

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. А. РУСАКОВ и Г. С. ЖДАНОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА  
ОКИСЛА ТИТАНА  $Ti_3O_5$  (АНОСОВИТА)**

(Представлено академиком Э. В. Брицке 24 I 1951)

В системе титан — кислород различными авторами указывалось на существование между триморфной двуокисью титана и полуторным окислом промежуточных соединений титана с кислородом, которым приписывались различные формулы. Выяснить природу этих окислов титана, определить их химическое строение и кристаллическую структуру до последнего времени не удавалось.

Мы получили для структурного исследования кристаллы так называемого черного минерала — аносовита\*, выделенного из титанистого доменного шлака Ф. В. Сыромятниковым<sup>(1)</sup> и описанного также Карстенсом<sup>(2)</sup>. Согласно данным К. Х. Тагирова, аносовит относится к системе титан — кислород и не содержит, кроме титана, сколько-нибудь заметных количеств других металлов; плотность аносовита несколько больше 4,19.

Рентгенографически нами была установлена формула химического состава и проведено полное определение структуры кристаллов аносовита. На основании этого исследования можно считать доказанным, что аносовит является окислом титана состава  $Ti_3O_5$ . Исследованные кристаллы имели сине-черный цвет с ясно выраженным металлическим блеском. По габитусу встречались пластинчатые и игольчатые кристаллы длиною 0,2—5 мм и толщиною 0,05—0,2 мм. На основании гониометрических измерений кристаллы были отнесены к ромбической системе. Исследование лауз-симметрии показало принадлежность кристаллов к ромбической сингонии. Периоды элементарной ячейки из рентгенограмм колебания, полученных в прецизионной камере РКУ:  $a = 3,747 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,465 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,715 \text{ \AA}$ .

Сравнение элементарной ячейки аносовита с ячейками известных окислов титана показывает, что аносовит не изоморfen ни одному из них и представляет собой новый окисел титана.

На основании статистики индексов рентгеновских интерференций были определены независимые законы погасаний: интерференции  $hkl$  наблюдаются только при  $h + k = 2n$ ; интерференции  $hol$  — при  $h = 2n$  и  $k = 2n$ . Эти погасания приводят к рентгеновской группе № 29<sup>(3)</sup>, содержащей три возможные пространственные группы:  $D_{2h}^{17}$  —  $C_{mcm}^{12}$ ;  $C_{2v}^{12}$  —  $C_{2cm}^{12}$ ;  $C_{2v}^{16}$  —  $C_{mc2}^{16}$ .

В этом исследовании пришлось отступить от классического хода структурного анализа, так как не было точных данных ни о химиче-

\* Исследованные кристаллы черного минерала были получены синтетически К. Х. Тагировым и названы им аносовитом. Выражаем нашу благодарность К. Х. Тагирову за предоставление интересного объекта для структурной работы.

ском составе, ни о плотности кристаллов (обычно имевших аморфную пленку примесей). Химическая формула исследуемых кристаллов была определена из рентгеновских данных на основании того, что в указанных выше пространственных группах имеются только 4-, 8- и 16-кратные комплексы. Это приводит к ограниченным сочетаниям атомов титана и кислорода в аносовите, формулу которого можно записать в виде  $Ti_{4n}O_{4m}$ , где  $n$  и  $m$  — целые числа. Условие того, что исследуемый минерал по химическому составу лежит между  $Ti_2O_3$  и  $TiO_2$ , выражается неравенствами  $1,5 < m/n < 2$ . При  $n=1$  или  $n=2$  эти неравенства не дают целочисленных решений для  $m$ . Целочисленные решения возможны, начиная с  $n=3$ , при этом  $m=5$ .

Вычисленная плотность кристалла для этого состава  $\sigma_x = 4,29$  находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Все решения для  $n \geq 4$  отбрасываем, так как они приводят к исключительно высоким значениям плотности. Так, уже для возможного ре-

Таблица 1

Атомы	$x$	$y$	$z$
4 Ti <sub>I</sub>	0	0,195	$1/4$
8 Ti	0	0,132	0,561
4 O <sub>I</sub>	0	0,777	$1/4$
8 O <sub>II</sub>	0	0,043	0,116
8 O <sub>III</sub>	0	0,304	0,062

шения  $n=4$ ,  $m=7$  вычисленная плотность  $\sigma_x = 6,0$ , что противоречит опыту. Следовательно, рассмотрение федоровской симметрии кристаллов аносовита в сочетании с приближенным знанием плотности и химического состава однозначно приводит к химической формуле исследуемого окисла титана  $Ti_3O_5$ . На существование подобного окисла титана было указано Е. В. Сноповой и Н. И. Ротковым (4).

Определение структуры  $Ti_3O_5$  проводилось с помощью геометрического анализа, анализа  $F^2$ -рядов, анализа интенсивностей и построения функций электронной плотности. Интенсивности оценивались визуально по шкалам с марками почернений; использовались рентгенограммы, полученные на медном и молибденовом излучениях. Принципиальная расшифровка структуры облегчалась наличием плоской ячейки. Длина периода  $a = 3,75 \text{ \AA}$  совпадает с длиной соответствующих периодов в решетке анатаза и равна высоте октаэдра  $TiO_6$ .

В  $Ti_3O_5$  октаэдры  $TiO_6$  соединяются вершинами в цепочки, параллельные оси  $z$ . Атомы кислорода и титана располагаются в двух параллельных плоскостях, проходящих на высоте  $x=0$  и  $x=1/2$ . С помощью геометрического анализа найдено приближенное расположение всех 20 атомов кислорода, занимающих в пространственной группе  $D_{2h}^{17}$  комплексы  $8f + 8f + 4c$ . 12 атомов титана занимают комплексы  $8f + 4c$ . Параметры атомов титана и кислорода в двух комплексах  $4c$  имеют близкие значения.

Найденная модель структуры согласуется с векторными моделями, с помощью которых были уточнены параметры атомов. Расчет интен-

Таблица 2

Атомы	Число соседних атомов	Число и род соседних атомов	Расстояние в $\text{\AA}$	Средн. расстояние в $\text{\AA}$
Ti	6 O	2 I, 2 II, 2 III,	2,02; 1,94; 2,10	2,02
Ti <sub>II</sub>	6 O	1 I, 1 III, 2 III, 1 I, 1 III	1,99; 2,04; 1,97; 1,91; 1,72	1,94
O <sub>I</sub>	12 O	4 III, 4 II, 2 II, 2 III	2,63; 3,18; 2,85; 3,21	
O <sub>II</sub>	10 O	2 III, 1 II, 2 III, 1 III, 2 I, 1 II, 1 I	2,98; 2,41; 2,94; 2,53; 3,18; 2,60; 2,85	
O <sub>III</sub>	11 O	2 I, 1 II, 2 III, 2 II, 2 III, 1 III, 1 I	2,63; 2,53; 2,45; 2,94; 2,98; 3,66; 3,21	

сивностей показал хорошее согласие с опытом и позволил определить знаки структурных амплитуд. Суммированием  $F$ -ряда была получена проекция электронной плотности на плоскость (100), на которой выявились положения всех атомов. В табл. 1 приведены значения параметров, найденных из рядов электронной плотности; в табл. 2 — междуатомные расстояния.

На рис. 1 показана проекция структуры  $Ti_3O_5$  на (100). Редкой штриховкой обозначены октаэдры  $TiO_6$  на высоте  $x = 0$ , частой штриховкой — октаэдры  $TiO_6$  на высоте  $x = \frac{1}{2}$ .

Формула  $Ti_3O_5$  для поливалентного титана может быть написана двояким образом: а)  $TiO_2 \cdot Ti_2O_3$ ; б)  $TiO \cdot 2TiO_2$ .

Расстояния  $Ti_{II} — O$  (1,94 Å) близки к средним межатомным расстояниям в различных модификациях  $TiO_2$  (анатаз 1,91 Å, рутил 1,95 Å, брукит 1,95 Å), что указывает на размещение ионов  $Ti^{4+}$  в положении 8f. Расстояния  $Ti_I — O$  (2,02 Å) больше соответствующих расстояний как  $Ti^{4+} — O$ , так и  $Ti^{3+} — O$  (из суммы атомных радиусов 1,98 Å), но меньше расстояния  $Ti^{2+} — O$  (2,08 Å). Это указывает, повидимому, на преимущественное занятие ионами  $Ti^{2+}$  положения 4c и на растворимость ионов титана высшей зарядности в положении 4c.

Этот вывод согласуется с данными химических анализов, показывающими избыток ионов  $Ti^{4+}$  в сравнении с идеальным составом. В связи с образованием твердых растворов формулу рассматриваемого окисла следует писать в виде  $Ti_xO_{1,67}$ , где  $x < 1$ . Измерение периодов окислов, полученных в присутствии  $MgO$ , показывает увеличение периодов и подтверждает образование твердых растворов.

Структура аносовита близка к структуре псевдобрукита ( $Fe_2TiO_5$ )<sup>(5)</sup>. Если не учитывать валентности катионов, то можно было бы говорить о полном изоморфизме этих минералов. Для псевдобрукита следует однозначно принять первую из написанных выше формул:  $Fe_2TiO_5 = Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ .

Исследование по методу Лауэ большого числа кристаллов показало, что неискаженной решеткой обладают кристаллы аносовита только определенного состава. Кристаллы с повышенным содержанием титана дают сильный астеризм, что свидетельствует о начале распада аносовита и о выделении фазы иного состава. Этим можно объяснить неоднозначность метода химического анализа. Без использования рентгеновского контроля, повидимому, трудно получить образцы, однородные по фазовому составу.

Сравнение дебайеграммы, полученной для истолченных кристаллов  $Ti_3O_5$ , со схематическими диаграммами, приведенными Эрлихом<sup>(6)</sup>, не показывает заметного сходства с диаграммой, полученной им для так называемой  $\beta$ -фазы. Эрлих не привел рентгеновских данных для  $TiO_{1,67}$ , а для близких составов получил, повидимому, смеси

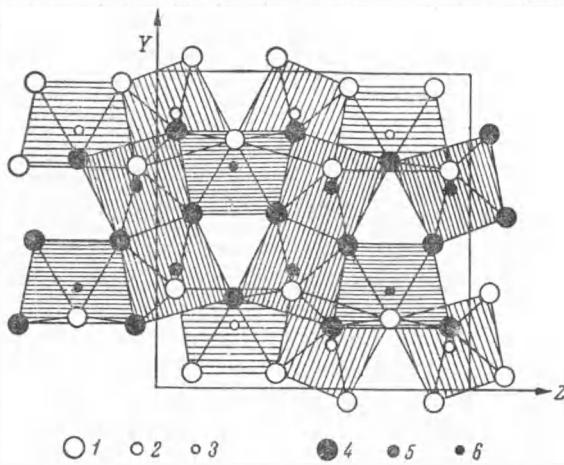


Рис. 1. Проекция структуры  $Ti_3O_5$  на (100). 1 — кислород при  $x = 0$ ; 2 —  $Ti_{II}$  при  $x = 0$ ; 3 —  $Ti_I$  при  $x = 0$ ; 4 — кислород при  $x = \frac{1}{2}$ ; 5 —  $Ti_{II}$  при  $x = \frac{1}{2}$ ; 6 —  $Ti_I$  при  $x = \frac{1}{2}$

нескольких фаз. Сравнение же дебайеграммы аносовита с дебайеграммами  $Ti_2MgO_5$  и  $Al_2TiO_5$  (<sup>7</sup>) показывает близкое их совпадение. Это дает возможность установить существование группы окислов типа  $A_2BO_5$ , имеющих устойчивые решетки, изоморфные  $Ti_3O_5$ .

Московский механический институт

Поступило  
3 I 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ф. В. Сыромятников, Тр. ВИМС, Титаномагнетиты, в. 68 (1935).  
<sup>2</sup> C. W. Carstens, Zs. Krist., **67**, 260 (1928). <sup>3</sup> Г. С. Жданов и В. А. Поспелов, ЖЭТФ, **15**, 749 (1945). <sup>4</sup> Е. В. Снопова и Н. И. Ротков, Сов. мет., **12**, 11—20 (1936). <sup>5</sup> L. Pauling, Zs. Krist., **73**, 97 (1930). <sup>6</sup> P. Ehrlich, Zs. Elektrochem., **45**, 97 (1939). <sup>7</sup> H. Sigurdson and S. Cole, Metals Trans., **185**, 905 (1949).