

А. В. НИКИТИН, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БАТИСИТА  
 $\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{14} = \text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$

Батисит — новый Na-, Ba-, Ti-силикат, обнаруженный С. М. Кравченко и Е. В. Власовой<sup>(1)</sup> в щелочной провинции Центрального Алдана в 1957 г. Теми же авторами в соответствии с данными химического анализа А. В. Быковой предложена формула батисита:  $\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}$ .

В нашем распоряжении были любезно предоставленные нам Ю. А. Пятенко образцы батисита из сборов С. М. Кравченко и Е. В. Власовой в виде неограниченных обломков размерами до 0,5 мм.

Предварительное рентгеновское исследование установило принадлежность батисита к ромбической системе (лауэ-класс *mmm*) с центрированной по объему решеткой и с периодами:  $a = 10,40 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,85 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,10 \text{ \AA}$ . Вдоль короткой оси *c* отчетливо выступил псевдопериод  $c' = 1/2 c$ . Приведенные данные хорошо согласуются с ранее опубликованными<sup>(2)</sup>.

Кроме интегральных погасаний (все *hkl* с нечетной суммой индексов), вызванных объемноцентрированной решеткой, в зоне (*h0l*) систематически отсутствуют рефлексы с двумя нечетными индексами, что свидетельствует о характерном для *I*-решетки чередовании перпендикулярно к оси *y* плоскости скольжения *a* с плоскостью *c*. Наличие четко выраженного пьезоэффекта<sup>(3)</sup> позволило однозначно фиксировать федоровскую группу:  $C_{2v}^{22} = Im\bar{a}2 = Im(n)a(c)2$ . В соответствии с удельным весом  $3,432 \text{ г/см}^3$ <sup>(2)</sup> в элементарной ячейке батисита 4 формульных единицы указанного состава.

При расшифровке структуры использовались в основном (кроме лауэ-грамм, рентгенограмм качания и вращения) вейсенберговские развертки 0—6 слоевых вдоль оси *a* и нулевых слоевых вдоль *b* и *c*; большинство из них получено на Mo-излучении и часть на Cu-излучении (для фиксации рефлексов с малыми  $\theta$ ). За счет невысокого температурного фактора ( $B = 0,35$ ) удалось зафиксировать рефлексы вплоть до значений  $\sin \theta/\lambda = 1,3 \text{ \AA}^{-1}$ .

Наличие в ячейке 4 атомов бария при кратности общего положения, равной 8, обещало успешное применение метода тяжелого атома. Действительно, уже из патерсоновских проекций *yz* и *xu* были установлены координаты атомов Ba. Дальнейшая расшифровка структуры осуществлялась циклами последовательных приближений с чередующимися построениями проекций электронной плотности и расчетами структурных амплитуд по координатам максимумов, фиксированных на предыдущей ступени. В последовательных этапах были установлены положения сначала Ti и Si, а затем и атомов O и Na. Каждый шаг расшифровки контролировался фактором расходимости *R*, который монотонно снижался с 35—40% до значений, меньших 20%. На заключительной стадии для уточнения положения атомов был использован метод дифференциального синтеза. Полученные координаты всех атомов приведены в табл. 1. При 15 базисных атомах структура определяется 36 параметрами. Значения фактора *R*, полученные на заключительной стадии, были: для зоны *h0l*  $R = 16,5\%$  по 283 ненулевым рефлексам и для зоны *hk0*  $R = 18,3\%$  по 134 ненулевым рефлексам. Максимальные  $\sin \theta/\lambda$  в обеих зонах  $1,3 \text{ \AA}^{-1}$ .

Таблица 1

Координаты атомов (в долях осей ячейки)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ba	0,000	0,002	0,000	O <sub>IV</sub>	0,128	0,103	0,293
Ti <sub>I</sub>	0,000	0,220	0,2831	O <sub>V</sub>	0,367	0,190	0,312
Ti <sub>II</sub>	0,000	0,220	0,784	O <sub>VI</sub>	0,292	0,092	0,032
Si <sub>I</sub>	0,278	0,105	0,195	O <sub>VII</sub>	0,000	0,200	0,523
Si <sub>II</sub>	0,278	0,104	0,798	O <sub>VIII</sub>	0,000	0,215	0,033
O <sub>I</sub>	0,367	0,182	0,727	Na <sub>I</sub>	0,250	0,250	0,484
O <sub>II</sub>	0,128	0,115	0,740	Na <sub>II</sub>	0,500	0,072	0,528
O <sub>III</sub>	0,334	0,001	0,793				

Как отмечалось в (4), TiO<sub>6</sub>-октаэдры имеют общие ребра (соединяются в колонки) лишь в тех соединениях (минералах), где содержание TiO<sub>2</sub> относительно велико (три модификации TiO<sub>2</sub> (5), рамзаит (6), баотит (4)). При меньших концентрациях TiO<sub>6</sub>-октаэдры связываются друг с другом через одиночные общие вершины в цепочки [TiO<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> (нарсарсукиит (7), сфен (5)).

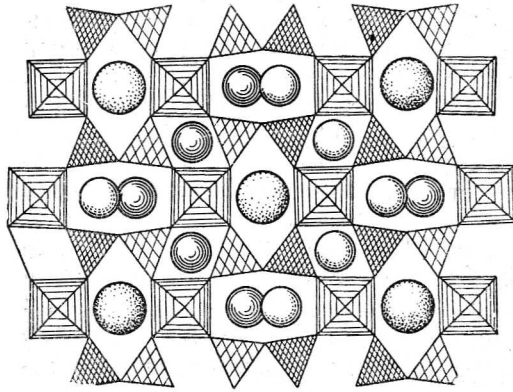


Рис. 1. Проекция структуры батисита на плоскость *xy*. Кремнекислородные цепочки и цепочки из Ti-октаэдров перпендикулярны плоскости чертежа и видны лишь соответственные треугольные и квадратные торцы. Атомы Ba (большие кружки) и Na (менее крупные) заселяют полости каркаса из октаэдров и тетраэдров

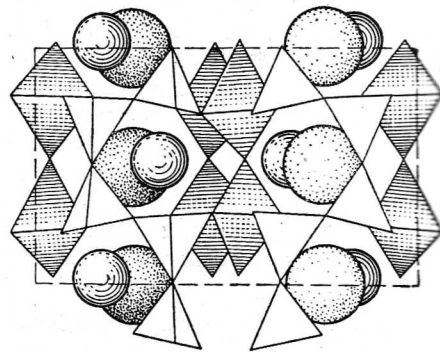


Рис. 2. Проекция структуры батисита на плоскость *yz*. Видны кремнекислородные цепочки [Si<sub>2+2</sub>O<sub>12</sub>]<sub>∞</sub> и цепочки из Ti-октаэдров — [TiO<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>

Эта закономерность выступает и в батисите. Отношение атомных количеств Ti и доминирующего Si составляет 1 : 2 и TiO<sub>6</sub>-октаэдры сцепляются лишь вершинами в бесконечные цепочки, параллельные *z*. Между цепочками [TiO<sub>5</sub>]<sub>∞</sub> располагаются кремнекислородные цепочки с метасиликатной (Si : O = 1 : 3) формулой [Si<sub>2+2</sub>O<sub>12</sub>]<sub>∞</sub>, кратко отмечающей, что на период цепочки приходится 4 тетраэдра, разбивающихся на две пары. В батисите, в отличие от других силикатов, эти цепочки [Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sub>∞</sub> индивидуальны, т. е. не входят как составная часть в более сложные кремнекислородные радикалы с тем же периодом ~8Å (как например, в нарсарсукиите (7), санборните (8) и др.) и потому представляют новинку в кристаллохимии силикатов. Создающийся из цепочек двух сортов каркас характеризуется тремя типами вместительных полостей (рис. 3), которые заселяются объемистыми катионами Ba и менее крупными — Na (рис. 1, 2). На период *c* приходится по 2 полости каждого типа. Полости I типа заселены через одну катионами Na; расположенные ступеньками полости II типа также заселены катионами Na, но уже в обоих этажах, т. е. можно говорить о цепочке из полиэдров II типа, поочередно отходящих в противоположные стороны от оси цепочки. Во всех

полостях III типа (в обоих этажах) находятся атомы Ва, которые располагаются почти точно на центральной линии винтовой оси  $2_1$  и потому повторяются через  $\frac{1}{2}c$ , что в двухэтажной структуре и создает отчетливо выраженный псевдопериод вдоль  $c$ . В батисите при отношении  $O : Si = 3\frac{1}{2}$ , т. е. меньшем ортосиликатного, все же  $\frac{1}{7}$  атомов О не участвует в кремнекислородном радикале, подобно тому, что так характерно проявляется в рамзаите. Как и в последнем, так и в батисите кремнекислородный радикал метасиликатного типа с  $O : Si = 3$ . Не входящие в батиситовый кремнекислородный радикал 2 атома О (из числа 14 в формуле) это те 5-е О, которые соединяют Ti-октаэды в цепочке  $[TiO_5]_\infty$ .

Межатомные расстояния, подлежащие дальнейшему уточнению, уже соответствуют обычно встречающимся:

в Si-тетраэдрах  $Si - O = 1,58-1,71 \text{ \AA}$ ;  $O - O = 2,45-2,85 \text{ \AA}$ ;  
 в Ti-октаэдрах  $Ti - O = 1,94-2,07 \text{ \AA}$ ;  $O - O = 2,73-3,04 \text{ \AA}$ ;  
 в Na-полиэдрах  $Na - O = 2,40-2,91 \text{ \AA}$ ;  $O - O = 2,58-3,41 \text{ \AA}$ ;  
 в Ва-полиэдрах  $Ba - O = 2,68-3,04 \text{ \AA}$ ;  $O - O = 2,58-3,45 \text{ \AA}$

Угол  $Si - O - Si$  составляет  $165^\circ$ . Сумма валентных усилий на кислородных атомах разного сорта колеблется в пределах  $1,73-2,32$ . Элементы структуры батисита (цепочки  $[TiO_5]_\infty$ ,  $[Si_4O_{12}]_\infty$ , линейки из атомов Ва) вытянуты вдоль оси  $z$ , что определяет положительный знак его оптики.

Поступило  
29 VI 1962

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. М. Кравченко, Е. В. Власова, ДАН, 128, № 5 (1959).  
<sup>2</sup> С. М. Кравченко, Е. В. Власова, Н. Г. Пиневич, ДАН, 133, № 3 (1960).  
<sup>3</sup> В. А. Копчик, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, № 2 (1956).  
<sup>4</sup> Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, М., 1961.  
<sup>5</sup> Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов, М., 1947.  
<sup>6</sup> Н. В. Белов, Л. М. Беляев, ДАН, 69, 805 (1949).  
<sup>7</sup> Ю. А. Пятенко, З. В. Пудовкина, Кристаллография, 5, № 4 (1960).  
<sup>8</sup> R. M. Douglass, Am. Mineral., 43, 517 (1958).

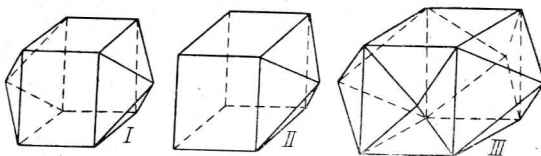


Рис. 3. Катионные полиэдры: I тип — изолированный — 10-вершинник вокруг Na; II тип — 9-вершинник вокруг Na; соединяясь общими ребрами эти полиэдры образуют цепочку, параллельную оси  $c$ ; III тип — 12-вершинник вокруг более крупного Ва — параллелепипеда с дополнительными вершинами над четырьмя боковыми гранями. Две другие (горизонтальные) грани — общие для соседних Ва-полиэдров