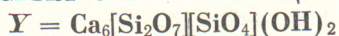


Р. М. ГАНИЕВ, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЦЕМЕНТНОЙ ФАЗЫ



Фаза $Y = 6CaO \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O \equiv C_6S_3H$ 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 $\beta-C_2S$, $\gamma-C_2S$, $C_2SH(A)$, так и более элементарных $CaO + SiO_2$, $CaO +$ кварц, $Ca(OH)_2 + SiO_2$, $CaCO_3 +$ 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 монокристалльные обломки 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): $a = 6,85$, $b = 6,95$, $c = 12,90 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ 45' \pm 15'$; $\beta = 97^\circ 20' \pm 20'$; $\gamma = 98^\circ 15' \pm 15'$; $Z = 2Ca_6Si_3O_{12} \cdot H_2O$. 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 положения 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 ($\sim 0,1 \times 0,15 \times 0,1$ мм), а также из-за отсутствия в ячейке атомов, выделяющихся по своей рассеивающей способности. Последнее исключало оговорки при статистическом анализе интенсивностей (8), 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.

пы $P1$ 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 centrosymmetric 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 ${}_1R_{hkl}$ и ${}_1B_{hkl}$ равны 0,128 и $0,17 \text{ \AA}^2$). При отсутствии явного преимущества одного из вариантов естественно остановиться на centrosymmetric, и для него заключительные координаты атомов приведены в табл. 1.

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

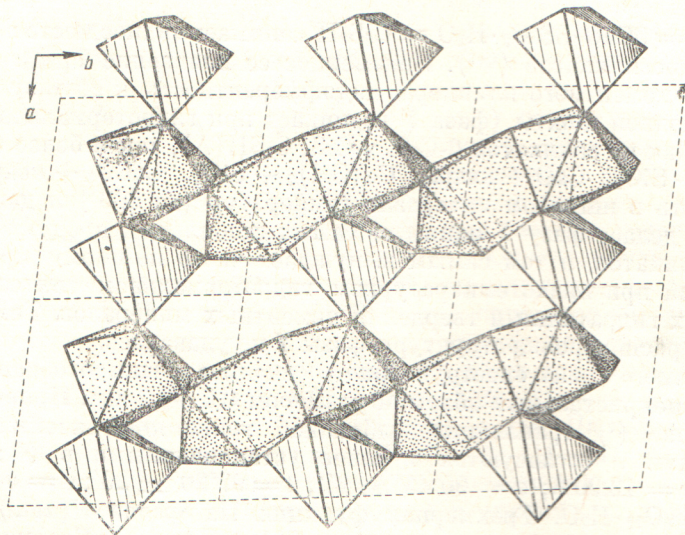


Рис. 1. Структура фазы Y. Трельяжная стенка из Ca-полиэдров

$= 1,63 - 1,65 \text{ \AA}$, 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 Ca 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	0,468	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	0,368	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 \AA) среди 2,28—2,43 \AA , а у Ca_2 -катиона — два ($\sim 2,50 \text{ \AA}$) на фоне четырех 2,32—2,38 \AA . Три остальных Ca расположены в достаточно обычных для крупных катионов семивершинниках: тригональная призма плюс полуоктаэдр. В них также один из лигандов отстоит от ядра дальше остальных: $\text{Ca}_6 - \text{O} = 2,31 - 2,48$ и 2,61 \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)

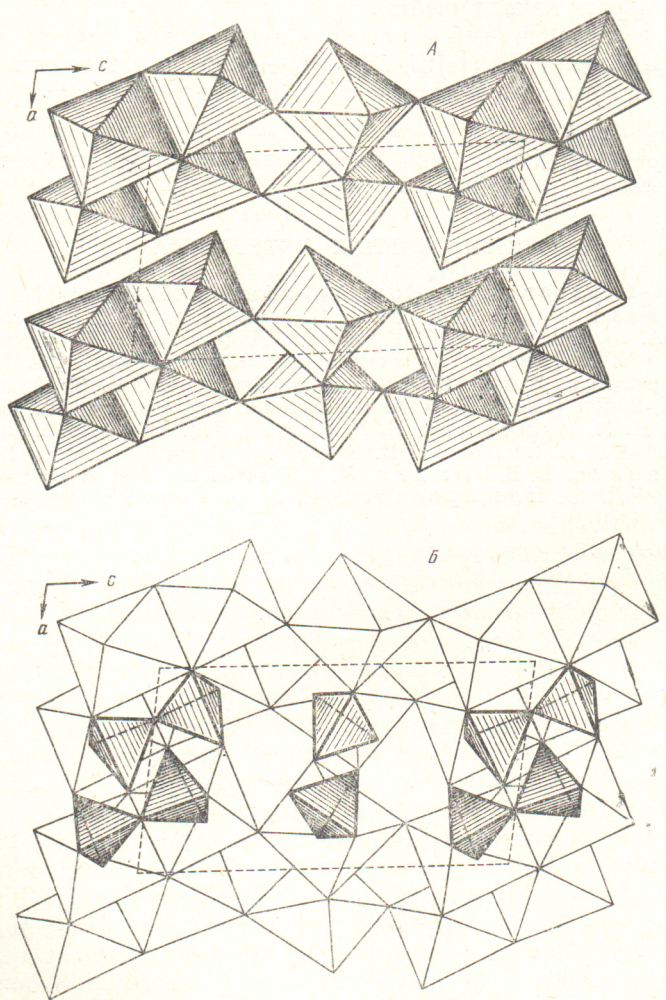


Рис. 2. Фаза Y проекция xz . Выделены: A — бесконечные ленты из Ca-октаэдров; B — на фоне Ca-мотива связки из ортотетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и диортотетраэдров $[\text{Si}_2\text{O}_7]$

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 *У* 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. Бакшуттов, Р. М. Ганнев, 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. Всесоюзн. 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. Пушаровский, Е. А. Победимская, Н. В. Белов, *ДАН*, **185**, 1045 (1969).