

Die Struktur des Pentacalciumtrialuminats.

Von W. Büssern und A. Eitel in Berlin-Dahlem.

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung.)

1. Einleitung.

In einer früheren Arbeit¹⁾ war die Entwässerung des $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ röntgenographisch untersucht worden. Es wurde dabei festgestellt, daß das kubische Ausgangsprodukt unter Struktur- und Gitterschrumpfung bis zu einem Wassergehalt von 1,5—2 Mol H_2O entwässert werden kann. Bei weiterer Entwässerung tritt ein Zerfall ein, wobei Pentacalciumtrialuminat und freier Kalk entsteht²⁾. Obwohl das neu entstehende Aluminat stöchiometrisch erheblich von der Ausgangsverbindung abweicht, zeigt es in seinen Röntgeninterferenzen eine auffallende Ähnlichkeit mit dem $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ ³⁾, die auf eine nahe Strukturverwandtschaft schließen läßt. Auch die Tatsache, daß das $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ bei niederen Temperaturen nicht direkt bis zur wasserfreien Verbindung abgebaut werden kann, sondern den Umweg über das $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ nimmt und sich erst bei Erhitzung über 4000° zum $3CaO \cdot Al_2O_3$ umbildet, legt den Schluß auf eine Strukturähnlichkeit zwischen $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ und $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ nahe.

Um diese interessante Verwandtschaftsbeziehung zwischen den beiden stöchiometrisch so verschiedenen Phasen aufzuklären, wurde die Strukturuntersuchung des $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ in Angriff genommen; das Ergebnis sei im folgenden mitgeteilt.

2. Herstellung des Untersuchungsmaterials.

Nach Shepherd, Rankin und Wright⁴⁾ ist $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ eine der vier stabilen Verbindungen des Systems Kalk—Tonerde. Sie ist isotrop und schmilzt kongruent bei 1455° (s. u.). Es existiert noch eine instabile Modifikation der gleichen Zusammensetzung, die aber nur außerordentlich schwer zu erhalten ist. Das Auftreten dieser instabilen Form bei der Herstellung der Präparate ist bei normaler Arbeitsweise nicht zu erwarten.

Als Ausgangsprodukte wurden reinstes Calciumcarbonat mit einem Reinheitsgrad von 99,93% und reinste Tonerde mit einem Reinheitsgrad von 99,53% benutzt. Die Komponenten wurden in dem der Verbindung 5 : 3 entsprechenden Verhältnis miteinander gemischt, bei 1370° mehr-

1) Köberich, F., Die Maximaltension und das Adsorptionsgleichgewicht. Diss. Univ. Berlin 1934, S. 48; Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Silikatforsch. Nr. 154.

2) Thorvaldsen, Th., u. Grace, N. S., Canad. J. Res. **1** (1929) 36.

3) Brandenberger, E., Untersuchung der Struktur des $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt. 1933, 569.

4) Shepherd, E. S., Rankin, G. A., und Wright, F. E., Amer. J. Sci. (4) **28** (1909) 293—333; Z. anorg. allg. Chem. **68** (1910) 370; **92** (1915) 223—227; **96** (1916) 297; J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 573.

mals gesintert, zwischendurch immer wieder gepulvert und gemischt; das Sinterprodukt wurde analysiert¹⁾.

Analyse.		
	Al_2O_3	CaO
gef.	52,24%	47,70%
theor.	52,17%	47,83%

Die Präparate erwiesen sich unter dem Mikroskop als nicht völlig einheitlich. Neben der isotropen Hauptmasse waren immer noch doppelbrechende Anteile zu erkennen, wahrscheinlich von $CaO \cdot Al_2O_3$. Da alle Versuche, die vollständige Reaktion mit Hilfe von Flußmittelzusätzen zu erreichen, ergebnislos verliefen, wurde das Produkt bei 1585° durchgeschmolzen. Überraschenderweise zeigten sich auf der Oberfläche der erstarrten Schmelze polyedrische Gebilde von dreizähliger Symmetrie, die auf einkristalline Ausbildung hindeuteten. Durch Laue-Aufnahmen wurde bestätigt, daß mehrere von den aus der erstarrten Schmelze herausgebrochenen Splittern homogene Einkristalle waren; ebene Bruchflächen konnten allerdings an diesen Bruchstücken nie beobachtet werden.

Die mikroskopische Betrachtung dieses Präparats zeigte trotz der guten Kristallisation immer noch doppelbrechende Anteile, schätzungsweise 5%.

3. Dichtebestimmung.

Die Dichte der so gewonnenen Substanz wurde mit der Schwebemethode und mit dem Pyknometer bestimmt; es ergaben sich folgende Werte:

D_{26° (Pyknometer)	2,688 g/cm ³ .
D_{20° (Schwebemethode)	2,691 g/cm ³ .

In der Literatur finden sich folgende Werte:

Shepherd, Rankin und Wright ²⁾ :	2,828.
Nagai und Naito ³⁾	: 2,71.
K. Akiyama und G. Sawayama ⁴⁾	: 2,70.

1) Die Analyse wurde dankenswerterweise von Frl. Dr. M. Bendig ausgeführt.

2) Shepherd, E. S., Rankin, G. A., u. Wright, F. E., *Z. anorg. allg. Chem.* **68** (1910) 385.

3) Nagai, S., und Naito, K., *J. Soc. chem. Ind. Japan. Suppl.* **32** (1929) 287 B.

4) Akiyama, K., u. Sawayama, G., *Mem. Fac. Sci. Eng. Waseda Univ.* Nr. **11** (1934) 173.

Wurde nach der Methode von Dyckerhoff¹⁾ die Mischung in einem Knallgasgebläse niedergeschmolzen und in Quecksilber abgeschreckt, so konnte hierbei das Pentacalciumtrialuminatglas erhalten werden. Dieses Glas zeigte in Übereinstimmung mit seinen höheren Brechungs-
werten eine wesentlich höhere Dichte als die stabile Verbindung:

$$D_{\text{Glas}} > 2,87 \text{ (Schwebemethode).}$$

Je nachdem, ob die Glasbruchstücke mehr oder weniger trübe waren, d. h. bereits mehr oder weniger entglast waren, schwankte ihre Dichte zwischen 2,69 und 2,87. In dieser Tatsache möchten wir die Erklärung für die von den anderen Autoren gefundenen höheren Dichtewerte suchen.

4. Elementarzelle.

Mit Hilfe von Laue-Aufnahmen wurde ein einheitliches Kriställchen nach der kubischen Würfelkante justiert und davon eine Drehkristallaufnahme angefertigt (Fig. 4). Aus den vier Schichtlinienabständen ergibt sich die Kantenlänge der Elementarzelle im Mittel zu:

$$a_w = 11,95 \text{ \AA.}$$

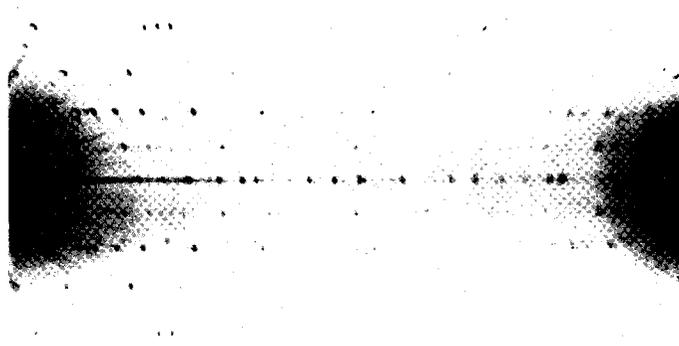


Fig. 4. Drehkristallaufnahme um die [400]-Richtung. *Cu-K*-Str.

Im Gegensatz hierzu berechnete Harrington²⁾ aus Pulveraufnahmen eine Würfelkante von 10,084 Å; es gelang uns aber nicht, mit Hilfe der Harringtonschen Gitterkonstanten unsere Pulverdiagramme widerspruchsfrei zu indizieren, so daß wir schon vor Herstellung der Einkristallaufnahmen allein aus den Pulveraufnahmen auf unsere größere Gitterkonstante geschlossen hatten (vgl. Fig. 4a und b und Tab. III).

1) Dyckerhoff, W., Diss. Univ. Frankfurt 1925.

2) Harrington, Amer. J. Sci. **12** (1927) 467—479.

5. Symmetrie und Raumgruppe.

Aus den Laue-Aufnahmen folgt eindeutig (Fig. 2), daß die Verbindung die Röntgensymmetrie O_h besitzt. Zur Feststellung der Kristallklasse und Raumgruppe (R.G.) wurde aus den Ergebnissen von vier Schiebold-Sauter-Aufnahmen der [100]-Richtung (Äquator s. Fig. 3, *Mo-K*-Str.) eine Ebenenstatistik angefertigt (Tab. I).

Tabelle I.

Gefundene Reflexe auf den Schiebold-Sauter-Aufnahmen.

Äquator		1. Schichtlinie		2. Schichtlinie		3. Schichtlinie	
hkl	Int.	hkl	Int.	hkl	Int.	hkl	Int.
400	sst	321	s	312	s	323	m
420	sst	501	m	332	s	503	s
510	m	521	st	402	sst	523	mst
530	s	541	s	422	st	613	ss
600	—	611	m	512	m	633	m
640	st	631	s	532	m	723	ss
				552	s		
710	s	651	s	642	m	743	ss
750	s	701	m	732	ss	853	ss
800	st	721	ss	752	ss	923	sss
840	s	741	m	772	ss	1033	ss
880	st						
910	ss	761	ss	842	s	1123	ss
970	s	831	ss	912	ss		
1020	s	851	s	1002	ss		
1040	s	871	ss	1042	ss		
1200	s	901	s	1112	ss		
1220	s	921	s	1132	ss		
1260	ss	941	s	1202	ss		
		1031	s	1222	ss		
		1051	ss				
		1121	s				

Es gelten folgende Auslöschungsgesetzmäßigkeiten:

1. Allgemein (hkl) nur mit $h + k + l = 2n$ vorhanden.
2. (hhl) nur mit $2h + l = 4n$ vorhanden.

In den Kristallklassen O_h , O und T_d (das sind die, welche der Laue-symmetrie O_h entsprechen), wird die Bedingung 1 (Raumzentrierung) von O_h^{10} , O_h^9 , O^8 , O^5 , T_d^6 und T_d^3 erfüllt. Von diesen kann die R.G. O_h^{10} direkt, d. h. durch das sichere Auftreten von Reflexen ausgeschlossen werden, da in dieser die Reflexe (510), (530), (710), (750), (910) und (970) nicht vorkommen dürften.

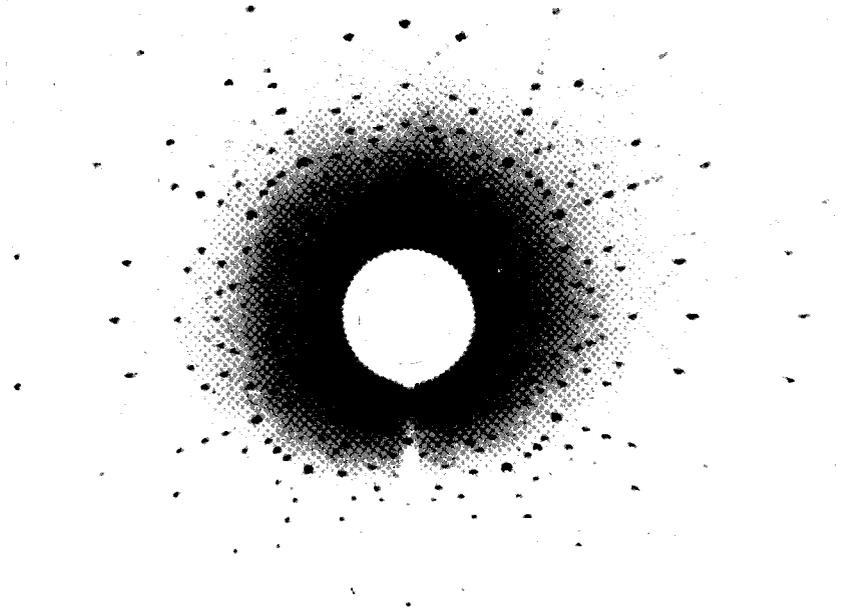


Fig. 2. Laue-Aufnahme nach der [100]-Richtung.

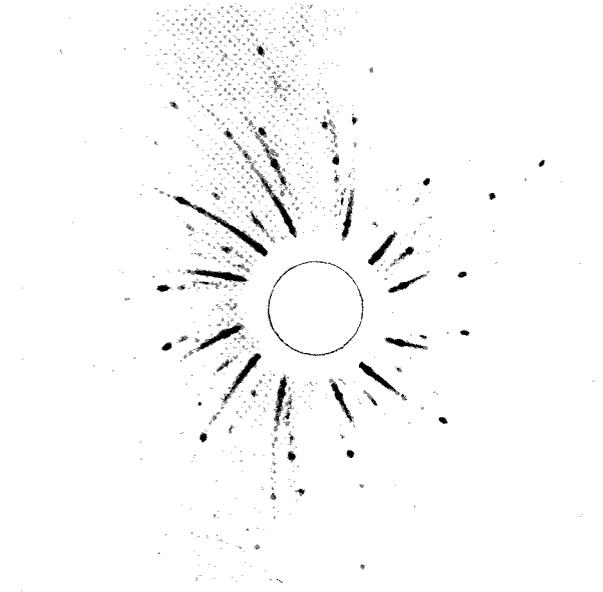


Fig. 3. Schiebold-Sauter-Aufnahme $[100]_0$. *Mo-K*-Str.
Zeitschr. f. Kristallographie. 95. Bd.

Streng erfüllt werden die experimentell festgestellten Auslöschungen allein durch die R.G. T_d^6 , während die übrigen R.G. weniger Auslöschungen verlangen, als gefunden wurden. Bei diesen müßte, was wenig wahrscheinlich ist, der Fortfall dieser Reflexe durch den speziellen Strukturfaktor bedingt sein. Wir können daher, ohne O_h^9 , O^8 , O^5 und T_d^3 streng auszuschließen,

$$\underline{T_d^6}$$

als wahrscheinlichste R.G. ansehen.

6. Struktur.

Berechnet man aus Dichte und Gitterkonstante die Zahl der Moleküle Pentacalciumtrialuminat in der Elementarzelle, so erhält man

$$\underline{n = 4,735.}$$

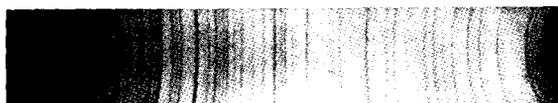


Fig. 4a. Debye-Scherrer-Aufnahme mit $Cu-K$ -Str.

Die Abweichung dieser Zahl von einer ganzen ist sehr hoch und steht mit der Genauigkeit der Gitterkonstantenmessung und der Dichtebestimmung in Widerspruch. Wollte man trotzdem mit der benachbarten ganzen Zahl $n = 5$ arbeiten, so müßte man in der Elementarzelle

$$25 \text{ Ca-Atome, } 30 \text{ Al-Atome und } 70 \text{ O-Atome}$$

unterbringen. Dies ist aber unmöglich, da die Raumzentrierung eine gerade Zahl von Atomen verlangt und auch die gradzahligen Atomsorten nicht in Übereinstimmung mit den Zähligkeiten der in Frage kommenden R.G. untergebracht werden können.

Um diese Unstimmigkeit zu beseitigen, muß angenommen werden, daß die Zusammensetzung der Verbindung nicht dem Verhältnis $5CaO : 3Al_2O_3$ entspricht, sondern etwas davon abweicht.

Von den benachbarten Proportionen erwies sich am günstigsten das Verhältnis $\underline{12CaO : 7Al_2O_3}$, das nur um 0,7% nach der CaO -Seite verschoben und daher analytisch wohl kaum vom Pentacalciumtrialuminat zu unterscheiden ist (siehe Fig. 5). Hier ist die Molekülzahl in der Elementarzelle genau

$$n = 2,00$$

d. h. es ist in der Zelle nur eine gerade Anzahl von Atomen unterzu-

bringen ($24Ca$, $28Al$ und $66O$); außerdem können die Ca - und Al -Atome in allen fraglichen R.G. übereinstimmend mit den Zähligkeiten angeordnet werden. Als einzige Schwierigkeit bleibt bei Annahme des Verhältnisses

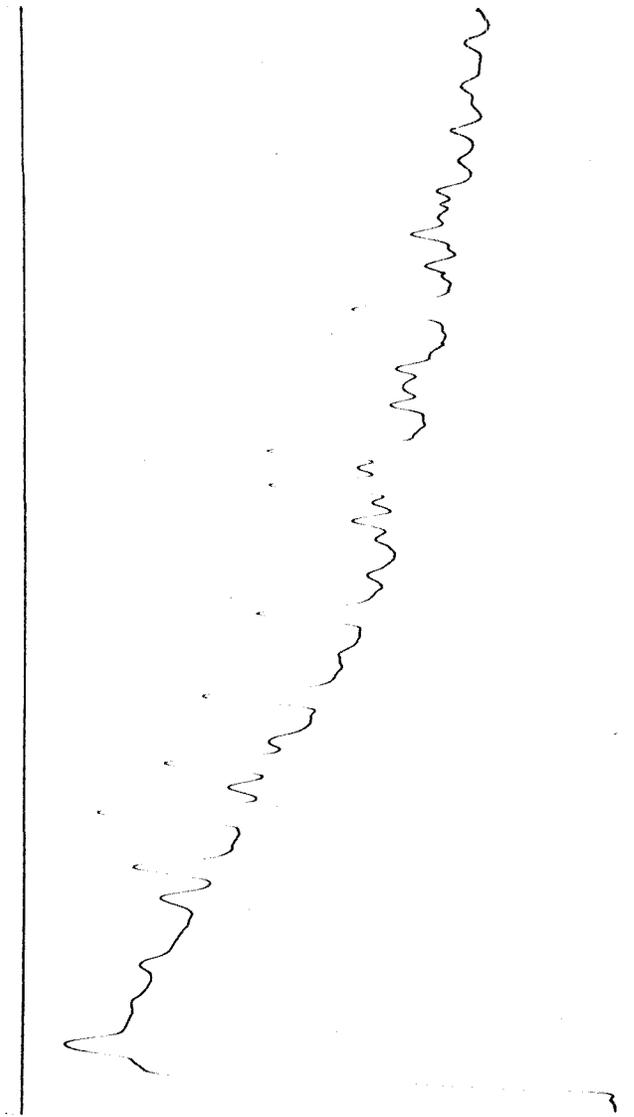


Fig. 4 b. Originalphotometerkurve des Debye-Scherrer-Diagramms. (Übersetzungsverhältnis 4:4 im Vergleich mit Diagramm Fig. 4 a)

12:7 die Unterbringung des Sauerstoffs. In der oben wahrscheinlich gemachten R.G. T_0^6 lassen sich die 12-, 16-, 24- und 48zähligen Lagen auf keine Weise so kombinieren, daß die Gesamtzahl 66 herauskommt. Es

wurde deshalb zunächst einmal versucht, in der R.G. O_h^9 , wo diese Schwierigkeit nicht besteht, eine Struktur aufzubauen. Von den formalen Verteilungsmöglichkeiten in O_h^9 hatte nur eine Anordnung sinnvolle Atomabstände. Bei dieser ist ein Sauerstoffatom in zweizähliger Lage das Zentralatom für alle anderen Atome, die in Tetraedergruppen traubenförmig herumgelagert sind¹⁾.

2O	in 0 0 0	(O_h)
24O	0 x x	(C_{2v})
12O	x 0 0	(C_{4v})
12O	$\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}$	(D_{2d})
16O	x x x	(C_{3v})
16Al	x x x	(C_{3v})
12Al	x 0 0	(C_{4v})
24Ca	0 x x	(C_{2v})

Obwohl an und für sich eine solche Anordnung schon recht unwahrscheinlich ist, wurden von diesem Modell die Intensitäten berechnet. Hierbei fielen diejenigen Ebenen, die in T_d^6 schon durch die R.G.-Symmetrie ausgelöscht sind und auch experimentell nicht gefunden wurden, relativ stark aus; sie konnten auch durch keine räumlich mögliche Parameteränderung zum Verschwinden gebracht werden. Es mußte deshalb dieses Modell fallen gelassen werden.

Nachdem damit die letzte Möglichkeit, unter strenger Berücksichtigung der experimentell gefundenen Elementarzelle und Laue-Symmetrie sowie aller strukturtheoretischen Forderungen eine Struktur aufzubauen, hinfällig geworden war, gingen wir versuchsweise zu einer Anordnung in der R.G. T_d^6 über, die in bezug auf die Sauerstoffatome nicht vollständig im Einklang mit den Zähligkeiten dieser R.G. ist (66 statt 64 Atome). Wir gingen dabei von der Überlegung aus, daß der Anteil der beiden überzähligen Sauerstoffatome an der Gesamtmasse so klein ist, daß er u.U. in bezug auf die physikalischen Wirkungen vernachlässigt werden kann (s. unten). Da alle physikalischen Gesetze nur in den Grenzen gelten, innerhalb derer sie experimentell geprüft werden können, so ist dieser Schritt zumindest als Arbeitshypothese gerechtfertigt, ohne daß damit die anderen, auf die Gültigkeit der Strukturtheorie gegründeten Schlüsse hinfällig werden. Für die R.G. T_d^6 spricht außer den Auslöschungsgesetzmäßigkeiten auch noch folgende Überlegung: Es ist eingangs schon erwähnt worden, daß unsere Verbindung eine starke Ähnlichkeit mit dem $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ und seinem Entwässerungs-

1) Alle Punktlagen sind in der Bezeichnungsweise des Internationalen Tabellenwerks aufgeführt.

produkt aufweist. Dieses hat eine granatähnliche kubisch-holoedrische Struktur¹⁾ der Symmetrie O_h^{10} (Würfelkante $a_w = 12,56 \text{ \AA}$). Als Hauptbauelemente treten 16 in den Symmetriezentren gelegene $Al(OH)_6$ -Oktäeder-Gruppen auf. Die Entwässerung dieses Hydrats unter Struktur-erhaltung kann man sich so vorstellen, daß sich die $Al(OH)_6$ -Gruppen in tetraedrische $Al(OH)_4$ - und AlO_4 -Gruppen umwandeln, wobei das Inversionszentrum verschwindet und die holoedrische Symmetrie in eine hemiedrische verwandelt wird. Dies bedeutet den Übergang von O_h^{10} in eine seiner Untergruppen. Bei der Strukturähnlichkeit unserer Verbindung mit dem Entwässerungsprodukt des Hexahydrats ist dies ein deutlicher Hinweis auf die R.G. T_d^6 .

In T_d^6 könnten auf Grund der Zähligkeiten $24Ca$, $28Al$ und $64O$ (statt 66) in der Elementarzelle untergebracht werden. Geht man von der Ähnlichkeit mit dem $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ bzw. dem Granat aus, so müssen

$16Al$ in $(e) \ x \ x \ x \ (C_3)$

$12Al$ in $(a) \ \frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4} \ (S_4)$

$24Ca$ in $(d) \ x \ 0 \ \frac{1}{4} \ (C_2)$ angeordnet werden. Für die Sauerstoffatome, die nach dieser Vorstellung Tetraeder um die Al -Atome bilden, kämen die Lagen

$16O$ in $(e) \ x \ x \ x \ (C_3)$

und $48O$ in $(e) \ x \ y \ z \ (C_1)$ in Betracht.

Für die erste Berechnung wurden die Parameter so gewählt, daß sie denen der Vergleichsstrukturen möglichst entsprachen, außerdem aber sinnvolle Abstände lieferten. Aus solchen rein geometrischen Überlegungen ergaben sich dann die folgenden Werte:

$$16Al: x = -7^\circ.$$

$$16O : x = 28^\circ.$$

$$48O : x = 107^\circ, y = 38^\circ, z = 72^\circ.$$

$$24Ca: x = 45^\circ.$$

Hiermit wurden folgende Intensitäten berechnet:

hkl	geschätzte Intensität	berechnete Intensität (rel. Maß)
400	sst	80,3
420	sst	124,7
440	sss	3,8
620	sss	2,1
640	st	49,6
800	st	70,4
660	sss	0,1

1) Brandenberger, E., l. c.

Durch systematische Veränderung der Parameter unter Berücksichtigung des Intensitätsgangs einerseits und der Atomabstände andererseits, gelangten wir schließlich zu folgender endgültiger Anordnung:

$$16Al_I: x = -8^\circ.$$

$$16O_I: x = 23^\circ.$$

$$48O_{II}: x = 102^\circ; y = 35^\circ; z = 71^\circ.$$

$$24Ca: x = 37^\circ.$$

Die mit diesen Parametern berechneten Intensitätswerte sind in Tabelle II (Schiebold-Sauter-Aufnahmen) und Tabelle III (Debye-Scherrer-Aufnahmen) mitgeteilt.

Tabelle II.

Intensität der Reflexe auf den Schiebold-Sauter-Aufnahmen.

hkl	$\theta/2_{MoK}$	geschätzte Intensität	berechnete Intensität	hkl	$\theta/2_{MoK}$	geschätzte Intensität	berechnete Intensität
321	6° 23'	s	9,4	640	12° 23'	st	57,3
400	6° 52'	sst	144,2	721	12° 37'	ss	1,6
420	7° 40'	sst	84,9	633		s	13,4
332	8° 3'	s	17,0	552	s	11,5	
422	8° 24'	st	46,6	642	12° 52'	m	30,4
510	8° 44'	s	9,1	732	13° 33'	ss	2,8
431			0,0	651	ss	2,6	
521	9° 22'	m	32,1	800	13° 45'	st	43,7
440	9° 40'	sss	2,5	741	14° 0'	s	12,2
530	10° 0'	ss	4,2	820	14° 18'	—	0,3
532	10° 35'	m	20,4	660	14° 25'	sss	1,2
611			s	8,0	831	ss	1,7
620	10° 51'	sss	1,2	743	14° 49'	s	15,5
541	11° 7'	ss	1,9	750		m	19,1
631	11° 38'	ss	6,4				
710	12° 10'	s	14,6				
543			—	0,2			

Der Vollständigkeit halber wurden noch einige andere räumlich mögliche Parameterkombinationen durchgerechnet. Sie ergaben aber bei weitem keine so gute Übereinstimmung und wurden daher ausgeschlossen. Die durch die obigen Parameter bestimmte Struktur kann daher als endgültig bezeichnet werden.

Der Aufbau dieser Struktur im Einzelnen läßt sich am leichtesten verstehen durch einen Vergleich mit dem $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ und dem Granat: Die Lage des Calciums und des 16zähligen Aluminiums ist durchaus analog der entsprechenden Lage in diesen beiden Strukturen bis auf die kleinen Veränderungen, die durch die Symmetrierniedrigung

bewirkt werden (Ca im Granat bzw. Hexahydrat: $45^\circ, 0^\circ, 90^\circ$; in unserer Verbindung: $37^\circ, 0^\circ, 90^\circ$. Al_I im Granat $0\ 0\ 0$, bei uns $-8^\circ, -8^\circ, -8^\circ$). Die Lage der $24Si$ im Granat, deren Stelle im Hexahydrat frei bleibt, ist hier nur zur Hälfte besetzt (Lage (b) $\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4}$). Die Koordination dieser Lage ist entsprechend der Punktsymmetrie wie im Granat tetraedrisch. Ebenfalls tetraedrisch ist die Koordination der andern Al -Lage auf den trigonalen Achsen, die im Granat oktaedrische Umgebung hatte. Im ganzen läßt sich das Gitter auffassen als ein dreidimensionales räumliches Netzwerk von AlO_4 -Tetraedern. Bis auf die 16 auf den trigonalen Achsen gelegenen Sauerstoffatome gehören alle O -Atome zu je 2 Tetraedern. Die Tetraedergruppen sind leicht verzerrt und zwar die 12zähligen in Bisphenoide und die 16zähligen in Pyramiden. Das Fehlen von 30 Sauerstoffatomen gegenüber den Vergleichsstrukturen macht sich in starken Gitterlücken bemerkbar; die stärkste ist in (b) $\frac{7}{8}, 0, \frac{1}{4}$. Es ist dies die Lage der Si -Atome im Granat, die in unserer Verbindung unbesetzt bleibt.

Tabelle III. Intensitäten der Debye-Scherrer-Linien.

hkl	$\vartheta/2_{Cu-K\alpha}$	Intensität gemessen auf der Photometerkurve	berechnet	hkl	$\vartheta/2_{Cu-K\alpha}$	Intensität gemessen auf der Photometerkurve	berechnet
211	$9^\circ 9'$	> 35	56,0	631	$25^\circ 54'$	4,7	2,9
220	$10^\circ 30'$	2,4	1,6	444	$26^\circ 33'$	3,8	4,8
310	$11^\circ 48'$	6,0	5,5	710	$27^\circ 9'$	2,3	3,2
321	$13^\circ 57'$	8,3	9,0	543	$27^\circ 42'$	12,3	12,0
400	$15^\circ 0'$	17,2	14,6	460	$27^\circ 42'$	12,3	12,0
240	$16^\circ 48'$	33,8	31,0	721	$28^\circ 15'$	4,0	5,8
332	$17^\circ 39'$	5,6	5,9	633	$28^\circ 15'$	4,0	5,8
422	$18^\circ 27'$	18,1	19,3	552	$28^\circ 51'$	13,9	12,2
510	$19^\circ 12'$	5,5	2,9	642	$28^\circ 51'$	13,9	12,2
431	$19^\circ 12'$	5,5	2,9	732	$30^\circ 30'$	3,2	2,6
521	$20^\circ 39'$	16,0	18,4	651	$30^\circ 30'$	3,2	2,6
440	—	—	0,3	800	$31^\circ 0'$	2,3	2,1
530	$22^\circ 6'$	4,6	4,1	744	$31^\circ 36'$	3,2	4,5
611	$23^\circ 27'$	12,3	12,3	570	$33^\circ 39'$	7,8	9,4
532	$23^\circ 27'$	12,3	12,3	831	$33^\circ 39'$	7,8	9,4
620	—	—	0,3	743	$33^\circ 39'$	7,8	9,4
541	$24^\circ 42'$	1,8	0,9				

Anmerkung: Die Maßeinheit der berechneten Intensitäten wurde so gewählt, daß ihr Gesamtmittel mit dem Gesamtmittel der gemessenen Intensitäten übereinstimmt.

7. Der überzählige Sauerstoff.

Nachdem durch die Intensitätsrechnung die auf der Grundlage eines Kalk-Tonerdeverhältnisses von 12:7 aufgebaute Struktur als

sehr wahrscheinlich erwiesen wurde, bleibt noch zu klären, welche Annahmen man dann bezüglich der beiden überzähligen Sauerstoffatome machen muß. Für die Unterbringung bestehen folgende Möglichkeiten:

1. Annahme einer festen Lage in einer größeren Elementarzelle der gleichen R.G.
2. Annahme einer festen Lage in einer Elementarzelle gleicher Größe, aber anderer R.G.
3. Statistische Verteilung in der gleichen Elementarzelle und R.G., die für die anderen Atome angenommen wurde.

In den Fällen 1 und 2 müßten Überstrukturlinien zu sehen sein. Nimmt man für die Intensitätsberechnung dieser Überstrukturlinien beide *O*-Atome in Phase an, so wird die Intensität einer Debye-Scherrer-Linie, zu der nur diese beiden Atome beitragen, im Bereich von $\sin \vartheta/2 = 0,16$ bis $0,26$ etwa $0,7$ bis $0,2$ betragen, während die kleinste in diesem Bereich gerade noch wahrnehmbare Linie im gleichen Maß die Intensität 2 haben muß. Wenn dagegen die überzähligen *O*-Atome durch Gruppenbildung (z. B. AlO_5 -Gruppen) ihre Umgebung stören, so werden dadurch noch andere Atome aus ihren Symmetrielagen verdrängt und müssen einen Beitrag zu den Überstrukturlinien liefern. Hierbei wären dann allenfalls meßbare Intensitätseffekte zu erwarten. Wir konnten keinerlei derartige Effekte beobachten und nehmen deshalb an, daß der Fall 3 gegeben ist und die zwei überzähligen Sauerstoffatome statistisch unter Bildung von AlO_5 -Gruppen (wie im Andalusit) über die Elementarzelle verteilt sind.

Die Lage der überzähligen Sauerstoffe ist natürlich von Einfluß auf den Ladungsausgleich. Nimmt man statistische Verteilung auf alle AlO_4 -Gruppen an, so ist die Paulingsche Regel mit guter Näherung erfüllt, wenn die 16zähligen *Al* mit fünffacher Koordination gerechnet werden. Dies ist so vorzustellen, daß ein O_I -Atom durch eine Pyramiden-Grundfläche hindurch am Ladungsausgleich des *Al*-Atoms der nächsten Pyramide beteiligt ist. Man hat dann in erster Annäherung für Al_I die Koordination 5, für Al_{II} K. Z. 4 und für *Ca* die K. Z. 6.

Die Entfernungen der Atome in unserer Struktur berechnen sich zu:

$$\left. \begin{array}{l} Al_I - O_I : 1,78 \text{ (1,75}^1\text{)} \\ Al_I - O_{II} : 1,77 \text{ (1,75}^1\text{)} \\ O_{II} - O_{II} : 2,74 \text{ (2,64 für ein leeres } O\text{-Tetraeder)} \\ O_I - O_{II} : 2,96 \text{ (2,64 » » » »)} \end{array} \right\} \text{Pyramiden}$$

1) Vgl. Schiebold, E., Kristallstruktur d. Silikate, Erg. d. exakt. Naturw. XII, 265.

$O_{II}-O_{II}$: 2,64 (2,64 für ein leeres O -Tetraeder)	} Bisphenoide
$O_{II}-O_{II}$: 2,87 (2,64 » » » »)	
$Al_{II}-O_{II}$: 1,72 (1,75 ¹)	
$Ca-O_I$: 2,39 (2,38 Summe der Atomradien)	
$Ca-O_{II}$: 2,39 (2,38 » » »)	
$Ca-O_{II}$: 2,53 (2,38 » » »)	
$Ca-O_{II}$: 3,64 (2,38 » » »)	

8. Schluß.

Neben der Einsicht in die Struktur und die Verwandtschaftsbeziehungen der untersuchten Verbindung darf als wesentliches Ergebnis dieser Arbeit die Erkenntnis angesehen werden, daß die Verbindung statt der bisher angenommenen Zusammensetzung $5CaO:3Al_2O_3$ ein Kalk-Tonerdeverhältnis von 12:7 haben muß.

Um diese zunächst durch rein strukture geometrische Schlußfolgerungen gewonnene Erkenntnis auch auf anderem Wege zu prüfen, wurde eine Schmelze mit der genauen Zusammensetzung 12:7 hergestellt. Sie erwies sich unter dem Mikroskop wesentlich homogener als die frühere 5:3-Schmelze. Auch das Röntgenbild zeigte keine Fremddlinien.

Nach dem Gleichgewichtsdiagramm des binären Systems Kalk—Tonerde (siehe Fig. 5) müßte eine Schmelze der Zusammensetzung 5:3 homogen sein, während die 12:7-Schmelze 4% $3CaO \cdot Al_2O_3$ enthalten müßte. Dies ist aber

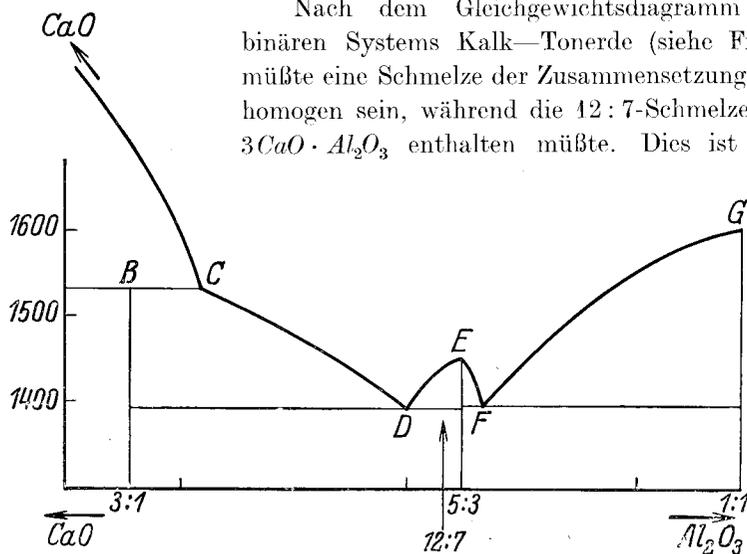


Fig. 5. Ausschnitt aus dem Schmelzdiagramm $CaO-Al_2O_3$ (nach Rankin) mit Eintragung der Verbindung $12CaO:7Al_2O_3$.

1) Vgl. Schiebold, E., Kristallstruktur d. Silikate, Erg. d. exakt. Naturw. XII, 265.

nicht der Fall. Um diesen Schluß quantitativ zu erhärten, wurde folgendermaßen vorgegangen: Einem Präparat von der Zusammensetzung 5:3 wurden 4% $3CaO \cdot Al_2O_3$ mechanisch zugemischt. In dem Röntgenbild dieses Gemischs war die freiliegende Hauptlinie des $3CaO \cdot Al_2O_3$ deutlich zu sehen. Wurde das Gemisch niedergeschmolzen, so verschwand die Linie einwandfrei. Dieser Versuch wurde mehrfach reproduziert. Daraus folgt, daß eine Schmelze von der Zusammensetzung $12CaO : 7Al_2O_3$ innerhalb der röntgenographischen Nachweisgrenze von $3CaO \cdot Al_2O_3$ (etwa 4%) homogen ist. Der Gegenbeweis, daß nämlich eine Schmelze von der Zusammensetzung 5:3 inhomogen ist, d. h. bei Annahme von 12:7 als Verbindung 4,5% $CaO \cdot Al_2O_3$ enthält, kann röntgenographisch nicht geführt werden, da 4,5% $CaO \cdot Al_2O_3$ schon in einer mechanischen Mischung nicht zu erkennen sind. Die Interferenzintensität des $CaO \cdot Al_2O_3$ ist wegen seiner niedrigeren Symmetrie erheblich kleiner als die des kubischen $3CaO \cdot Al_2O_3$. Hier ist aber der oben erwähnte mikroskopische Nachweis entscheidend, daß eine 5:3-Schmelze auch bei sorgfältigster Versuchsführung nicht homogen zu erhalten ist, sondern immer doppelbrechende Anteile in der Größenordnung von 5% enthält.

Es ist beabsichtigt, unsere neue Auffassung von der Zusammensetzung der Verbindung »Pentacalciumtrialuminat« auch noch durch eine genaue Untersuchung des Schmelzdiagramms im fraglichen Bereich zu bestätigen.

Zusammenfassung.

Aus einer Schmelze von der Zusammensetzung des Pentacalciumtrialuminats werden Einkristalle gewonnen. Es wird daran die Dichte zu $2,69 \text{ g/cm}^3$ und die Würfelkante zu $11,95 \text{ \AA}$ bestimmt. Wahrscheinliche Raumgruppe ist T_d^6 . Eine gut mit den experimentell gefundenen Intensitäten übereinstimmende Anordnung erhält man unter der Annahme, daß die wahre Zusammensetzung der Verbindung nicht $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ ist, sondern $12CaO \cdot 7Al_2O_3$; hiervon befinden sich 2 Moleküle in der Elementarzelle. Die gefundene Anordnung ist granatähnlich, nur sind die AlO_6 -Oktaeder und die Hälfte der SiO_4 -Tetraeder des Granats durch AlO_4 -Tetraeder ersetzt. Für zwei überzählige Sauerstoffatome wird statistische Verteilung angenommen. Die neue Auffassung von der Zusammensetzung der Verbindung wird durch den röntgenographischen und mikroskopischen Homogenitätsbeweis einer gesinterten oder geschmolzenen 12:7-Mischung gestützt.

Eingegangen den 6. August 1936.
