

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Т. Н. НАДЕЖИНА, Е. А. ПОБЕДИМСКАЯ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ЦЕМЕНТНОГО СТРОНЦИЕВОГО ГИДРОАЛЮМОАЛЮМИНАТА
 $2\text{SrO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Sr}_2\text{Al}_4\text{O}_{12}[\text{Al}_8\text{O}_{18}(\text{OH})_4]$

Объект рентгеновского исследования — прозрачные, бесцветные короткопризматического габитуса монокристаллы $2\text{SrO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Sr}_2\text{A}_3\text{H}^*$) — получены гидротермальным методом при $T=600^\circ\text{C}$, $P \approx 1400$ кбар, концентрация NaOH 1,25—2,50 мол.%, мол. отношение $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,98$ (¹).

Параметры примитивной ромбической ячейки, уточненные на автодифрактометре $P1$ («Синтекс»): $a=24,785 \pm 0,007$; $b=4,886 \pm 0,003$; $c=8,487 \pm 0,002$ Å. В ячейке при $\rho_s=3,46 \pm 0,01$ г/см³ содержится $Z=4$ единицы $\text{Sr}_2\text{A}_3\text{H}$, $\rho_x=3,44$ г/см³.

Экспериментальный материал для структурной расшивки — трехмерный набор интенсивностей — получен на том же автодифрактометре, MoK_α -излучение; $0 \leq h \leq 8$,

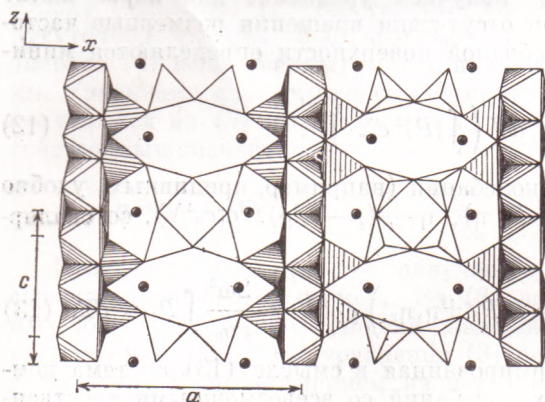


Рис. 1. $\text{Sr}_2\text{A}_3\text{H}$. Проекция структуры (010)

$$0 \leq k \leq 14, 0 \leq l \leq 40; \max \frac{\sin \theta}{\lambda} =$$

$=0,9$; 2θ : θ -метод с переменной скоростью сканирования 4—24 град/мин. Пересчет интенсивностей в модули структурных амплитуд по программе А. Б. Товбиса.

Закономерные погасания соответствуют двум федоровским группам (ф.г.) $Pma2$ и $Pmat$. Статистический тест на центр инверсии (программа «Рентген 70» (²)) не был четким. Отсутствие на трехмерной функции Патерсона $P(uvw)$ систем векторов свя-

зок и векторов взаимодействия, проявляющих третью плоскость симметрии и центр инверсии, заставило предпочесть ф.г. $Pma2$. Положения $\text{Sr}_{1,2}$, а также Al_{5-7} установлены после выделения нескольких систем ромбов на $P(uvw)$ (³). Остальные атомы Al и O локализованы из серии синтезов электронной плотности. Параметры скомпанованной структуры уточнены по методу наименьших квадратов до $R_{\text{hkl}}=13,7\%$. Все вычислительные работы по программе «Кристалл» (⁴).

Наиболее интересной деталью Sr -алюмината $\text{Sr}_2\text{A}_3\text{H}$, которая обогащает инвентарь бесконечных в одном измерении радикалов, можно считать ленту из Al -тетраэдров (рис. 1) с формулой $[\text{Al}_8\text{O}_{22}]_\infty$, т. е. как бы с удвоенной амфиболовой (или власовитовой (⁵)) $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$. В ней нанизанные на общую ось дискретные восьмерные (ксонолитовые (⁶)) кольца примыкают друг к другу своими длинными сторонами. За счет дискретности восьмерных колец ** (нет общих тетраэдров) между ними образуются четверные и вся лента представляется вырезкой из апофиллитовой

* Используем номенклатуру цементных фаз $\text{Sr}-\text{SrO}$, $\text{A}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}-\text{H}_2\text{O}$.

** Их ширина становится периодом $c=8,5$ Å в решетке $\text{Sr}_2\text{A}_3\text{H}$.

сетки. Как и в силикате с более крупным аналогом стронция, в санборните BaSi_2O_5 ⁽⁷⁾ и в его фторобериллатной «модели» RbBe_2F_5 ⁽⁸⁾, ленты двусторонние, с носиками тетраэдров то в одну, то в другую сторону и опираются этими носиками в прокладывающие ленты $[\text{Al}_3\text{O}_{22}]_\infty$ тяжелые двурядные полосы из крупных Sr-полиэдров.

В «головных» ленточных структурах $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$, т. е. в амфиболах, ленты полярны и лишь между тупыми сторонами располагаются крупные щелочноземельные, а иногда и редкоземельные катионы, острыми же своими сторонами ленты в качестве панцирей облекают плотные «сердечники» из Mg-октаэдров (в биотитах) или Al-октаэдров (в мусковитах). В отличие от упомянутых Ba-санборнита и его аналога эти сердечники налицо и в Sr-алюминате и именно мусковитового типа из Al-октаэдров с тем же соотношением в слое заселенных и пустых октаэдров (2 : 1).

Если в сердечнике мусковита это отношение определяется чередованием в каждом ряду двух заселенных и одного пустого, то в слое-стенке из Al-октаэдров в Sr-алюминате один ряд представлен сплошь заселенными октаэдрами, в другом — заселен только один из трех (рис. 2).

Наиболее существенная особенность Al^{VI} -слоев в том, что здесь это не подложка для сеток из тетраэдров, а перпендикулярные последним стенки, которые разбивают структуру на отсеки, каждый с собственной пачкой Al-лент и Sr-полиэдров. Подобное разбиение на отсеки, по-видимому, характерно для цементных соединений и, в частности, для недавно описанной Y-фазы $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}^*$ ⁽⁹⁾.

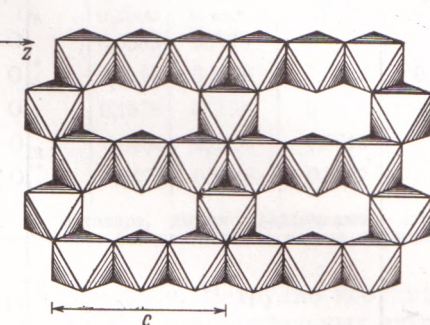


Рис. 2. $\text{Sr}_2\text{A}_3\text{H}$. Стенка из Al-октаэдров

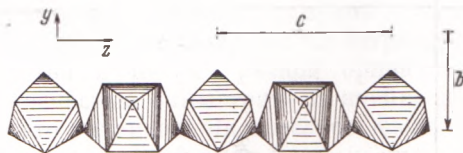


Рис. 3. $\text{Sr}_2\text{A}_3\text{H}$. Цепочки-колонки из Sr-полиэдров

Можно отметить черты сходства и с другими «цементными алюминатами» ** $\text{CA}_2 = \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁰⁾ и $\text{SrA}_2 = \text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽¹¹⁾. Ленты часто описывались как вдвоенные плоскостью m батиситовые ⁽¹²⁾ цепочки $2[\text{Si}_{2+2}\text{O}_{12}]_\infty = [2\text{Si}_4\text{O}_{12}-\text{O}_2]_\infty = [\text{Si}_8\text{O}_{22}]_\infty$. Батиситовые же цепочки представляются сугубо «цементными», как составленные из одних диортогрупп, которые в согласии с принципами 2-й главы кристаллохимии силикатов ⁽¹³⁾ наиболее просто кооперируют с крупными «цементными» катионами Ba, Sr, Ca. Структуры CA_2 и SrA_2 с каркасом из Al-тетраэдров целиком разбиваются на батиситовые цепочки $[\text{Al}_4\text{O}_{12}]_\infty$, которые спариваются в ленты с ксенолитовыми кольцами, но у последних две половины связаны не зеркальной плоскостью, как в $\text{Sr}_2\text{A}_3\text{H}$, а плоскостью с вертикальным скольжением, т. е. половины восьмерных колец оказываются на разных уровнях с возможностью сцепления на одном O не только двух, но иногда и трех Al-тетраэдров, что и приводит к небольшому дефициту O в каркасе из тетраэдров $[\text{Al}_4\text{O}_{8-1}]_\infty$.

В структуре $\text{Sr}_2\text{A}_3\text{H}$ два сорта Sr-полиэдров (рис. 3): SrI — в семивершиннике (тригональная призма с полукктаэдром), SrII — в октаэдре со

* В этой фазе и в аналогичных вертикальные слои названы трельяжными стенками.

** Сходство параметров: CA_2 : $a=12,87$; $b=8,88$; $c=5,44 \text{ \AA}$, $\beta=106^\circ 45'$, SrA_2 : $a=13,04$; $b=9,01$; $c=5,55 \text{ \AA}$, $\beta=106^\circ 71'$.

Sr₄Al₄O₂ [Al₅O₁₈(OH)₄] · Межатомные расстояния, Å

		Sr ₁ — O ₁₀ ^{**}		2,54		Sr ₂ — O ₉ [*]	
		O ₆		2,55		O ₁₂ [*]	
		O ₃		2,68		O ₈	
		O ₅		2,69		O ₁	
		O ₄		2,70		O ₅	
		O ₁₃ ^{**}		2,77		O ₁₁	
		O ₁₂ ^{**}		2,77		2,90	
O — O		2,66—2,85		O — O		2,51—4,23	
Al ^{IV} — O				Al ^{VI} — O			
Al ₁ — O ₃	1,75	Al ₃ — O ₁₀ ^{**}	1,69	Al ₅ [*] — O ₁ ^{**}	1,92 (2)	Al ₆ [*] — O ₂ [*]	1,85 (2)
O ₅	1,79	O ₃	1,81	O ₉ [*]	2,00 (2)	O ₉ [*]	1,91 (2)
O ₇	1,99	O ₁ ^{**}	1,85	O ₁₂ ^{**}	1,92 (2)	O ₁₃ ^{**}	2,07 (2)
O ₁₁	1,72	O ₁₂ ^{**}	1,66	O — O	2,67—2,98	O — O	2,76—2,90
O — O	2,86—3,03	O — O	2,71—2,98	Al ₇ [*] — O ₉ [*]	1,89 (2)	Al ₈ [*] — O ₁₂ ^{**}	1,81 (2)
Al ₂ — O ₄	1,81	Al ₄ — O ₁₀ ^{**}	1,69	O ₁ [*]	1,93 (2)	O ₁₃ ^{**}	1,96 (2)
O ₆	1,88	O ₄	1,73	O ₂ [*]	2,14 (2)	O ₁₀ ^{**}	2,00 (2)
O ₈	1,65	O ₂ ^{**}	1,78	O — O	2,56—2,91	O — O	2,60—2,94
O ₁₁	1,79	O ₁₃ ^{**}	1,82				
O — O	2,84—2,96	O — O	2,69—2,98				

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	B	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	B
Sr_1	0,1377	0,0352	0,5000	0,63	O_2^{**}	0,0390	0,2526	0,8261	1,82
Sr_2	0,1204	0,1129	0	0,31	O_3	0,1389	0,5122	0,3436	-0,01
Al_1	0,1812	0,6423	0,1964	-0,63	O_4	0,1353	0,4919	-0,3214	0,39
Al_2	0,1895	0,6205	0,8020	-0,37	O_5	0,1921	0	0,2266	-0,87
Al_3	0,0660	0,5166	0,3430	0	O_6	0,1854	0	0,7660	1,15
Al_4	0,0656	0,4938	0,6896	-0,15	O_7	0,2500	0,4528	0,2464	-0,92
Al_5^*	0	0	0,1855	-0,39	O_8	0,2500	0,4904	0,7728	-0,56
Al_6^*	0	0	0,8347	-0,88	O_9^*	0,0383	0,8357	0	-0,09
Al_7^*	0	0,500	0	0,06	O_{10}^{**}	0,0514	0,3176	0,5000	0,74
Al_8^*	0	0	0,5000	0,27	O_{11}	0,1678	0,5846	0	1,23
O_1^{**}	0,0415	0,3310	0,1664	-1,01	O_{12}^{**}	0,0404	0,8300	0,3516	0,32
					O_{13}^{**}	0,0477	0,8518	0,6627	-0,02

Примечание. Звездочкой отмечены атомы в октаэдре, двумя звездочками — атомы кислорода, принадлежащие и Al-октаэдру и Al-тетраэдру, без звездочки — атомы кислорода в тетраэдре.

значительно отличающимися по размерам днами. Нетрудно координацию каждого из двух полиэдров дополнить до 12 за счет отдельных лигандов. По-видимому, на игре между к.ч. 12 и промежуточными до 6 зависит многое в цементных соединениях ⁽¹⁴⁾. При восстановлении координации до 12 оба сорта Sr оказываются равноправными с O членами плотнейшей упаковки, которую можно увидеть в структуре Sr-алюмината. Если в слое с треугольными основаниями Al-тетраэдров 15 атомов O, в слое с вершинами тетраэдров всего лишь 9 атомов, которые и дополняются 4 атомами Sr. Не хватает двух O (OH) в зеркальной плоскости. Слои этой упаковки ⁽¹⁵⁾ перпендикулярны оси a, и на рис. 1 в каждом отсеке ячейки видны пять слоев с формулой... gggg... ⁽¹⁵⁾. Первые две буквы g определяются Al-тетраэдрами на тетраэдрических пустотах в слое Al-октаэдров, третья и пятая — разной ориентацией соседних тетраэдров, четвертая — плоскостью симметрии. В ячейке должно быть ⁽¹⁵⁾ четное число букв g, и это удваивает число слоев вдоль оси a: два отсека ячейки связаны перпендикулярной к оси b плоскостью скольжения $xz=a$.

В соответствии с установленной структурой, кратностью позиций, расчетом локального баланса валентностей и упрощенной химической формулой ⁽¹⁾ формула $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{H}$ может быть представлена в виде $8[\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_2(\text{OH})] = \text{Sr}_8\text{Al}_8\text{O}_8[\text{Al}_8\text{O}_{18}(\text{OH})_4]_2 = 2\{\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_2[\text{Al}_8\text{O}_{18}(\text{OH})_4]\}$.

Координаты базисных атомов приводятся в табл. 2, межатомные расстояния — в табл. 1.

$\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_2[\text{Al}_8\text{O}_{18}(\text{OH})_4]$ — первый представитель щелочно-земельных алюмогидроалюминатов с явными кристаллическими признаками цементного характера ⁽⁶⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Н. Надёжина, В. А. Кузнецов и др., Кристаллография, т. 19, в. 1 (1974).
- ² Рентген 70. Автоматическая система программ, Черноголовка, 1972. ³ Прямые и патерсоновские методы расшифровки кристал. структур. Штинца, Кишинев, 1972.
- ⁴ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968. ⁵ А. А. Воронков, Ю. А. Пятенко, Кристаллография, т. 6, 937 (1961). ⁶ Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, Зап. Всесоюз. Мин. общ., т. 85, 13 (1956). ⁷ R. M. Donglass, Am. Min., v. 43, 517 (1958). ⁸ В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, т. 134, 1066 (1961). ⁹ Р. М. Ганев, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, т. 190, 831 (1970). ¹⁰ В. И. Пономарев, Д. М. Хейкер, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 15, 1140 (1970). ¹¹ E. R. Voyno, L. G. Wishyi, Acta crystallogr., v. 11, 444 (1959). ¹² А. В. Никитин, Н. В. Белов, ДАН, т. 146, 1401 (1962). ¹³ Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, 1961. ¹⁴ В. И. Пономарев, Д. М. Хейкер, Н. В. Белов, Неорганические материалы, т. 7, 1783 (1971).
- ¹⁵ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов, Изд. АН СССР, 1947.