

9. Юрченко Э. Н., Кустова Г. Н., Бацанов С. С. Колебательные спектры неорганических соединений. — Новосибирск : Наука, 1981.—140 с.
10. Hong H. Y.-P. Crystal structures of neodymium meta-phosphate (NdP_3O_9) and ultra-phosphate ($\text{NdP}_5\text{O}_{14}$). — Acta Cryst., 1974, **V30**, p. 468—474.
11. Физико-химическое исследование двойной системы из метафосфатов натрия и свинца / И. В. Мардиросова, Э. В. Полетаев, В. М. Шпакова, Г. А. Бухалова. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1974, **10**, № 4, с. 667—669.
12. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М. : Мир, 1966.—410 с.
13. Лазарев А. Н., Маженов Н. А., Миргородский А. П. Оптические колебания кристалла YPO_4 и его аналогов. Резонансные расщепления колебаний сложных анионов. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, **14**, № 11, с. 2107—2113.
14. Ambruster A. Infrared reflection studies on the phosphates arsenates and vanadates of lutetium and itterium. — J. Phys. Chem. Solids, 1976, **37**, N 3, p. 321—327.
15. Влияние воды в стекле на тушение люминесценции редкоземельного активатора / Е. Г. Бондаренко, Е. И. Галант, С. Г. Луштер, А. К. Пржеvusкий, М. Н. Толстой. — Оптико-мех. промышленность, 1975, № 6, с. 42—44.

Киевский
политехнический институт

Поступила
11.10.82

УДК 667.044.661.862.241.8

ИК-СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

В. В. Руденко, В. Ф. Шабанов, А. С. Костенко

Для теоретического обоснования нового гидрохимического способа [1] нами были изучены взаимодействия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (температура 320° , молярное отношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$, концентрация щелочи $40-160$ г/дм³ по Na_2O). При этом получены осадки, состав которых определяли методами рентгенофазового и химического анализов. Установлено, что осадки представляют смеси гидросиликатов кальция, по рентгенофазовым характеристикам весьма сходные с соединениями, описанными в работах [2—6].

В названных работах отсутствуют полные кристаллохимические сведения об этих соединениях, а рентгеноструктурные данные (сингония, пространственная группа) часто противоречивы. Приведены в основном формулы соединений в виде общего молярного состава, что не отражает структуру кристалла или хотя бы строение аниона и природу кристаллогидратной воды. Это затрудняет проведение кристаллохимической классификации полученных нами гидросиликатов кальция. Поэтому для более глубокого изучения фазового состава осадков в исследуемой системе нами был выполнен анализ их ИК-спектров поглощения в широком интервале частот — от 4000 до 400 см⁻¹. Образцы осадков, обозначенные в порядке возрастания концентрации исходного раствора по Na_2O , готовили прессованием таблеток смеси КВг с 2 % исследуемого вещества. Для проверки воспроизведения спектрограмм из каждого осадка отбирали несколько проб. ИК-спектры пропускания снимали на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре ИКС-14А (рис. 1). Рентгенограммы всех исследуемых осадков были получены на дифрактометре ДРОН-0,5 (рис. 2). Частоты полос поглощения идентифицированных соединений и их отнесение к типам колебаний приведены в таблице. Наличие полос поглощения CO_3^{2-} обусловлено адсорбцией некоторого количества атмосферной углекислоты в процессе приготовления исходных растворов. По характеру качественных изменений спектральных и рентгенофазовых данных, а следовательно, по появлению тех или иных фаз в осадках, всю серию исследуемых образцов можно условно разбить на три группы.

Осадки I группы представлены образцами 1—3. Рентгенограмма образца 1 обнаруживает в основном фазу типа фошагита [4]. Рефлексы образцов 2 и 3 указывают на присутствие в них также небольшого количества соединений типа гиллебрандита $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [5] и кальциевого гидросиликата $6\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6].

Фошагит выражается формулой $\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9)(\text{OH})_2$ [4], а его структура, принадлежащая к моноклинной системе, сходна со структурой

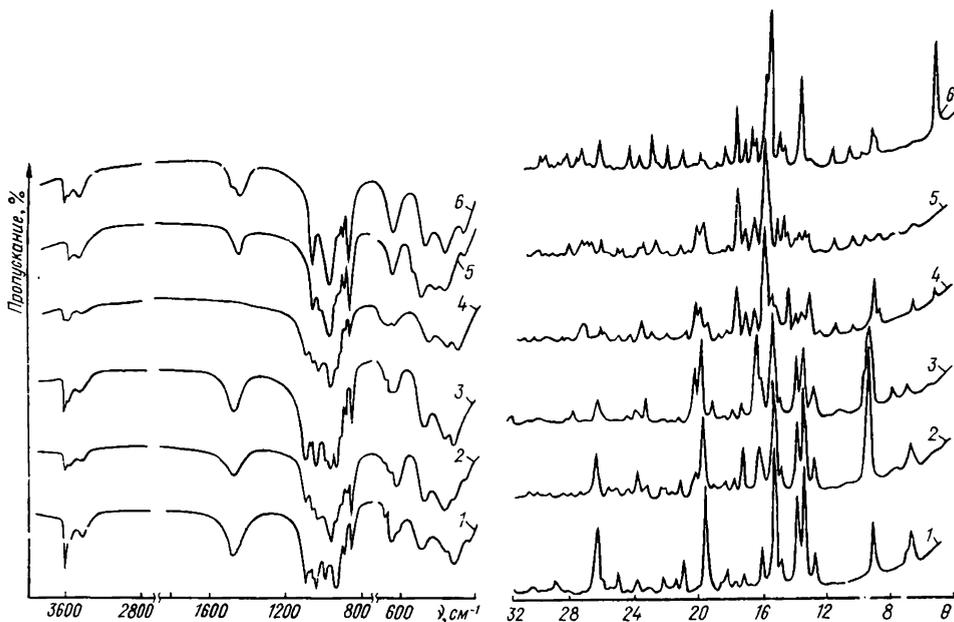


Рис. 1. ИК-спектры пропускания твердых фаз в исследуемой системе при концентрации Na_2O в исходном растворе, г/дм³: 1—40; 2—80; 3—100; 4—120; 5—140; 6—160.

Рис. 2. Дифрактограммы твердых фаз в исследуемой системе при концентрации Na_2O в исходном растворе, г/дм³: 1—40; 2—80; 3—100; 4—120; 5—140; 6—160.

воластонита. Однако структура фошагита включает в себя портландитовые слои $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ленты ксонотлитового типа [7, 8]. Элементарная ячейка, состоящая из двух формульных единиц кроме двух ксонотлитовых молекул $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$, содержит $4\text{Ca}(\text{OH})_2$. Записывая портландитовые молекулы в боковую цепь ксонотлитового ядра, кристаллохимическую формулу фошагита можно представить в виде $\text{Ca}_{12}(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2\cdot(\text{OH})_4\cdot 4\text{Ca}(\text{OH})_2$. Эти выводы подтверждены ИК-спектром образца 1. В области частот валентных колебаний кремнекислородного аниона ($900\text{—}1100\text{ см}^{-1}$) спектру ксонотлита [9] соответствуют четыре максимума поглощения, отвечающие колебаниям

$\nu_{\text{as}}\text{Si—O—Si}$ и групп Si—O^- и $\text{Si}\begin{matrix} \text{O}^- \\ / \\ \text{O}^- \end{matrix}$ кремнекислородных лент.

Характерная для ксонотлита полоса при 1200 см^{-1} отсутствует в спектре фошагита, что можно объяснить значительным уменьшением мостикового угла $\text{Si}\begin{matrix} \text{O} \\ / \\ \text{Si} \end{matrix}$ в последнем (в ксонотлите его значение близко к 180°) [9]. Присутствие структурных группировок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в фошагите отражается на его спектре в области частот колебаний $\nu_{\text{s}}\text{Si—O—Si}$. Вместо четырех интенсивных полос и двух слабых в ксонотлите этим колебаниям в фошагите соответствуют две интенсивные полосы (см. таблицу). Убедительным подтверждением существования указанных группировок является частота колебаний ν_{OH} , которая в образце 1 достигает 3610 см^{-1} , что соответствует значению ν_{OH} в свободных молекулах $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Образцы 1—3		Образец 5		Образец 6	
$\nu, \text{см}^{-1}$	Тип колебаний	$\nu, \text{см}^{-1}$	Тип колебаний	$\nu, \text{см}^{-1}$	Тип колебаний
3610 с.	$\nu \text{ OH}$	3560 ср.		3596 ср.	
3560 ср.				3580 ср.	$\nu \text{ OH}$
3410 ср.		3430 ср.	$\nu \text{ OH}$	3410 ср.	
1080 о. с.		1052 с.	$\nu_{as} \text{ SiOSi}(\text{B}_{1u})$	1053 с.	$\nu_{as} \text{ SiOSi}(\text{B}_{1u})$
1060* п.	$\nu_{as} \text{ SiOSi}$;	1005 п.	$\nu_{as} \text{ SiO}_3(\text{B}_{3u}, \text{B}_{2u})$	957 о. с.	$\nu_{as} \text{ SiO}_3(\text{B}_{3u}, \text{B}_{2u})$
1040* п.	$\nu \text{ Si—O}^-$;	957 о. с.	$\nu'_{as} \text{ SiO}_3(\text{B}_{1u})$	908 ср.	$\nu_s \text{ SiO}_3(\text{B}_{3u})$
1027 о. с.	$\nu \text{ Si} \begin{cases} \text{O}^- \\ \text{O}^- \end{cases}$	903 с.	$\nu_s \text{ SiO}_3(\text{B}_{3u})$	826 с.	$\nu'_s \text{ SiO}_3(\text{B}_{1u})$
977 о. с.		828 с.	$\nu'_s \text{ SiO}_3(\text{B}_{1u})$		
925 о. с.		620 ср.	$\nu_s \text{ SiOSi}(\text{B}_{3u})$	619 с.	$\nu_s \text{ SiOSi}(\text{B}_{3u})$
660 сл.					
649 ср.	$\nu_s \text{ SiOSi}$	562 ср.		534 с.	
630 сл.		535 с.	Деформационные	478 с.	Деформационные
544 с.		502 с.		430	
458 о. с.		480 с.			
414 сл.	Деформационные	430 ср.			

* Частоты поглощения гиллебрандита; остальные максимумы его спектра налагаются на более сильные полосы фошагита.

Ко II группе можно отнести осадок 4, в спектре которого наблюдаются полосы поглощения, характерные для I и III групп. Группу III составляют осадки 5 и 6, каждый из них содержит преимущественно одну фазу. По дифрактограмме образца 5 идентифицировано соединение состава $6\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллы которого [6] отнесены к триклинной сингонии. Набор рефлексов образца 6 согласуется с данными работы [10], согласно которой соединение принадлежит к тригональной системе и выражается формулой $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot (\text{OH})_6$. Тем не менее рентгенограммы осадков 5 и 6 обнаруживают очевидное сходство, а спектроскопические характеристики почти совпадают. Обсуждая структуру соединения $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_6$ и близких к нему минералов куспидина и тиллента, авторы работы [11] пришли к выводу, что в основе кристаллической решетки этих трех соединений одинаковый структурный элемент — тиллентовая лента, звеном которой является ядро $2[\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)]^{2+}$. Такое звено, названное ими куспидиновой «молекулой», состоит из Ca-октаэдров и дитетраэдров Si_2O_7 . Избыточная часть катионов Ca (свыше необходимого для строительства ленты количества) образует слой молекул $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Такие слои, «сшивая» тиллентовые ленты, создают структуру с симметрией D_{2h} . Поэтому соединение $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_6$ можно представить в виде $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7) \times (\text{OH})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В связи с неоднозначностью в описании этого соединения нами спектроскопически оценены особенности его строения при помощи фактор-группового анализа внутренних колебаний кремнекислородного аниона $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Отдельное рассмотрение колебаний сложного иона возможно для кристаллов с преимущественно электростатическим взаимодействием между анионной и катионной подрешетками. Полносимметричные колебания типа A группы SiO_4 при переходе к диортогруппе Si_2O_7 расщепляются на полносимметричное колебание $\nu_s \text{ SiOSi}$ и колебание типа $\nu_{as} \text{ SiOSi}$. Активность частоты ν_s может служить критерием величины угла связи Si—O—Si и, следовательно, конфигурации диортогруппы. Так, при нецентросимметричном строении последней частота ν_s активна в ИК-спектре. В этом случае конфигурация Si_2O_7 может иметь симметрии C_{2v} , C_s или C_2 .

Для ряда пиросиликатов частота ν_s SiOSi обнаруживается в области 730—600 см^{-1} [9]. В спектре образца 6 в этом интервале наблюдается интенсивная полоса при 619 см^{-1} , что свидетельствует о нецентросимметричности Si_2O_7 . Теоретико-групповой анализ валентных колебаний этой группы при фактор-группе кристалла D_{2h} показал, что наблюдаемый спектр образца 6 в области 600—1100 см^{-1} согласуется с полученными теоретическими правилами отбора в том случае, если при четырех молекулах в элементарной ячейке диортогруппы занимают четырехкратный набор кристаллографических позиций с местной симметрией C_2 или два двухкратных набора C_{2v} . Ниже приведена схема корреляции неприводимых представлений местной группы C_{2v} аниона $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ в кристалле $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_6$ и фактор-группы кристалла D_{2h} .

Местная симметрия $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ C_{2v}	Симметрия кристалла D_{2h}	Активные колебания в ИК-спектре
A_1 —————	$\left\{ \begin{array}{l} A_g \\ B_{3u} \end{array} \right.$	$\nu_{as}\text{SiO}_3, \nu_s \text{SiO}_3, \nu_s \text{SiOSi}$
A_2 —————	$\left\{ \begin{array}{l} A_u \\ B_{3g} \end{array} \right.$	$\nu_{as}\text{SiOSi}, \nu_{as}^1\text{SiO}_3, \nu_s^1\text{SiO}_3$
B_1 —————	$\left\{ \begin{array}{l} B_{1u} \\ B_{2g} \end{array} \right.$	
B_2 —————	$\left\{ \begin{array}{l} B_{1g} \\ B_{2u} \end{array} \right.$	$\nu_{as}\text{SiO}_3$

Идентичность спектров образцов 5 и 6 в области частот 1100—600 см^{-1} свидетельствует о сходном строении кремнекислородных анионов и близости структур их кристаллических решеток. Рентгенограммы этих соединений обнаруживают серию дифракционных пиков, обусловленных одинаковыми для обоих кристаллов межплоскостными расстояниями; 80 %-ный рефлекс, отвечающий $d/n=2,88 \text{ \AA}$ образца 5, в рентгенограмме образца 6 становится 100 %-ным. Отражение 002 для образца 6 можно однозначно отнести к $d/n=3,86 \text{ \AA}$, что соответствует параметру $c=7,5 \div 7,6 \text{ \AA}$, вычисленному в работе [11] для пиросиликатов группы куспидина. Аналогичное отражение наблюдается в рентгенограмме образца 5.

Обнаруженное сходство дифрактограмм и колебательных спектров позволяет предположить принадлежность образца 5 к группе силикатов, ядром которых является куспидиновая молекула, тем более, что содержащаяся в нем вода спектроскопически проявляется в виде гидроксильных групп.

1. А. с. 341757 (СССР). Способ переработки нефелина / В. С. Сажин, О. И. Шор, Р. Г. Панченко, А. И. Волковская. — Оpubл. в Б. И., 1972, № 19.
2. Бут Ю. М., Рашкович Л. Н. Твердые вяжущие при повышенных температурах. — М.: Стройиздат, 1965.—238 с.
3. Винчелл А. Н., Винчелл Г. В. Оптические свойства искусственных минералов. — М.: Мир, 1967.—529 с.
4. Gard J. A., Taylor H. F. W. Foshagite: composition, unit cell and dehydration. — Am. Min., 1958, 43, p. 1—15.
5. Heller W. The identification of hillebrandite. — Min. Mag., 1953, 30, p. 150—154.
6. The identity of some dicalcium silicate hydrates / L. F. D. Glasser, H. Funk, W. Hillmer, H. F. W. Taylor. — J. Appl. Chem., 1961, 11, p. 186—190.
7. Мамедов Х. С., Белов Н. В. Кристаллическая структура фошагита. — Докл. АН СССР, 1958, 121, № 5, с. 901—903.
8. Мамедов Х. С., Белов Н. В. О кристаллической структуре гиллсбрандита. — Там же, 123, № 4, с. 741—743.
9. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. — Л.: Наука, 1968.
10. Buckle E. R., Gard J. A., Taylor H. F. W. Tricalcium silicate hydrate. — J. Chem. Soc., 1958, 4/5, p. 1351—1355.
11. Мамедов Х. С., Клевцова Р. Ф., Белов Н. В. О кристаллической структуре гидрата трехкальциевого силиката. — Докл. АН СССР, 1963, 126, № 1, с. 151—154.