

В. И. ПОНОМАРЕВ, Д. М. ХЕЙКЕР, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЧЕТЫРЕХКАЛЬЦИЕВОГО
ТРИГИДРОТРИАЛЮМИНАТА $C_4A_3H_3$

Четырехкальциевый тригидротриалюминат $C_4A_3H_3 = 4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, образующийся в результате гидротермального синтеза в системе $CaO - Al_2O_3 - H_2O$, а также при твердении глиноземистых цементов при повышенных температурах, признается наиболее высокотемпературным устойчивым гидроалюминатом кальция. С момента открытия в 1943 г. (1) он изучался различными авторами, главным образом на порошках, ибо получение достаточно крупных и совершенных монокристаллов представляет нелегкую задачу.

Нашими объектами были прозрачные монокристаллы «ромбовидной» формы, результат гидротермального синтеза при 450° и $P = 1000 - 1500$ атм (2). Предварительный этап рентгеноструктурного анализа ограненных кристаллов выполнен на дифрактометре ДРОН-1 в соответствии с методикой (3). У ромбических кристаллов $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ячейка бокоцентрированная, $a = 12,426 \pm 0,002$ Å, $b = 12,809 \pm 0,002$ Å, $c = 8,864 \pm 0,0001$ Å. Систематические погасания соответствуют двум федоровским группам: $C_{2v}^{17} = Ab2a$, $D_{2h}^{18} = Abma$, $Z = 4$. Эти данные согласуются с приводившимися ранее (4).

Таблица 1

$Ca_2(AlO_2)_3(OH) \cdot H_2O$. Координаты базисных атомов и параметры изотропных тепловых колебаний

Атомы	x/a	y/b	z/c	B (Å ²)
Ca ₁	0	0,1422	0	0,18
Ca ₂	0,3492	0	0,2107	0,12
Al ₁	0,1296	0,1229	0,3630	0,12
Al ₂	0,250	0,250	0,1106	0,14
O ₁	0,3663	0,2186	0,0026	0,54
O ₂	0,2222	0,1393	0,2195	0,64
O ₃ (ОН)	-0,0025	0,1310	0,2769	0,85
O ₄	0,1467	0	0,4463	0,66
O ₅ (H ₂ O)	0,3913	0	0,4640	0,80

Точность локализации атомов:

Ca — 0,002Å, Al — 0,003Å, O — 0,004Å.

Точность в параметрах изотропных тепловых колебаний:

Ca и Al — 0,07Å², O — 0,12—0,17Å².

Трехмерный набор модулей структурных амплитуд получен в эквивалентном автоматическом дифрактометре, управляемом вычислительной машиной (5). Условия эксперимента: сферический образец $d = 0,302 \pm \pm 0,005$ мм, несферичность 3,2%, мозаичность $0,4^\circ$, излучение CuK_α с β -фильтром (Ni), трубка БСВ-11, напряжение 34 кв, ток 15 ма. Использовался спектральный интервал $\Delta\lambda/\lambda = 0,0078$, счетчик сцинтилляционный, интенсивности исправлены в дифрактометре на факторы LP и поглощение для $\mu R = 2,64$. Отражения измерялись только за один проход кристаллом расчетного интервала $\Delta\omega$ при скорости $6^\circ/\text{мин}$, использовался комбинированный $\omega - \omega/2\omega$ метод (6). Средняя скорость съемки при этих условиях 54 отражения в час. После усреднения эквивалентных отражений мы

имели $598|F| \neq 0$ на 10 слоевых ($hk0 - hk9$). Средняя ошибка по эквивалентным отражениям составила 2,3%, ошибка в измеренных $|F|$ 1,1%.

Данные гониометрического изучения кристаллов, отсутствие пьезоэффекта и статистическая проверка на центр инверсии делали более вероятной голоэдрическую группу симметрии.

При расшифровке структуры $C_4A_3H_3$ существенную помощь, наряду с анализом функции Патерсона, оказали представления о топотактическом механизме превращения ромбического $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ в кубический $4CaO \cdot 3Al_2O_3$, структура которого решена ранее (7). Предположение о близости структур $C_4A_3H_3$ и C_4A_3 высказано в работе (8) на основании анализа порошкограмм, полученных при различной степени дегидратации $C_4A_3H_3$. Координаты базисных атомов (табл. 1) найдены из плоских и трехмерных синтезов электронной плотности. Фактор расходимости, достигнутый в процессе уточнения методом наименьших квадратов, составил 0,084.

В кристаллической структуре $C_4A_3H_3$ четко реализуется принцип расположения атомов по законам плотнейшей упаковки; атомы O совместно

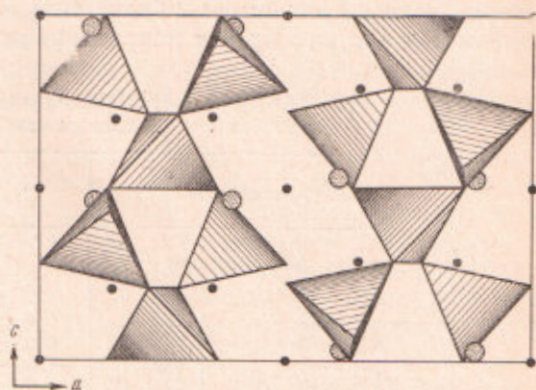


Рис. 1. $C_4A_3H_3$. Проекция структуры вдоль [010]. Al-тетраэдры вдоль a соединены в дискретные пакеты толщиной в три тетраэдра. Черные кружки — атомы Ca, крупные шары — частицы H_2O

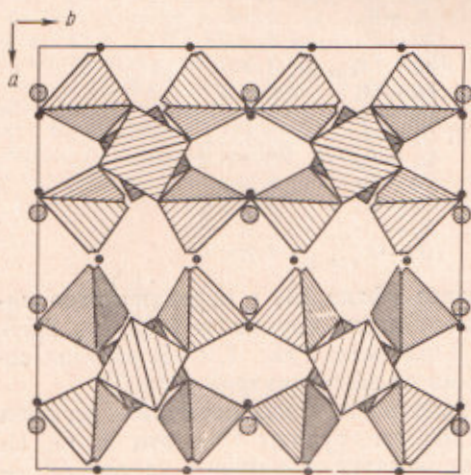


Рис. 2

Рис. 2. $C_4A_3H_3$. Проекция структуры вдоль [001]. Содалитовый мотив структуры. Две половины содалитового фонаря, связанные горизонтальной вдоль b осью 2-го порядка. Срез вершины тетраэдров показывает места сцепления с выше- и нижерасположенными тетраэдрами, ломанный срез означает отсутствие сочленения тетраэдров

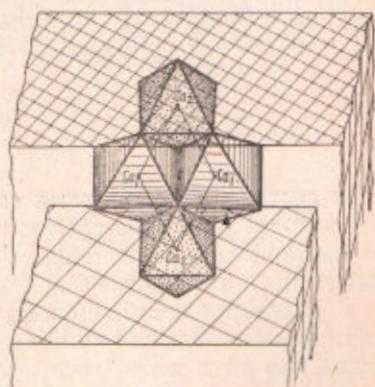


Рис. 3

Рис. 3. $C_4A_3H_3$. Соединительная деталь смежных пакетов алюмоокислородных тетраэдров. Острые вершины изолированного ромба из Ca-октаэдров находятся в разных пакетах, тупые — между пакетами

образуют кубическую плотнейшую упаковку (индекс слоя в ромбической ячейке (201) с атомами Al в $3/16$ тетраэдрических пустот и атомами Ca в $1/4$ октаэдрических ($A_2B_3X_8$). Крупные катионы Ca и сильные водородные связи несколько искажают идеальную упаковку.

Другим мотивным принципом можно считать характерное для алюмосиликатов и наиболее выраженное в кальциевых алюминатах стремление атомов Al к образованию каркасов из алюмоокислородных тетраэдров.

Сильные водородные связи препятствуют полной — до конца — полимеризации тетраэдров, и структура состоит из блоков-пакетов — на период повторяемости *a* приходится 2 блока толщиной в 3 тетраэдра вдоль оси *a* и бесконечных в двух других направлениях (рис. 1). Каждый из двух па-

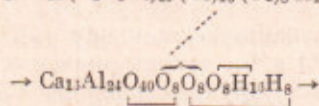
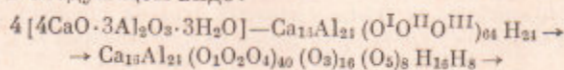
Т а б л и ц а 2

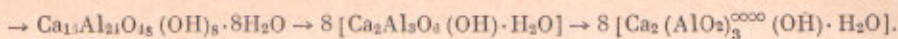
Ca₂(AlO₂)₃(OH) H₂O. Межатомные расстояния
(в ангстремах)

Al-тетраэдры		Ca-октаэдры	
Al ₁ -тетраэдр		Ca ₁ -октаэдр	
Al ₁ — O ₁	1,743	Ca ₁ — O ₁	2,440 (2)
Al ₁ — O ₂	1,725	Ca ₁ — O ₃	2,459 (2)
Al ₁ — O ₃	1,812	Ca ₁ — O ₅	2,292 (2)
Al ₁ — O ₄	1,752	(Ca ₁ — O) _{средн}	2,394
(Al ₁ — O) _{средн}	1,758	O ₁ — O ₁	2,993
O ₁ — O ₂	2,919	O ₁ — O ₃	2,793 (2)
O ₁ — O ₃	2,793	O ₁ — O ₅	2,852 (2)
O ₃ — O ₄	2,848	O ₁ — O ₅	3,634 (2)
O ₂ — O ₃	2,835	O ₃ — O ₅	3,021 (2)
O ₂ — O ₄	2,845	O ₃ — O ₅	3,526 (2)
O ₃ — O ₄	2,916	O ₅ — O ₅	2,783
(O — O) _{средн}	1,858	(O — O) _{средн}	3,117
Al ₂ -тетраэдр		Ca ₂ -октаэдр	
Al ₂ — O ₁	1,776 (2)	Ca ₂ — O ₂	2,384 (2)
Al ₂ — O ₂	1,751 (2)	Ca ₂ — O ₃	2,497 (2)
(Al ₂ — O) _{средн}	1,763	Ca ₂ — O ₄	2,344
O ₁ — O ₁	2,993	Ca ₂ — O ₅	2,305
O ₁ — O ₂	2,817 (2)	(Ca — O) _{средн}	2,402
O ₁ — O ₂	2,864 (2)	O ₂ — O ₂	2,922
O ₂ — O ₂	2,817	O ₂ — O ₃	3,428 (2)
(O — O) _{средн}	2,862	O ₂ — O ₄	3,423 (2)
		O ₂ — O ₅	3,206 (2)
		O ₃ — O ₃	3,086
		O ₃ — O ₄	3,471 (2)
		O ₄ — O ₅	3,021 (2)
		(O — O) _{средн}	3,250

кетов составлен половинами содалитового «фонаря», в чередующихся пакетах эти половины смещены одна относительно другой по (100) на 2,5 Å и взаимно связаны лежащей в (100) 2-ной осью (рис. 1, 2). В пакетах сохраняются и шестерные и четверные окна из Al-тетраэдров (рис. 2).

В структуре атомы O занимают 5 неэквивалентных позиций и по роли в алюмоокислородном каркасе делятся на три группы: O^I — это O₁, O₂, O₄ общие для двух тетраэдров и потому полностью входящие в каркас, O^{II} — O₃ принадлежит одному тетраэдру, входит в каркас лишь «наполовину», O^{III} — O₅ не участвует в образовании каркаса. Различие между атомами O выделенных трех групп определяет характер и место вхождения воды. В соответствии с установленной структурой, кратностью позиций и известной химической формулой кристаллохимическая формула соединения представляется в следующем виде:





Атомы Са располагаются у крупных шестерных окон (Ca_2) и в промежутках между пакетами из алюминиевых тетраэдров (Ca_1). 4 Са-октаэдра, соединяясь двумя атомами O_5 в изолированные ромбы, параллельные только одной из четырех серий плоскостей кубической плотнейшей упаковки (201), выполняют роль связи (рис. 3).

Межатомные расстояния и параметры изотропных тепловых колебаний в структуре (табл. 2) подчиняются кристаллохимическим принципам: укороченные расстояния между атомами О, которые связаны сильной водородной связью 2,783 Å ($\text{O}_2 - \text{O}_2$), удлиненные $\text{Al} - \text{O}_2$ (1,812 Å) в тетраэдре с группой ОН, наибольшие тепловые колебания у O_3 и O_6 . Короткие связи Са со свободной $\text{H}_2\text{O} - 2,292$ и $2,305$ Å, по-видимому, ответственны за достаточно высокую прочность и температурную устойчивость $\text{Ca}_2(\text{AlO}_2)_3(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (эйдозэффект при 540°). Плоскость спайности (100), как обычно в пластинчатых структурах, проходит между двумя пакетами из Al-тетраэдров, которые связаны водородными связями и спаренными кальциевыми октаэдрами (Ca_1).

Особенности структуры $\text{Ca}_2(\text{AlO}_2)_3(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ объясняют механизм дегидратации этого соединения, который будет изложен авторами в отдельном сообщении.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Johnson, T. Thorvaldson, *Canad. J. Res.*, **21**, 236 (1943). ² В. И. Пономарев, Б. Н. Литвин, Н. В. Белов, *Неорг. материалы*, **6**, 9 (1970). ³ В. И. Пономарев, Д. М. Хейкер, *Сборн. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, СКБ рентгеновской аппаратуры*, **7**, Л., 1970, стр. 151. ⁴ A. Percival, H. F. Taylor, *Acta Crystallogr.*, **14**, 3, 324 (1961). ⁵ М. Е. Андрианова, И. А. Кудряшов, Д. М. Хейкер, Тезисы доклада на семинаре Новые разработки в области рентгеноструктурного анализа, М., 1969. ⁶ Ю. В. Некрасов, В. И. Пономарев, Д. М. Хейкер, *Сборн. Аппаратура и методы рентгеновского анализа*, **5**, Л., 1969, стр. 24. ⁷ В. И. Пономарев, Д. М. Хейкер, Н. В. Белов, *Кристаллография*, **15**, 5 (1970). ⁸ Д. М. Хейкер, И. М. Фланцбаум, *Рентгенография минерального сырья*, сбор. **3**, М., 1963, стр. 73.