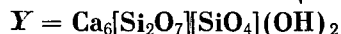


Р. М. ГАНИЕВ, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЦЕМЕНТНОЙ ФАЗЫ



Фаза $Y = 6\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \equiv \text{C}_6\text{S}_3\text{H}$ занимает видное место в ряду кальциевых гидросиликатов (¹⁻³). Неизменное ее появление среди продуктов гидратации цементного клинкера, индифферентность к составу и стехиометрии исходной шихты (фаза Y возникает при гидротермальной обработке смесей как из силикатов $\beta\text{-C}_2\text{S}$, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, так и более элементарных $\text{CaO} + \text{SiO}_2$, $\text{CaO} + \text{кварц}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2$, $\text{CaCO}_3 + \text{кварц}$ и др.), устойчивость в широком интервале температур (до 800°) и давлений (до 2000 атм.) делает фазу Y одним из самых стабильных продуктов гидратации Са-силикатов, и тем самым вынуждает часто по-иному представлять ход реакций при низкотемпературном гидротермальном синтезе, а также в процессах гидратации и твердения цементных минералов. Тем не менее, до сих пор расшифровка структуры фазы Y не удавалась.

Для нашего рентгеноструктурного анализа были отобраны неограниченные монокристаллы размером 0,1—0,2 мм. Приведенные по Б. Н. Делоне (⁴) трансляции выбранной триклинной ячейки являются кратчайшими и согласуются с ранее установленными в (²): $a = 6,85$, $b = 6,95$, $c = 12,90 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ 45' \pm 15'$; $\beta = 97^\circ 20' \pm 20'$; $\gamma = 98^\circ 15' \pm 15'$; $Z = 2\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Трехмерная функция Патерсона $P(uvw)$ построена по ~ 1800 ненулевым отражениям * $0kl - 4kl$, $h0l$. Большое число — 18 средних атомов (12 катионов Са и 6 близких по рассеивающей способности Si) в ячейке на фоне 26 легких О было причиной многочисленных наложений и перекрытий межатомных векторов Са — Са, Са — Si, Са — О и Si — Si и делало невозможной их прямую интерпретацию.

Выделить основную (точечную) систему (о.с.) из векторной удалось при помощи недавно введенного в нашу рентгеноструктурную практику метода «кратных пиков» (^{6, 7}). На этапе восьмивершинников были фиксированы сначала 10 точек о.с. из 18, а затем и остальные 8. Однако положение этих 18 точек о.с. казались не связанными центром симметрии, и поэтому (во избежание предвзятости, ср. (⁸)) дальнейшая расшифровка структуры велась в рамках ацентричной группы $P1$ **.

Коэффициент расходимости на этом этапе был 0,43. На первой же карте электронной плотности $\rho(xyz)$ бросалось в глаза закономерное чередование максимумов с периодичностью $\sim b/2$ и $\sim c/6$ и $a/2$. Эта сетка существенно затруднила как идентификацию точек о.с., так и дальнейшую расшифровку. Хотя на долю 12 атомов Са и 6 Si приходится более 60% рассеивающей способности ячейки, R -фактор не снижался далее 0,40. Подключение значительно более легких О (с обязательным контролем по $P(uvw)$ — процесс, аналогичный описанному в (^{6, 7})) позволило несколькими циклами синтезов $\rho(xyz)$ выключить ложные пики, а в рамках груп-

* MoK_α -излучение, $\max \sin \theta / \lambda = 1,2 \text{ \AA}^{-1}$, интенсивности оценены по $\sqrt{2}$ -шкале почернения, поглощение не учитывалось ввиду изометричности достаточно малого образца ($\sim 0,1 \times 0,15 \times 0,1 \text{ мм}$), а также из-за отсутствия в ячейке атомов, выделяющихся по своей рассеивающей способности. Последнее исключало оговорки при статистическом анализе интенсивностей (⁵), и по его результатам наиболее вероятной была федоровская группа $P1$.

** Впоследствии выяснилось, что две точки выделенной о.с. — «чужие» — не соответствуют атомам, и именно они нарушали центросимметричность.

ны $P1$ снизить ${}_1R_{hkl}$ до 0,21 без введения тепловой поправки (1800 отражений; $\sin \theta / \lambda \leq 1,2 \text{ \AA}^{-1}$).

На этой стадии мы все же вернулись к центросимметричному варианту. Уточнение МНК привело к снижению ${}_1R_{hkl}$ от первоначального 0,25 до 0,128 при ${}_1B_{hkl}$ — изотропной тепловой поправке $0,17 \text{ \AA}^2$ (соответствующие ${}_1R_{hh}$ и ${}_1B_{hh}$ равны 0,128 и $0,17 \text{ \AA}^2$). При отсутствии явного преимущества одного из вариантов естественно остановиться на центросимметричном, и для него заключительные координаты атомов приведены в табл. 1.

Три независимых Si локализуются в тетраэдрах. Расстояния $\text{Si}_1 - \text{O} = 1,63-1,65 \text{ \AA}$ при ребрах тетраэдра $\text{O} - \text{O} = 2,61-2,75 \text{ \AA}$; $\text{Si}_2 - \text{O} =$

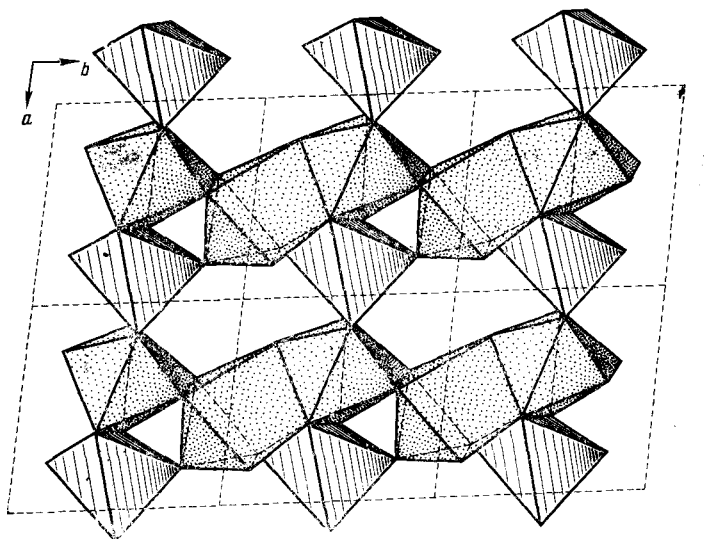


Рис. 1. Структура фазы Y. Трельяжная стенка из Са-полупед-ров

$= 1,63-1,65 \text{ \AA}$, при $\text{O} - \text{O} = 2,61-2,77 \text{ \AA}$ и $\text{Si}_3 - \text{O} = 1,59-1,65 \text{ \AA}$ при $\text{O} - \text{O} = 2,54-2,75 \text{ \AA}$.

Из шести кристаллографически независимых катионов Са три окружены по октаэдру: $\text{Ca}_2 - \text{O} = 2,32-2,52 \text{ \AA}$, $\text{Ca}_3 - \text{O} = 2,28-2,51 \text{ \AA}$ и $\text{Ca}_5 - \text{O} = 2,29-2,64 \text{ \AA}$, причем у Ca_3 и Ca_5 можно выделить по одному

Таблица 1

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c
Ca_1	0,082	0,194	0,403	O_3	0,615	0,184	0,806
Ca_2	0,192	0,206	0,489	O_4	0,747	0,153	0,174
Ca_3	0,315	0,191	0,876	O_5	0,988	0,149	0,910
Ca_4	0,560	0,034	0,321	$\text{O}_6-(\text{OH})$	0,229	0,165	0,300
Ca_5	0,894	0,463	0,291	O_7	0,850	0,130	0,486
Ca_6	0,595	0,477	0,703	$\text{O}_8-(\text{OH})$	0,192	0,210	0,685
Si_1	0,618	0,291	0,098	O_9	0,530	0,215	0,565
Si_2	0,809	0,285	0,885	O_{10}	0,743	0,336	0,999
Si_3	0,715	0,299	0,509	O_{11}	0,643	0,363	0,393
O_1	0,614	0,490	0,166	O_{12}	0,836	0,482	0,581
O_2	0,394	0,188	0,053	O_{13}	0,112	0,510	0,170

удлиненному расстоянию (2,51 и $2,64 \text{ \AA}$) среди $2,28-2,43 \text{ \AA}$, а у Ca_2 -катиона — два ($\sim 2,50 \text{ \AA}$) на фоне четырех $2,32-2,38 \text{ \AA}$. Три остальных Са расположены в достаточно обычных для крупных катионов семивершинниках: тригональная призма плюс полуктаэдр. В них также один из лигандов отстоит от ядра дальше остальных: $\text{Ca}_6 - \text{O} = 2,31-2,48$ и $2,61 \text{ \AA}$,

$\text{Ca}_4 - \text{O} = 2,31 - 2,57$ и $2,72 \text{ \AA}$, $\text{Ca}_1 - \text{O} = 2,31 - 2,63$ и $2,84 \text{ \AA}$. Последнее расстояние более чем на 15% превышает среднее $\text{Ca}_1 - \text{O} (= 2,45 \text{ \AA})$, и в дальнейшем (при описании структуры) Ca_1 -полиэдр был принят октаэдром.

В структуре этого более сложного цементного силиката можно в первую очередь выделить параллельную (001) стенку из Ca-полиэдров (рис. 1). В отличие от описанных ранее в силикатах кальция и еще более крупных катионов ($^{8-10}$) и др.) стенка не сплошная, но трельяжная: в ней параллельные оси b бесконечные цепочки из Ca-семивершинников (Ca_4 и Ca_6)

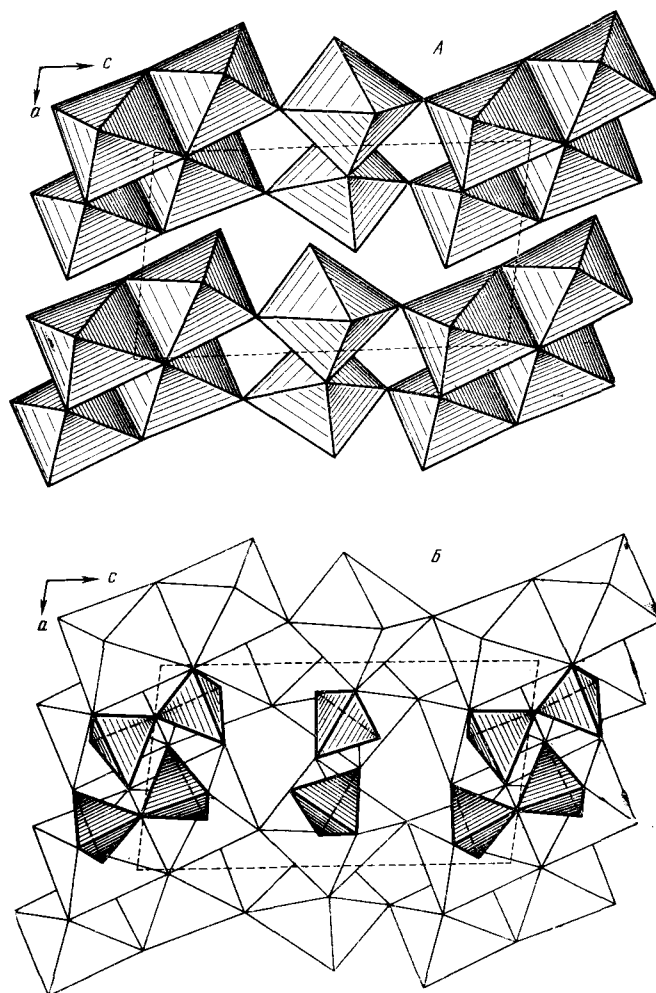


Рис. 2. Фаза Y проекция xz . Выделены: A — бесконечные ленты из Ca-октаэдров; B — на фоне Ca-мотива связи из ортотетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$

соединены дискретными октаэдрами (Ca_5). В окнах располагаются группы OH^{1-} , о роли которых сказано далее.

Вдоль оси c ячейку рассекают две такие стенки, связанные друг с другом центрами инверсии. Последние расположены в зазорах между стенками, и это позволяет зазорам иметь разную ширину, как то недавно было обнаружено и показалось неожиданным в тундрите $^{(10)}$. В фазе Y один зазор в два раза шире другого, и в этих зазорах помещаются связывающие стенки группы из четырех Ca-октаэдров (Ca_1 и Ca_3) в широких и пары (Ca_2) в узких. Через окна в стенках (и через посредство групп OH) четверки и пары соединены в непрерывные ленты и, таким образом, весь кар-

кас из шести сортов Са-полиэдров представляется трехмерным трельяжем с отсеками — каналами двух разных сечений.

Вдоль оси *a* (рис. 2) ленты соединяются между собой островными кремнекислородными радикалами: пары октаэдров двумя ортогруппами $[\text{SiO}_4]$, четверки двумя диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. В пустом октаэдре между двумя ортогруппами находится центр симметрии, и точно так же пустой центросимметрический октаэдр связывает правый тетраэдр одной диортогруппы с левым тетраэдром другой. Другие центры симметрии находятся на общих ребрах группы из двух октаэдров и центральной пары в четверке. В последнем центре выбрано начало ячейки.

Фаза *Y* представляет собой первый Са-силикат и, наряду с эпидотом, цоизитом и $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{Zn}_4[\text{SiO}_4]_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (¹¹), — один из немногих силикатов, в структуре которых сосуществуют орто- и диортосиликатные группы.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Dent-Glasser, D. M. Roy, Am. Mineral., 44, 447 (1959). ² L. Dent-Glasser, H. Funk et al., J. Appl. Chem., 11, 5 (1961). ³ В. С. Бакшутлов, Р. М. Ганиев, В. А. Кузнецов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Неорг. материалы, 4, 2146 (1968). ⁴ V. Balashov, Acta crystallogr., 9, 319 (1956). ⁵ E. R. Howells et al., Acta crystallogr., 3, 210 (1950). ⁶ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, 9, 820 (1968). ⁷ Э. А. Кузьмин, Диссертация, М., 1968. ⁸ Р. Ф. Смирнова, И. М. Руманова, Н. В. Белов, Зап. Всесоюз. минералог. общ., 84, 159 (1955). ⁹ В. И. Симонов, Н. В. Белов, Кристаллография, 12, 848 (1967). ¹⁰ Н. Г. Шумяцкая, В. В. Илюхин, А. А. Воронков, Н. В. Белов, ДАН, 185, 1289 (1969). ¹¹ Д. Ю. Пущаровский, Е. А. Победимская, Н. В. Белов, ДАН, 185, 1045 (1969).