфен, $BaTiO_3$, Ba_2TiO_4 , рутил) было предположено (⁷⁻¹¹), что Ti в стеклах может быть в 4-ной (тетраэдр), 5-ной (тригональная бипирамида) и 6-ной (октаэдр) координациях.

Выполненные в последнее время рентгеноструктурные расшифровки кристаллов с валовой формулой, которая отвечает составам устойчивых стекол в системах $Na_2O - TiO_2 - SiO_2$ и $BaO - TiO_2 - SiO_2$, и в первую очередь Na_2TiSiO_5 (¹²) и $Ba_2TiSi_2O_8$ (¹³), выявили не учитывавшееся ранее окружение Ti — по вершинам тетрагональной пирамиды — с последующей конденсацией пирамид-полуоктаэдров в титанокремнеземистые сетки. В этих сетках четко проявляется анионная роль Ti , который на равных правах с Si строит смешанный титанокремнеземистый анионный радикал. Аналогичный Ti -пятивершинник зафиксирован в чистых титанатах $K_2Ti_2O_5$ (¹⁴), La_2TiO_5 (¹⁵), расшифровка же титаносиликатов сложного состава (лампрофилит, инвэлит (^{16, 17}) и т. д.) четко продемонстрировала Ti -полуоктаэдр, строящий наравне с Si -тетраэдром анионную титанокремнекислородную сетку. Уточнение структур титаносиликатов с Ti в «несомненном» октаэдрическом окружении выявило в них четко выраженную тенденцию Ti к смещению из центра октаэдра к одной из вершин. В Ti -пятивершиннике характерно одно резко укороченное расстояние $Ti-O$ до 1,57—1,70 Å при нормальных (~2,00 Å) остальных, что обосновывает предположение о двойной титанильной связи (¹²) и соответственно о возможности ее проявления в спектрах к.р.

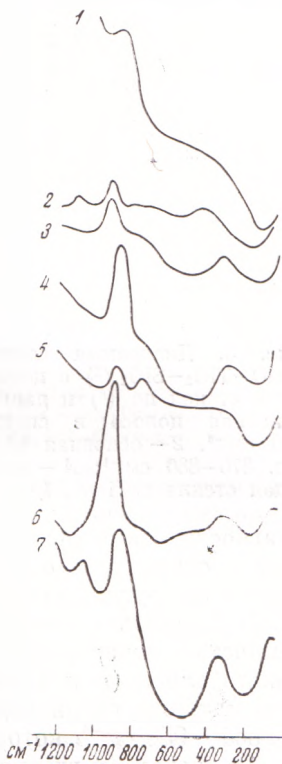
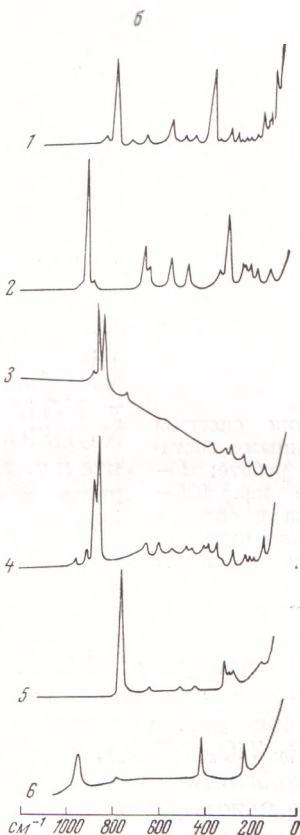
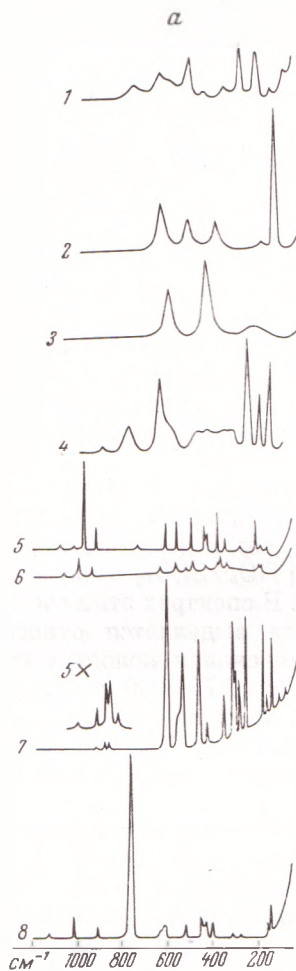


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Спектры к.р. кристаллов титанатов и титаносиликатов. *a* – кристаллы с полиэдрами $[\text{TiO}_6]$: 1 – PbTiO_3 , 2 – TiO_2 (анатаз), 3 – TiO_2 (рутил), 4 – MgTi_2O_5 , 5 – $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ (Ti-вадеит), 6 – $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ (Zr-вадеит), 7 – CaTiSiO_5 (сфен), 8 – $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$ (нарсарсукиит); *b* – кристаллы с полиэдрами $[\text{TiO}_6]$ (1–4) и $[\text{TiO}_4]$ (5–6): 1 – La_2TiO_5 , 2 – $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, 3 – $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (фресноит), 4 – $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$, 5 – Ba_2TiO_4 , 6 – $6\text{TiO}_2 \cdot 94\text{SiO}_2$ (твердый раствор TiO_2 в кристобалите)

Рис. 2. Спектры к.р. трехкомпонентных титаносиликатных стекол: 1 – $30\text{Li}_2\text{O} \cdot 30\text{TiO}_2 \cdot 40\text{SiO}_2$, 2 – $6\text{TiO}_2 \cdot 94\text{SiO}_2$, 3 – $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{TiO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$, 4 – $30\text{Na}_2\text{O} \cdot 30\text{TiO}_2 \cdot 40\text{SiO}_2$, 5 – $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{TiO}_2 \cdot 35\text{SiO}_2$, 6 – $30\text{K}_2\text{O} \cdot 30\text{TiO}_2 \cdot 40\text{SiO}_2$, 7 – $45\text{BaO} \cdot 15\text{TiO}_2 \cdot 40\text{SiO}_2$

Эти структурные результаты дают основание для их использования при интерпретации поведения Ti в стеклах. Для более уверенного представления о кристаллохимической роли Ti мы обратились к спектрам к.р. кристаллов титанатов и титаносиликатов, для которых рентгеноструктурный анализ достоверно зафиксировал 6-ую, 5-ую (4-ую ?) координации «цветного» Ti. Спектры к.р. получены на приборе РНО Кюдерг, при возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} 632,8 \text{ нм}$) He – Ne лазера. Спектральная ширина щели изменялась в интервале $2\text{--}6 \text{ см}^{-1}$ для разных образцов. Спектры к.р. кристаллов (рис. 1) иллюстрируют основные результаты.

1) Для октаэдрического окружения Ti^{VI} в спектрах чистых TiO_2 (рутил, анатаз) и «солей» MgTi_2O_5 , PbTiO_3 , а также титаносиликатов, где одиночные Ti-октаэдры совместно с Si-тетраэдрами на равных правах строят сме-

панный трехмерный каркас (титановый вадеит $K_2TiSi_3O_9$) нельзя выделить полосы, которые ответственны за Ti^{VI} (правда, в случае Ti -вадеита резко повышается интенсивность всех полос по сравнению с Zr -аналогом), и лишь в спектрах силикатов с Ti -октаэдрами, сочлененными в цепочки (связь по вершинам октаэдров), выделяются полосы 605 см^{-1} (сфен) и 765 см^{-1} (нарсарсукит), которые можно отнести к октаэдрической координации Ti .

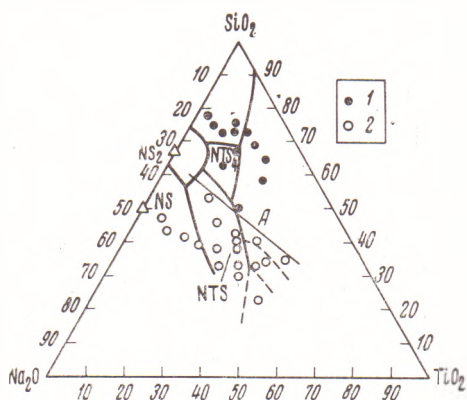


Рис. 3. Диаграмма состояния системы $Na_2O-TiO_2-SiO_2$ (²) с нанесенными составами стекол по (⁸) и данной работе: 1 — основная полоса в спектре к.р. $920-940\text{ см}^{-1}$, 2 — основная полоса в спектре к.р. $870-880\text{ см}^{-1}$; А — граница, отделяющая стекла с Ti в 5%-ной координации

диагностическим признаком локализации Ti в полуоктаэдре. Смещение частот в сравнительно широком интервале спектра вызвано, по-видимому, влиянием других катионов на длину связи $Ti=O$.

3) Предполагаемое понижение координации Ti до 4 снова снижает уверенность в интерпретации спектров. В спектре «активированного» титаном кристобалита (при 6 мол. % TiO_2 в SiO_2), где Ti «внедряется» в силикатную матрицу, среди «кристобалитовых» полос обнаруживается лишь одна полоса $\sim 950\text{ см}^{-1}$, которую можно условно отнести к Ti^{IV} .

На втором (и главном) этапе исследования получены спектры к.р. стекол в системах $R_2O-TiO_2-SiO_2$ ($R'=Li, Na, K$) и $R''O-TiO_2-SiO_2$ ($R''=Mg, Ca, Ba$); составы стекол варьировались в широком интервале. На рис. 2 приведены наиболее характерные спектры к.р. стекол. Не уменьшая общности, проиллюстрируем основные результаты на системе $Na_2O-TiO_2-SiO_2$. На диаграмме (рис. 3) по результатам данной работы и (⁸) стекла этой системы достаточно четко разделяются на высоко- и низкокремнеземистые с границей, близкой к эвтектической линии, отвечающей соединению Na_2TiSiO_5 . В спектрах высококремнеземистых стекол ($6TiO_2 \cdot 94SiO_2$, $16,6Na_2O \cdot 16,6TiO_2 \cdot 66,6SiO_2$) наиболее интенсивна полоса в области 930 см^{-1} при более слабой $340-450\text{ см}^{-1}$ и плече 750 см^{-1} . Для стекол с низким содержанием SiO_2 наблюдается сильная полоса 880 см^{-1} , плече $710-765\text{ см}^{-1}$ и слабая полоса 325 см^{-1} . Подобная картина наблюдается также для K - и Li -стекол, при этом интенсивность полосы $\sim 880\text{ см}^{-1}$ убывает в ряду $K-Na-Li$ от K к Li . С увеличением отношения $TiO_2:Na_2O$ возрастает интенсивность плеча $\sim 700-750\text{ см}^{-1}$.

В спектрах стекол бариевой системы можно выделить интенсивную полосу $860-870\text{ см}^{-1}$ среди менее заметных $315-340\text{ см}^{-1}$ и $50-75\text{ см}^{-1}$; у высокотитановых составов появляется плечо $710-725\text{ см}^{-1}$.

Сопоставление спектров стекол и соответствующих кристаллов с Ti в 4-ной и 5-ной координации показывает (рис. 4), что спектры первых либо повторяют спектры вторых, либо являются их огибающими. Тем самым можно с достаточной надежностью отнести полосы спектров к.р. стекол к кристаллохимическим состояниям Ti^{4+} , а именно принять, что поло-

2) Напротив, индивидуальность Ti в 5-ной координации с резко выраженной титанильной связью $Ti=O$ отчетливо проявляется как в спектрах простых титанатов ($K_2Ti_2O_5$, La_2TiO_5), так и титаносиликатов, несмотря на различие укладки Ti -полиэдров в архитектурный мотив (одиночные Ti -пирамиды в La_2TiO_5 , спаренные в ленты у $K_2Ti_2O_5$, сетки $[TiO_5+SiO_4]$ в Na_2TiSiO_5 , $[TiO_5+Si_2O_7]$ во фреснолите и т. д.). В спектрах этих соединений всегда выделяется относительно интенсивная полоса в интервале частот $775-900\text{ см}^{-1}$, которая может служить хорошим

са 860–880 см^{-1} относится к Ti^{V} , т. е. в низкосиликатных стеклах Ti локализуется в полуоктаэдрах.

Интересно решается вопрос о 6-ной координации Ti . Можно было ожидать сохранения в спектрах стекол положения характерных частот соответствующих кристаллов, однако

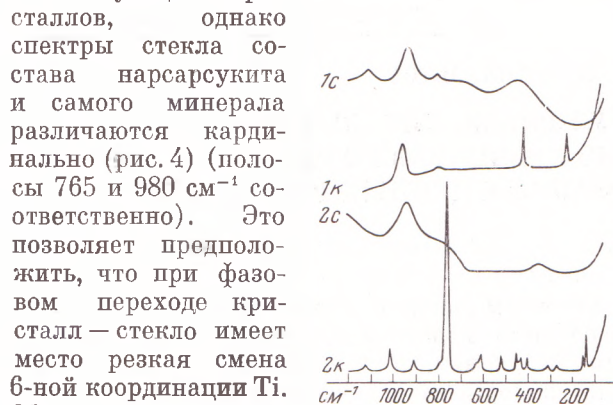


Рис. 4. Спектры к.р. кристаллов (к) и стекол (с) одинакового состава: 1 – $6\text{TiO}_2 \cdot 94\text{SiO}_2$, 2 – $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$ (нарсарсукиит), 3 – $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$, 4 – $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (фресноит)

Можно предполагать, что плечо в области $\sim 700\text{--}750 \text{ см}^{-1}$ в спектрах стекол относится к примеси шестикоординированного Ti и не исключено, что для стекол с повышенным содержанием Ti эти полосы относятся к самостоятельной, чисто титановой фазе.

Таким образом, а) для Ti в 5-ной координации в спектрах к.р. кристаллов имеется весьма характерная интенсивная полоса, которая может служить диагностическим признаком этого кристаллохимического состояния атома титана; б) при переходе от кристаллов к стеклам того же состава 5-ная координация Ti сохраняется, подтверждение этого в том, что спектры к.р. стекол-оглибающие аналогичных спектров кристаллов; в) катиону Ti , «внедренному» в силикатную матрицу кристобалита, можно приписать полосу $920\text{--}960 \text{ см}^{-1}$ (спектр к.р. стекла соответствующего состава не меняется по сравнению со спектром кристалла); г) спектры кристаллов – титаносиликатов с Ti в 6-ной координации и стекол соответствующего состава сильно различаются.

Преимущественно выраженным координационным числом Ti в стеклах следует признать 5 и, следовательно (в рамках ближнего порядка), Ti в стеклах играет в основном анионную роль, участвуя наряду с Si в смешанных стеклах.

Государственный научно-исследовательский институт стекла

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. V. Rao, Phys. Chem. Glasses, v. 4, 22 (1963).
- ² М. Л. Миронова, Кандидатская диссертация, М., 1957.
- ³ E. H. Hamilton, G. W. Cleek, J. Res. Nat. Bureau of Stand., v. 61, 89 (1958).
- ⁴ Б. Г. Варшал и др., Сборн. Стеклообразные системы и новые стекла на их основе, М., 1971, стр. 86.
- ⁵ B. V. Rao, J. Am. Ceram. Soc., v. 47, 455 (1964).
- ⁶ R. T. Sarjeunt, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., v. 52, 57 (1969).
- ⁷ Н. С. Бобович, Оптика и спектроскопия, т. 14, 647 (1963); т. 13, 459 492 (1962).
- ⁸ Я. С. Бобович, Т. П. Тулуб, Опико-механика, пром., № 9, 40 (1961).
- ⁹ Я. С. Бобович, ДАН, т. 145, 1028 (1972).
- ¹⁰ Я. С. Бобович, Г. Т. Пегровский, ЖСХ, т. 4, 765 (1963).
- ¹¹ Я. С. Бобович, Г. Т. Пегровский, Журн. прикл. спектроскоп., т. 4, 353 (1966).
- ¹² А. В. Никитин и др., ДАН, т. 157, 1355 (1964).
- ¹³ P. V. Moore, J. Loinsnath, Science, v. 156, 1361 (1967).
- ¹⁴ S. Andersson, A. D. Wadsley, Acta chem. scand., v. 15, 663 (1961).
- ¹⁵ M. Guillen, E. F. Bertaut, C. R., v. 262, Ser. B, 962 (1966).
- ¹⁶ P. J. Woodrow, Nature, v. 204, 375 (1964).
- ¹⁷ А. Н. Чернов и др., Кристаллография, т. 16, 87 (1971).