

Е. Н. ТРЕУШНИКОВ, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ФАЗЫ
ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА Са-ХЛОРОТОСИЛИКАТА $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$**

Применение CaCl_2 в качестве добавки к цементному клинкеру (в целях регулировки процесса твердения бетона) нередко вызывает коррозию арматуры с последующим разрушением бетонных изделий. Достаточно обоснована точка зрения, что при взаимодействии кальциевых силикатов с CaCl_2 (или HCl) в портланд-цементном клинкере возникают метастабиль-

Т а б л и ц а 1

Координаты базисных атомов $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$

Атомы	x, y, z			Атомы	x, y, z		
	x	y	z		x	y	z
Ca_I	0,1955	0,7428	0,0453	Si	0,1209	0,2493	0,0306
Ca_{II}	0,0789	0,4565	0,2745	O_1	0,235	0,416	0,409
Ca_{III}	0,4286	0,2230	0,1118	O_2	0,022	0,069	0,003
Cl_1	0,5078	0,7899	0,1240	O_3	0,017	0,499	0,421
Cl_2	0,2833	0,8233	0,3174	O_4	0,017	0,489	0,393

ные Са-хлорсиликаты, которые распадаются при гидратации. Выделяющийся активный Cl (или HCl) становится разрушающим агентом, и естествен интерес к строению этих неустойчивых соединений, в частности синтезированного * Са-хлорсиликата $\text{Ca}_5\text{SO}_4 \cdot \text{CaCl}_2 = \text{Ca}_5[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$.

Монокристаллы $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$ быстро разрушались под воздействием рентгеновских лучей и при гидратации, и для сохранности образцы покрывались защитной лаковой пленкой. Все же для получения первоначальных сведений о ячейке и трехмерного набора экспериментальных интенсивностей пришлось использовать несколько образцов. Моноклинная ячейка с параметрами $a = 9,79$, $b = 6,76$, $c = 10,96$ Å, $\beta = 105^\circ 24'$ содержит $Z = 4$ единицы $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$. Федоровская группа $C_{2h}^5 = P \frac{2_1}{c}$.

Трехмерная функция Патерсона $P(uvw)$ построена по ~ 1400 ненулевым отражениям $h0l - h5l$, $0kl - 1kl$ (МоК α -излучение, $\max \sin \theta/\lambda = 0,95$ Å $^{-1}$, интенсивности оценены по $\sqrt{2}$ -шкале почернения). Поглощение не учитывалось ввиду изометричности образцов.

Большое число перекрытий и сосредоточение пиков в двух плоскостях на $v = 0$ и $v = 1/2$ (представляющееся следствием более закономерного расположения «средних» атомов Са, Si, Cl) не позволило провести анализ патерсоновской функции по (1). Выделение основной системы из векторной осуществлено методом кратных пиков. Из 6 атомов основной системы (3Са, 2Cl, Si) непосредственно было выделено 5 при коэффициенте расходимости на первом этапе, равном 0,53. Эти 5 атомов (в предположении одинаковой рассеивающей способности у всех средних атомов) были отправными для

* В. Г. Чухланцев, Уральский Политехнический институт им. С. М. Кирова.

построения первого синтеза электронная плотность $\rho(xyz)$. Уточнение координат исходной пятёрки снизило R до 0,40, добавление шестого катиона — до 0,32, а последующая дифференциация их по трем «сортам» — до 0,28. Остальные атомы локализованы в дальнейшем из цикла карт электронной плотности $\rho(xyz)$. Уточнение м.н.к. снизило R_{int} от 0,19 до 0,11 ($\max \sin \theta/\lambda = 0,95 \text{ \AA}^{-1}$ при изотропной тепловой поправке $B_{int} = -0,82 \text{ \AA}^2$).

Заключительные координаты базисных атомов сведены в табл. 1, а рассчитанные по ним межатомные расстояния — в табл. 2.

У атома Si в почти правильном тетраэдре расстояния Si — O = 1,64—1,66 Å (средние 1,64,) при ребрах тетраэдра O — O = 2,61—2,83 Å. Из трех независимых катионов Ca у первого Ca_I 7 соседей, расположенных по вершинам достаточно обычного полиэдра: тригональная призма плюс полуоктаэдр. В окружении Ca_I четко выделяется ближняя координационная сфера (анионы O²⁻) на расстояниях 2,29—2,41 Å и анионы Cl¹⁻, удаленные на 2,88—2,96 Å. У двух других катионов Ca_{II} и Ca_{III} при одинаковом координационном числе 6 окружение разное. Если вокруг Ca_{II} шесть кислородных лигандов образуют слегка искаженную тригональную призму, то координационный полиэдр для Ca_{III} — сильно искаженный октаэдр, который образован четырьмя анионами Cl¹⁻ (2,80—3,03 Å) и двумя O²⁻ (2,29 и 2,30 Å).

Структура кальциевого хлорортосиликата представлена на рис. 1.

Основными архитектур-

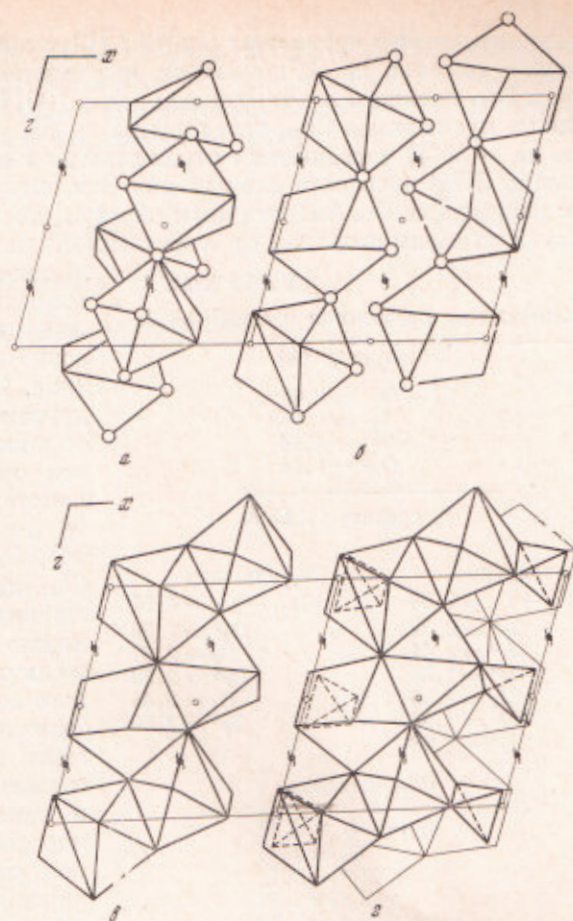


Рис. 1. $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4] \cdot \text{Cl}_2$. Проекция структуры на плоскость xz в полиэдрах. Выделены колонки из Ca_{II} -полиэдров (а), Ca_I -полиэдров (б), лента из $\text{Ca}_I + \text{Ca}_{III}$ (в) и стенка (г). Анионы Cl отмечены кружками

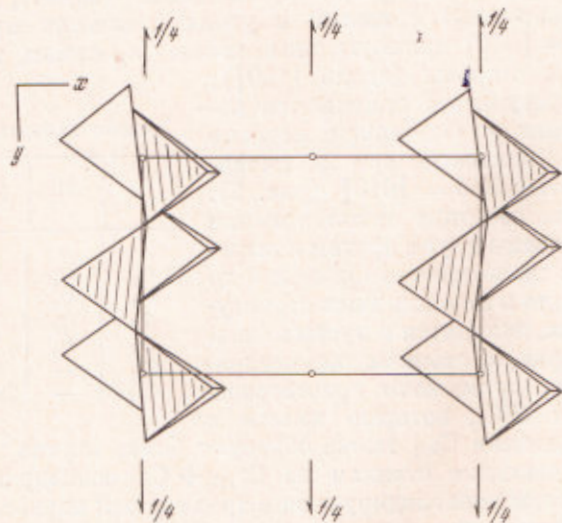


Рис. 2. Цепочки из Ca_{II} -призм вдоль двойной винтовой оси $2_1 [010]$

ными элементами структуры $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$ можно считать бесконечные колонки — цепочки из Ca -полиэдров, каждая колонка из полиэдров одного сорта. Это прежде всего тянущиеся вдоль $[001]$ цепочки, в которых трансляционно идентичные Ca_{III} -октаэдры на одном уровне ($\sim b/4$, а параллельные на $\sim 3b/4$) чередуются с отраженными в «собственной» ($b/4$ и соответственно $3b/4$) плоскости скольжения. Эти октаэдры соединяются друг с другом вершинами Cl_1 . Аналогичным образом, т. е. располагаясь почти на одном уровне по обеим сторонам от «собственной» плоскости скольжения c , уклады-

ваются в более плотные колонки (параллельные только что описанным) и семивершинники Ca_1 . Но если цепочки из Ca_{III} -октаэдров (рис. 1а) располагаются друг над другом (по две вдоль периода b), то колонки из Ca_1 -семивершинников отодвинуты от средних Ca_{III} -цепочек то влево (на уровне $b/4$), то вправо (на уровне $3b/4$) (рис. 1б). На каждом уровне со своей Ca_{III} -цепочкой Ca_1 -семивершинники связаны плотно ребрами, так что можно говорить о планках, каждая из двух параллельных колонок разного сорта. Седьмые вершины Ca_1 -полиэдров и шестые (Cl) Ca_{III} -октаэдров позволяют им менее плотно связаться с Ca_{III} -цепочками выше и ниже лежащих планок (за счет плоскости c поочередно то с нижней, то с верхней). В результате параллельно плоскости yz (100) возникают стенки из Ca_{III} - и Ca_1 -полиэдров, немного ажурные, с центральными «плитами» (балка-

Т а б л и ц а 2
Межатомные расстояния в $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$

Si-тетраэдр (Å)	
Si — O ₁	= 1,66
O ₂	= 1,65
O ₃	= 1,64
O ₄ *	= 1,64
среднее 1,647 Å	
Ca _I -полиэдр	Ca _{II} -полиэдр
Ca _I — O ₁	= 2,33
O ₂ *	= 2,29
O ₃ *	= 2,41
O ₄ *	= 2,38
Cl ₁	= 2,96
Cl ₂	= 2,93
Cl ₂ *	= 2,88
	Ca _{II} — O ₁ = 2,65
	O ₂ * = 2,56
	O ₃ = 2,37
	O ₃ * = 2,36
	O ₄ = 2,41
	O ₄ * = 2,39
Ca _{III} -полиэдр	
Ca _{III} — O ₁	= 2,29
O ₂	= 2,30
Cl ₁ *	= 2,82
Cl ₁ *	= 2,83
Cl ₁ *	= 3,03
Cl ₂ *	= 2,80

ми) из Ca_{III} -октаэдров и выступающими то в одну сторону (вдоль $[100]$), то в другую «ребрами жесткости» — колонками из Ca_1 -семивершинников. Между трансляционно-идентичными (вдоль $[100]$) и не связанными непосредственно стенками в узких просветах продолжают друг друга вдоль $b = [010]$ прямоугольные грани Ca_{III} -призм, тела которых смотрят в разные стороны (вдоль $[100]$); в результате получаются колонки из Ca_{III} -призм, надетые на винтовые оси 2_1 , параллельные $b = [010]$ (рис. 2). Две соседние такие колонки связаны друг с другом центрами симметрии, которые, как то часто в моноклинных структурах, находятся в пустых октаэдрах, к стенкам же последних примыкают ортотетраэдры SiO_4 , которые вместе с призмами Ca_{II} также образуют более тонкие и более ажурные стенки, параллельные стенкам из Ca_{III} + Ca_1 -полиэдров. Совместно чередующиеся стенки консолидируются в трехмерный каркас, выполняющий все кристаллическое пространство.

При весьма разнообразном окружении крупных катионов уравнивание локального баланса валентностей (табл. 3) достигается за счет

Т а б л и ц а 3
Баланс валентностей в структуре $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$

	Si	Ca _I	Ca _{II}	Ca _{III}	Σ
O ₁	4/4	2/7	2/6	2/6	2 — 2/42
O ₂	4/4	2/7	2/6	2/6	2 — 2/42
O ₃	4/4	2/7	2 × 2/6	—	2 — 2/42
O ₄	4/4	2/7	2 × 2/6	—	2 — 2/42
Cl ₁	—	2/7	—	3 × 2/6	1 + 2/7
Cl ₂	—	2 × 2/7	—	2/6	1 — 4/21

участия в каждой вершине обязательно трех полиэдров Са. При существенно разных длинах связей Са — О и Са — Сl это приводит к искажению полиэдров и, как следствие, к малой устойчивости каркаса и вызывает разрушение связей Са — Сl при гидратации соединения.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. В. Борисов, Кристаллография, 9, 603 (1964).