

研究简报

3CaO·3Al₂O₃·SrSO₄的合成及晶体结构

* 程 新* 于京华⁺

(山东建材学院材料系, 应用化学系⁺, 济南 250022)

冯修吉⁺⁺ 宓锦校 沈今川

(武汉工业大学材料学院⁺⁺, 武汉 430070)

(中国地质大学测试中心, 武汉 430074)

用助熔剂法首次合成了3CaO·3Al₂O₃·SrSO₄单晶。测定了该单晶结构, 晶体属等轴晶系, 空间群为 $I\bar{4}3m$ 。晶胞参数为 $a = 9.210(4)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $Z = 2$, $V = 781.23\text{\AA}^3$, $d_{\text{cak}} = 2.80 \text{ g/cm}^3$ 。晶体中A1和S的配位数为4, Ca的配位数为7和9, 构型为菱形十二面体。

关键词: 含锶硫铝酸钙 合成 单晶

3CaO·3Al₂O₃·SrSO₄是活性很高的胶凝矿物, 其强度高于目前的主要特种水泥矿物3CaO·3Al₂O₃·CaSO₄^[1~3], 本文选择PbCl₂作助熔剂首次合成3CaO·3Al₂O₃·SrSO₄单晶, 并获得其结构数据。

实验部分

将分析纯化学试剂CaCO₃、Al₂O₃、SrSO₄和PbCl₂分别粉磨过200目筛, 并按摩尔比CaCO₃·Al₂O₃·SrSO₄=3·3·1配料, 混匀后置于高温炉中烧至1350℃, 保温140分钟后取出风冷至室温。此粉末经XRD分析为3CaO·3Al₂O₃·SrSO₄粉晶。

将3CaO·3Al₂O₃·SrSO₄粉晶和PbCl₂按重量比3CaO·3Al₂O₃·SrSO₄·PbCl₂=1·25混合均匀, 在高温炉中加热至850℃, 保温24小时, 最后升温至1020℃, 保温36小时后取出冷至室温, 获得晶体尺寸为60~120 μm的3CaO·3Al₂O₃·SrSO₄单晶。用显微镜观察, 晶体为菱形十二面体, 半透明, 有微弱的暗黄色。在正交镜下全消光, 其折射率为1.573。通过元素分析、EPMA及ICP联合鉴定晶体组成为(CaO)_{2.98}(Al₂O₃)_{3.00}(SrSO₄)_{0.99}。

* 收稿日期: 1995-09-01。

国家教委博士点基金和山东省自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 程新, 男, 33岁, 副教授, 工学博士。研究方向: 特种水泥材料结构与性能。

结 果 和 讨 论

选取 $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 的单晶, 在理学RA SA-5RP强功率四圆衍射仪上进行测定。X光源为MoK α , 石墨单色器, 电压/电流为50 kV/150 mA, 狹缝 $H = 3/4^\circ, V = 3/4^\circ$, 准直器 $\Phi = 1 \text{ mm}$ ($\sin\theta/\lambda = 0.81$)。总共收集到1278个独立衍射点, 参与计算的 $F > 5.0\sigma(F)$ 的独立衍射点有130个, 最终偏差因子 $R = 0.070, R_w = 0.070$ 。晶胞参数由25个反射点进行最小二乘法修正获得: $a = 9.210(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ, Z = 2, V = 781.23 \text{ \AA}^3, d_{\text{cal}} = 2.80 \text{ g/cm}^3$ 。

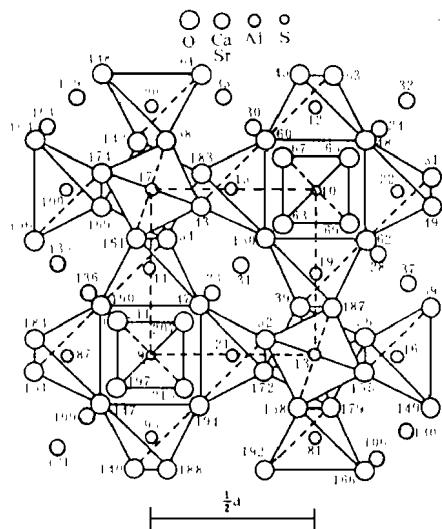


图1 3CaO·3Al₂O₃·SrSO₄晶体结构沿C轴的投影

Fig. 1 Projection of 3CaO·3Al₂O₃·SrSO₄ structure along C axis

根据消光规律和衍射强度数据统计得到衍射群为 $m\bar{3}m\bar{1}\dots$, 可能的空间群为 $I432$ ($No. 211$), $I4\bar{3}m$ ($No. 217$) 和 $Im\bar{3}m$ ($No. 229$)。由归一结构因子值判断晶体没有对称中心, 这就排除了 $Im\bar{3}m$ 。由于单位晶胞中 $Z = 2$, 因此有8个Ca(Sr), 根据空间群的点对称, Ca(Sr)在 $I43m$ 和 $I432$ 两个空间群中只能占据C套Wyckoff位置(x, x, x)和 $(1/4, 1/4, 1/4)$, 通过结构解析, 表明选用 $I43m$ 更为合理。所有原子坐标、占位度和各向同性温度因子列于表1, 主要键长、键角分别列入表2和表3, 晶体结构示于图1。

化合物中Ca和Sr在结构中随机占据 $\text{Ca}(\text{Sr})_1$ 和 $\text{Ca}(\text{Sr})_2$ 两个位置, $\text{Ca}(\text{Sr})_1$ 与九个O构成不规则的九配位, $\text{Ca}(\text{Sr})_2$ 与七个O构成七配位。Al与四个O, S与四个O分别构成四配位。

表1 原子坐标、占位度和各向同性温度因子

Table 1 Final Coordinates Occupancy Factors (K) and Isotropic Temperature Factors of Atoms (U₁₁)

atom s	x/A	y/B	z/C	K	U_{11}
S	0 0000(0)	0 0000(0)	0 0000(0)	0.0417(0)	0.1057(161)
Al	0 2500(0)	0 5000(0)	0 0000(0)	0.2500(0)	0.0142(36)
Ca ₁	0 1900(17)	0 1900(17)	0 1900(17)	0.0721(26)	0.0048(39)
Sr ₁	0 1900(17)	0 1900(17)	0 1900(17)	0.0213(9)	0.0048(39)
Ca ₂	0 2237(27)	0 2237(27)	0 2237(27)	0.0529(26)	0.0568(135)
Sr ₂	0 2237(27)	0 2237(27)	0 2237(27)	0.0204(9)	0.0568(135)
O ₁	0 3988(49)	0 3988(49)	0 3988(49)	0.1667(0)	0.1849(201)
O ₂	0 1547(17)	0 1547(17)	0 4519(22)	0.5000(0)	0.0268(78)

表2 主要键长

Table 2 Main Bond Length (nm)

atom-atom	bond length	atom-atom	bond length	atom-atom	bond length
Ca(Sr) ₂₃ -O ₄₇	24.5553	Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₆₁	29.8335	A ₁₁ -O ₁₉₀	17.3108
Ca(Sr) ₂₃ -O ₄₃	24.5553	Ca(Sr) ₃₁ -O ₄₇	22.8581	A ₁₁ -O ₄₇	17.3108
Ca(Sr) ₂₃ -O ₃₉	24.5553	Ca(Sr) ₃₁ -O ₄₃	22.8581	A ₁₁ -O ₅₄	17.3108
Ca(Sr) ₂₃ -O ₂₁₅	29.2072	Ca(Sr) ₃₁ -O ₃₉	22.8581	A ₁₁ -O ₁₆₁	17.3108
Ca(Sr) ₂₃ -O ₂₀₇	29.2072	Ca(Sr) ₃₁ -O ₆₃	27.9323	S ₉ -O ₂₁₅	16.1436
Ca(Sr) ₂₃ -O ₂₁₁	29.2072	Ca(Sr) ₃₁ -O ₁₇₂	29.6226	S ₉ -O ₂₁₁	16.1436
Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₅₀	29.8335	Ca(Sr) ₃₁ -O ₁₆₁	29.6226	S ₉ -O ₂₀₇	16.1436
Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₇₂	29.8335	Ca(Sr) ₃₁ -O ₁₅₀	29.6226	S ₉ -O ₁₉₇	16.1436

表3 主要键角

Table 3 Main Bond Angles (deg)

atom-atom-atom	angles	atom-atom-atom	angles	atom-atom-atom	angles
O ₂₁₅ -S ₉ -O ₂₁₁	109.4712	O ₄₇ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₃₉	104.0393	O ₂₁₁ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₂₀₇	53.6542
O ₂₁₅ -S ₉ -O ₂₀₇	109.4712	O ₄₇ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₂₁₅	96.6851	O ₂₀₇ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₇₂	111.6331
O ₂₁₅ -S ₉ -O ₁₉₇	109.4712	O ₄₇ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₂₁₁	96.6851	O ₂₀₇ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₆₁	111.6331
O ₂₁₁ -S ₉ -O ₂₀₇	109.4712	O ₄₇ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₂₀₇	145.8796	O ₂₀₇ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₅₀	66.0175
O ₂₁₁ -S ₉ -O ₁₉₇	109.4712	O ₄₇ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₅₀	148.1029	O ₁₅₀ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₆₁	118.3563
O ₂₀₇ -S ₉ -O ₁₉₇	109.4712	O ₄₇ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₇₂	59.6822	O ₁₇₂ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₆₁	118.3563
O ₁₉₀ ⁺ A ₁₁ -O ₄₇	119.0674	O ₂₁₅ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₂₀₇	53.6542	O ₁₅₀ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₇₂	118.3563
O ₁₉₀ ⁺ A ₁₁ -O ₅₄	104.8969	O ₂₁₅ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₅₀	111.6331	O ₄₇ -Ca(Sr) ₃₁ -O ₃₉	115.7190
O ₁₉₀ ⁺ A ₁₁ -O ₁₆₁	104.8969	O ₂₁₅ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₆₁	111.6331	O ₄₇ -Ca(Sr) ₃₁ -O ₆₃	77.8878
O ₄₇ -A ₁₁ -O ₁₆₁	104.8969	O ₂₁₅ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₇₂	66.0175	O ₄₇ -Ca(Sr) ₃₁ -O ₁₇₂	61.4809
O ₄₇ -A ₁₁ -O ₅₄	104.8969	O ₂₁₁ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₅₀	111.6331	O ₄₇ -Ca(Sr) ₃₁ -O ₁₆₁	61.4809
O ₁₆₁ ⁺ A ₁₁ -O ₅₄	119.0674	O ₂₁₁ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₇₂	111.6331	O ₄₇ -Ca(Sr) ₃₁ -O ₁₅₀	170.8305
O ₄₇ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₄₃	104.0393	O ₂₁₁ -Ca(Sr) ₂₃ -O ₁₆₁	66.0175	O ₄₇ -Ca(Sr) ₃₁ -O ₄₃	115.7190

参考文献

[1] Teoreanu, I., Muntean, M., Dragnea, I., *Il Cimento*, **83**, 39 (1986).

[2] Yan, P., *Advances in Cement Research*, **6**, 65 (1993).

[3] 程新, 博士学位论文, 武汉工业大学, (1994).

ON THE SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF 3CaO•3Al₂O₃•SrSO₄

Cheng Xin Yu Jinghua⁺

(Department of Materials Science and Engineering,

Department of Applied Chemistry⁺, Shandong Building Materials Institute, Jinan 250022)

Feng Xiuji⁺⁺ Mi Jinxiao Shen Jinchuan

(Department of Materials Institute, Wuhan University of Technology⁺⁺, Wuhan 430070)

(Test Center of China Geology University, Wuhan 430074)

The 3CaO•3Al₂O₃•SrSO₄ single crystals are first prepared and defined with PbCl₂ as a flux. By means of structure analyzing the overall crystal parameters are obtained. The space group is $I\bar{4}3m$, and unit cell parameter is $a = 9.210(4)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $Z = 2$, $V = 781.23\text{\AA}^3$, $d_{\text{calc}} = 2.80\text{ g/cm}^3$. In the crystal Al and S ions are four, and Ca(Sr) is seven and nine coordinated to form rhombic dodecahedron.

Keywords: Sr-bearing calcium sulphoaluminate synthesis single crystal