

Ein Beitrag zum Aufbau des Kalzium-Titan(III)-Aluminats

Strukturuntersuchung an $\text{CaO} \cdot 6 (\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_3$

Von

A. Wittmann, K. Seifert und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen
Hochschule Wien

(Eingegangen am 7. Februar 1958)

Die Struktur von $\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ wird an Einkristallen der Zusammensetzung $\text{CaO} \cdot 6 (\text{Al}_{0,84} \text{Ti}_{0,16})_2\text{O}_3$ mittels einer ein-dimensionalen Fourier-Synthese überprüft. Die z-Parameter erfahren gegenüber den Werten für Magnetoplumbit $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ eine geringe Verschiebung. Der Austausch von Al^{3+} - durch Ti^{3+} -Ionen erfolgt bei der Kristallart aus Ferrotitanschlacke in stärkerem Ausmaß als im CaO -haltigen Schmelzkorund.

Aus einer bei der technischen Ferrotitan-Erzeugung anfallenden Schlacke lassen sich neben den Phasen Titanitrid bzw. $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$, Wüstit und metallischem Eisen unter anderem gut ausgebildete, mehrere mm große Plättchen von hexagonalem Habitus isolieren. Die dunklen, metallisch glänzenden Kristalle spalten gut nach der Plättchenebene (0001). Die Mohs-Härte ist ca 7, die Mikrohärtigkeit beträgt bei 20–40 g Belastung rund 1080 kg/mm², doch sind die Streuungen erheblich. Gelegentlich findet man viel höhere Werte (1300–1600 kg/mm²).

Eine Analyse liefert folgende Werte:

CaO	8,65%
Ti ₂ O ₃	21,15%
Al ₂ O ₃	70,20%

Dies ist sowohl mit $3 \text{CaO} \cdot 16 (\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ als auch $\text{CaO} \cdot 6 (\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ vereinbar. Bei der Isolierung dieser Kristalle war eine geringe Verunreinigung durch aufgewachsene, mikroskopisch kleine Teilchen von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ nicht völlig zu vermeiden. Das Analysenergebnis wird dadurch nicht wesentlich beeinflusst. Trotz der besseren Übereinstimmung mit $3 \text{CaO} \cdot 16 (\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ kann dieser Formel kein Vorzug gegeben werden.

Die Ca-Ti(III)-Aluminat-Kristalle sind in konz. NaOH unlöslich, lösen sich in konz. HCl, konz. HNO₃ und Königswasser nur unvollständig, in H₂SO₄ — wenn auch langsam — vollständig. In einer Borax-Soda-Schmelze erfolgt der Aufschluß leicht, in KHSO₄ und Na₂CO₃ langsamer, aber ebenfalls quantitativ. Bei langem Einwirken von Wasser (R. T.) gehen zuerst Ca²⁺-Ionen in Lösung und in der Folge zerfällt die Verbindung unter Abscheidung von flockigen Oxyden bzw. Oxydhydraten. Beim Erhitzen an Luft auf ca. 1000° C tritt eine Gewichtszunahme von rund 1,5% auf; es bildet sich ein lockeres, helles Pulver, in dem Rutil nachgewiesen werden kann. Die Hauptmenge des geglühten Produktes ist dem reinen CaO · 6 Al₂O₃ zuzuordnen.

Ca-Ti(III)-Aluminate kommen, wie *N. E. Filonenko*¹ sowie *N. G. Schrevelius*² zeigen konnten, auch in CaO-haltigen Schmelzkorunden vor und lassen sich nach obigem Autor² röntgenographisch dann leicht nachweisen, wenn der CaO-Gehalt höher als 0,6% liegt. Dabei handelt es sich, wie oben angegeben, um den Austausch von Al³⁺- durch Ti³⁺-Ionen im Al₂O₃-reichsten Kalzium-Aluminat, das in der Literatur meist als CaO · 6 Al₂O₃ formuliert wird. Bei *Filonenko* wird ein CaO · 6 (Al_{0,93}, Ti_{0,07})₂O₃, bei *Schrevelius* ein Einbau von Ti₂O₃ bis CaO · 6 (Al_{0,90}Ti_{0,10})₂O₃ erwähnt³. Für die letztgenannte Zusammensetzung werden die Gitterparameter: $a = 5,57$ und $c = 21,96$ Å gefunden. Der Ersatz von Al³⁺- durch Ti³⁺-Ionen bewirkt naturgemäß Gitteraufweitung. Der Austausch überrascht nicht, vermag doch Korund Ti₂O₃ homogen aufzunehmen⁴. Über die Existenz eines CaO · 6 Ti₂O₃ ist bis jetzt nichts bekannt.

Ein analoger Fall wurde von *A. Burdese* und *C. Brisi*⁵ beim Ersatz von Al³⁺- durch Fe³⁺- Ionen in CaO · 6 (Al, Fe)₂O₃ studiert. Der Austausch geht bis CaO · 6 (Al_{0,5} Fe_{0,5})₂O₃.

Röntgenographische Untersuchung

Die weitgehende Ähnlichkeit des Pulverdiagramms der aus Ferrotitan-schlacke isolierten Kristallart mit jenem von CaO · 6 Al₂O₃ legt Isotypie bzw. eine Verwandtschaft nahe. Das heißt, auf diese Formel bezogen ist noch mehr Al durch Ti ausgetauscht als in der entsprechenden Phase des CaO-haltigen Schmelzkorunds.

¹ *N. E. Filonenko*, C. r. acad. sci., U.S.S.R. **48** (6), 430 (1945).

² *N. G. Schrevelius*, J. Amer. Ceram. Soc. **31**, 170 (1948).

³ Hierbei wurde zugrunde gelegt, daß alles CaO zum Hexaaluminat abbindet und sämtliches Ti₂O₃ in dieser Phase und nicht in α -Al₂O₃ gelöst wird. Teilt man den Ti₂O₃-Gehalt gemäß der Anteile auf beide Phasen auf, dann ist der Austausch in CaO · 6 Al₂O₃ wesentlich geringer.

⁴ *St. F. Adler* und *P. W. Selwood*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 346 (1954).

⁵ *A. Burdese* und *C. Brisi*, Ann. Chimica **41**, 564 (1951).

Aus DK- und *Weißenberg*-Aufnahmen um $[0001]$, $[10\bar{1}0]$ und $[11\bar{2}0]$ ergibt sich eine Bestätigung der hexagonalen Zelle mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned}
 a &= 5,591 \pm 0,003 \text{ k X. E.} \\
 c &= 21,954 \pm 0,005 \text{ k X. E}^6. \\
 c/a &= 3,927.
 \end{aligned}$$

Mit der Auslöschung ($hh2\bar{h}l$) nur für $l = 2n$ gelangt man zu den Raumsystemen D_{6h}^4 (bzw. C_{6v}^4 und D_{3h}^4). Die experimentell bestimmte Dichte von 3,66 g/cm führt unter Zugrundelegung der Formel $Me_1^{II}O \cdot 6 Me_2^{III}O_3$ auf $Z = 2,03 \sim 2$, also $Me_2^{II}Me_{24}^{III}O_{38}$.

Für $CaO \cdot 6 Al_2O_3$ bzw. den damit isotypen Magnetoplumbit hat *V. Adelsköld*⁷ eine Struktur ermittelt, welche mit dem $\beta-Al_2O_3$ -Gitter ($Na_2Al_{22}O_{34}$) in enger Beziehung steht, nachdem bereits von *K. Lagerqvist*, *S. Wallmark* und *A. Westgren*⁸ auf die Isotypie mit dem Magnetoplumbit aufmerksam gemacht worden war. Allerdings sprachen die meisten analytischen Befunde für die Formel $3 CaO \cdot 16 Al_2O_3$ usw.

Aluminium ist in dieser Struktur sowohl tetraedrisch wie oktaedrisch von Sauerstoffanionen umgeben. Zwei Al-Positionen weisen die Koordinationszahl 5 auf. Da die oktaedrische Konfiguration bei weitem überwiegt, und selbst die Abstände in der 4er- und 5er-Koordination nach den von *Adelsköld* angegebenen Parametern bemerkenswert groß sind, ist ein statistischer Austausch von Al^{3+} - durch Ti^{3+} -Ionen naheliegend. Kalzium ist von 21 O^{2-} -Ionen umgeben.

Tabelle 1. z-Parameter der $PbO \cdot 6 Fe_2O_3$ -Struktur

	$\beta-Al_2O_3$ ($Na_2Al_{22}O_{34}$) <i>Beevers, Ross</i>	$PbO \cdot 6 Fe_2O_3$ <i>Adelsköld</i>	$CaO \cdot 6(Al, Ti)_3O_3$ <i>diese Arbeit</i>
4 Me^{III} in 4 f)	0,022	0,028	0,029 ₅
4 Me^{III} in 4 f)	0,178	0,189	0,188
12 Me^{III} in 12 k)	0,106	0,108	0,109
4 O in 4 e)	0,144	0,150	0,152
4 O in 4 f)	-0,050	-0,050	-0,055
12 O in 12 k)	0,144	0,150	0,152
12 O in 12 k)	0,050	0,050	0,055

Die von *C. A. Beevers* und *M. A. S. Ross*⁹ für das $\beta-Al_2O_3$ ermittelten Parameter wurden für die mit Magnetoplumbit vergleichbaren bereits

⁶ Der a-Wert liegt, dem größeren Austausch entsprechend, höher als bei *Schrevelius*, während der c-Parameter praktisch gleich groß ist.

⁷ *V. Adelsköld*, Ark. kemi, mineral. geol. **12 A**, Nr. 29, 1 (1938).

⁸ *K. Lagerqvist*, *S. Wallmark* und *A. Westgren*, Z. anorg. allg. Chem. **234**, 1 (1937).

⁹ *C. A. Beevers* und *M. A. S. Ross*, Z. Kristallogr. **97**, 59 (1937).

durch *Adelsköld*, leicht abgeändert, in die $\text{PbO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Struktur übernommen. Um den isotypen Aufbau des Ca-Ti(III)-Aluminats zu sichern, wurden die (000*l*)-Reflexe mit beiden Vorschlägen gerechnet. Es zeigte

Tabelle 2. Intensitätsberechnung der (000*l*)-Reflexe; *Weißenberg*-Aufnahme um $[10\bar{1}0]$, Äquator; MoK-Strahlung

(000 <i>l</i>)	Int.ber.	Int.beob.
(0002)	1,8	n. b.
(0004)	10,7	10
(0006)	14,4	14
(0008)	22,2	20
(00010)	21,9	25
(00012)	0,5	0
(00014)	42,5	28
(00016)	5,1	8
(00018)	2,3 + 7,5	9
(00020)	22,8	30
(00022)	10,6	7
(00024)	4,3	8
(00026)	0,6	3
(00028)	7,7	5
(00030)	1,9	3
(00032)	0,6	1
(00034)	>0,1	0
(00036)	7,3	4
(00038)	2,8	2
(00040)	0,1	1

sich, daß die beobachteten Intensitäten besser mit den von *Adelsköld* eingeführten Werten in Einklang zu bringen sind. Eine weitere Schärfung der *z*-Parameter gelang durch eine eindimensionale *Fourier*-Synthese (Tabelle 1). Der R_F -Wert ist etwa 20%. Bei den in Tabelle 2 angeführten Intensitäten wurde die Absorption berücksichtigt. Die *x*-Parameter übernahmen wir von *Adelsköld* und kontrollierten damit die Intensitäten am Äquator einer DK-Aufnahme um [0001].

Die interatomaren Abstände sind für die tetraedrische Umgebung: $\text{Me}^{\text{III}}-\text{O} = 1,73(3)$ und $1,84 \text{ \AA}$; für die 5er-Koordination: $1,80(3)$ und $2,15(2) \text{ \AA}$; für die oktaedrische Umgebung: $1,81(3)$ und $1,97(3)$; $1,85(3)$ und $2,00(3) \text{ \AA}$. Die Abstände $\text{Ca}-\text{O}$ sind: $2,69(6)$ und $2,80(6) \text{ \AA}$.

Nach diesen Befunden ist ein weitgehender Austausch von Al^{3+} - durch Ti^{3+} -Ionen, also die Bildung eines $\text{CaO} \cdot 6 \text{Ti}_2\text{O}_3$ wahrscheinlich.

Diese Arbeit entstand durch Hilfe seitens der Treibacher Chem. Werke A. G., Treibach, Kärnten. Wir benützen die Gelegenheit, den leitenden Herren an dieser Stelle zu danken.