

**В.С.ГОРШКОВ
В.В.ТИМАШЕВ
В.Г.САВЕЛЬЕВ**

МЕТОДЫ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

**Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химико-
технологических специальностей
высших учебных заведений**



**Москва
«Высшая школа»
1981**

ББК 24.46

Г67

УДК 543

Рецензенты:

кафедра вяжущих веществ
Новочеркасского политехнического института
(зав. кафедрой проф. П. Г. Гайджуров)
и проф. К. Д. Некрасов (зав. лабораторией НИИ железобетона)

Г67 Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г.
Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. пособие. — М.: Высш. школа, 1981. — 335 с., ил.

В пер.: 95 к.

В пособии приведены основные сведения по термографическому, рентгеновскому, спектральному, электронно-микроскопическому, оптическому и некоторым другим методам физико-химического анализа. Рассмотрены современные аппараты для проведения анализов, методы препарирования, методики выполнения анализов, определения конкретных идентификационных характеристик большого числа минералов, входящих в состав природных сырьевых материалов, используемых в производстве вяжущих веществ, изложены характеристики минералов, формирующихся при гидратации вяжущих веществ и входящих в состав затвердевших изделий из них.

Для студентов химико-технологических специальностей вузов.

Г 20506—296 45—81
001(01)—81

1804000000

ББК 24.46
543

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- a, b, c — параметры элементарной ячейки
 N_g, N_m, N_p — оси индикатрисс двуосных кристаллов
 N_e, N_o — оси индикатрисс одноосных кристаллов
 n_g, n_m, n_p — показатели преломления двуосных кристаллов
 n_e, n_o — показатели преломления одноосных кристаллов
 $A, B, C, D, E, F,$
 G, H (после показателя преломления) — обозначение характера монохроматического света
 $2V$ — угол оптических осей
 $(+) 2V, (-) 2V$ — обозначение оптически положительного и оптически отрицательного кристалла
 Z — число формульных единиц в элементарной ячейке
 d — межплоскостное расстояние
 I — относительная интенсивность линий рентгенограммы
 $(+), (-)$ (перед температурой теплового эффекта на термограмме) — экзотермический (+) и эндотермический (—) эффекты
 ΔH^0 — стандартная мольная энтальпия образования вещества из элементов
 ΔG^0 — стандартная мольная энергия Гиббса образования вещества из элементов
 ΔS^0 — стандартная мольная энтропия
 α, β, γ — углы между кристаллографическими осями
 λ — длина волны
 M — молекулярная масса

ПРЕДИСЛОВИЕ

На кафедрах высших учебных заведений, в лабораториях научно-исследовательских институтов промышленности стойких материалов и в лабораториях заводов по производству вяжущих веществ широко применяются различные методы физико-химического анализа. При этом различные научно-исследовательские ячейки оснащены часто разными марками исследовательских приборов, применяют нестандартные способы приготовления препаратов и проводят идентификационный анализ без достаточно надежного эталонирования. Эти обстоятельства являются источниками появления в технической литературе, посвященной исследованию вяжущих материалов, большого количества опытных данных, характерных лишь для конкретных условий проведения эксперимента и не строго соответствующих идентификационным характеристикам исследуемых фаз в равновесных условиях.

В данной книге обсуждаются экспериментальные данные, полученные при исследовании различных минералов, входящих в состав природных материалов, используемых для производства вяжущих веществ, основных безводных технических продуктов и минералов, входящих в состав цементного камня, бетона, полимерных продуктов. Из большого количества опытных данных авторы в качестве достоверных выбрали наиболее часто совпадающие и хорошо воспроизводимые результаты экспериментов. Обобщение таких разрозненных идентификационных характеристик различных минералов в одном труде позволит повысить уровень физико-химического исследования строительных материалов.

В книге дано описание новых приборов для проведения термографического, рентгеновского, спектрального, электронно-микроскопического и оптического анализов, методов препарирования объектов разного агрегатного состояния и структуры, а также методик определения различных идентификационных характеристик исследуемых веществ.

Главы 1, 2, 10 написаны В. С. Горшковым; гл. 3, 4 — В. Г. Савельевым; гл. 5, 6, 7 — В. В. Тимашевым; гл. 8, 9, 10 — совместно.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры химической технологии вяжущих материалов Новочеркасского политехнического института им. С. Орджоникидзе и заслуженному деятелю науки и техники РСФСР докт. техн. наук, проф. К. Д. Некрасову за ценные замечания, сделанные при рецензировании книги.

Термические методы анализа

В последние годы в связи с резким развитием химии синтетических материалов возрос интерес к методам термического анализа, которые позволили получить разностороннюю информацию о широком комплексе свойств различных материалов.

В исследовательской практике, а также для контроля технологических процессов методы термического анализа (табл. 1) при-

Т а б л и ц а 1

Вид анализа	Физический параметр, изменяющийся в зависимости от температуры	Используемый прибор
Термический анализ	Энтальпия	Калориметры, аппараты для ДТА
Дифференциальный термический	Разность температур между образцом и эталоном	Аппараты для ДТА
Производный дифференциальный термический	Первая производная от разности температур	
Термогравиметрический	Масса	Термовесы
Дифференциальный термогравиметрический	Первая производная от изменения массы	Термовесы или дифференциальные термовесы
Дифференциальная сканирующая калориметрия	Теплота, подводимая к образцу	Дифференциальный калориметр
Изменение удельной теплоемкости	Удельная теплоемкость	То же
Динамическая отражательная спектроскопия	Отражение образца	Спектрорефлектометры
Термолюминесцентный	Эмиссия света	Термолюминесцентные аппараты
Термооптический	Оптические константы	Световой микроскоп с нагревом
Дилатометрический (термомеханический)	Линейные размеры или объем	Дилатометр
Электропроводность	Электрическое сопротивление	Мост сопротивления
Высокотемпературная рентгенография	Межплоскостные расстояния	Рентгеновский диффрактометр с нагревом
Термометрическое титрование	Концентрация вещества	Термометрический титрометр
Газоволюмометрия	Объем газа	Газовый волюмометр
Дифференциальная газоволюмометрия	Скорость газовой выделенной	Дифференциальный газовый волюмометр

меняют самостоятельно или в сочетании с другими наиболее эффективными для конкретных целей физико-химическими методами анализа.

Почти во всех современных термоаналитических приборах предусмотрен узел дифференциального термического анализа (ДТА), позволяющий качественно и количественно определить изменение характеристической энтальпии (теплосодержания) вещества.

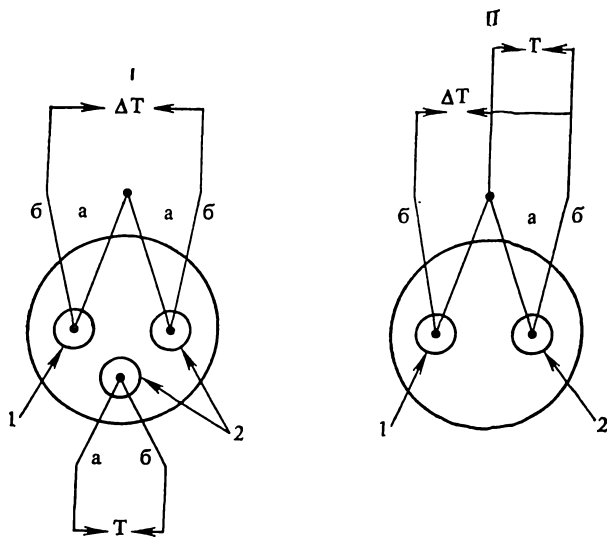


Рис. 1. Схема дифференциальной термопары:

I — с отдельной термопарой для замера температуры (T) инертного вещества (эталона); *II* — одна из ветвей дифференциальной термопары, используется для замера температуры (T) эталона; 1 — образец; 2 — инертное вещество

При физических и химических процессах превращения вещества энергия в виде теплоты может поглощаться или выделяться из него.

Регистрация изменения теплосодержания вещества осуществляется с помощью «простой» термопары. Но вследствие того, что отклонения, появляющиеся на кривой «температура — время» незначительны, Н. С. Курнаковым была предложена дифференциальная термопара. На дифференциальной кривой при этом фиксируются те же изменения теплосодержания, но в виде более глубоких пиков, т. е. чувствительность метода резко повысилась.

В этом методе одним и тем же способом нагревают исследуемое вещество и эталон, который не должен претерпевать никаких превращений. Изменение температуры обеих проб измеряется, и их разность регистрируется в виде функции температуры.

Дифференциальная термопара состоит из двух термопар, которые соединены одноименными концами проволоки и подключены к прибору, фиксирующему изменение в цепи электродвижущей силы, образующейся при нагревании спаев термопар. Один спай та-

Термические эффекты обуславливаются физическими и химическими превращениями (табл. 2). Возникающие в результате химических превращений эффекты в большинстве своем сопровождаются изменением массы вещества.

Т а б л и ц а 2

Вид процесса	Эндотермический	Экзотермический
<i>Физический</i>		
Абсорбция	—	+
Адсорбция	—	++
Полиморфное превращение	+	+
Укрупнение кристаллов	—	+
Десорбция	+	—
Плавление	+	—
Переход из аморфного состояния в кристаллическое (растекловывание)	—	+
Сублимация	+	—
Испарение	+	—
<i>Химический</i>		
Хемосорбция	—	+
Реакция разложения	+	—
Дегидратация	+	—
Десольватация	+	—
Окисление в среде газа	—	+
Реакции окисления, сопровождающиеся уменьшением молекул	+	+
Реакция окисления и восстановления	+	+
Восстановление в среде газа	++	+
Реакция в твердой фазе	+	+
Реакция соединения и взаимодействия (обмена)	—	+
Изомеризация	—	+

Форма пиков определяется скоростью нагревания (при медленном нагревании пики получаются округлые и широкие, при быстром — острые); количеством используемого материала (при малом количестве пики имеют заостренную форму).

Наиболее широко распространен метод нагревания исследуемого вещества при постоянной скорости повышения температуры. Термический анализ можно также проводить путем внесения исследуемого вещества в разогретую до определенной температуры печь.

Кривые охлаждения могут быть получены быстрым охлаждением нагретого вещества на воздухе или в пространстве с постоянной температурой; медленным охлаждением при равномерном снижении силы тока; охлаждением образца с постоянной разностью температур между стенками печи и образцом.

§ 1. АППАРАТУРА ДЛЯ ДТА И ТЕХНИКА ЕГО ПРОВЕДЕНИЯ

Основными узлами установок для ДТА, характеристика которых приведена в табл. 3, служат держатели образцов (блоки и тигли), термопары, нагревательные печи, терморегуляторы, усилители электродвижущей силы и регистрирующие приборы. Принципиальная схема установки для ДТА приведена на рис. 3.

Держатели образцов. Материал для изготовления держателей образцов (блоки и тигли) определяется видом исследуемых материалов.

Для изготовления держателей образцов используют различные материалы — глинозем, кварц, цирконий, бериллий, графит, никель, платину, серебро, медь, бронзу, нержавеющую сталь. При исследовании вязущих веществ применяют блоки из нержавеющей стали, керамические и кварцевые, а тигли — платиновые, кварцевые, керамические и др.

Блоки из нержавеющей стали конструктивно легко выполнимы, не обладают пористостью, вследствие чего дают прямолинейную кривую повышения температуры. Однако они обладают и недостатком — кривые термических эффектов имеют малый угол наклона вследствие высокой теплопроводности металла. Керамические блоки в противоположность металлическим дают большие по величине пики при том же самом количестве исследуемого вещества, что обусловлено меньшей теплопроводностью керамического материала. Недостатком керамических блоков является их пористость, которая может влиять на форму кривой теплового эффекта. Керамические блоки целесообразно использовать при анализах, проводимых при температуре выше 1000°C.

Нагревательные печи. Равномерность нагревания анализируемого образца при проведении термического анализа — один из основных факторов, определяющих качество термограмм.

Применяемые для термоанализа печи выполнены в основном по одной схеме: металлический кожух с изоляцией, внутри которого находится нагревательный элемент. В зависимости от требуемой конечной температуры анализа нагревательные элементы для печей сопротивления могут быть изготовлены из нихрома — до 1000°C, хромеля — до 1100, молибдена — до 1200, тантала — до

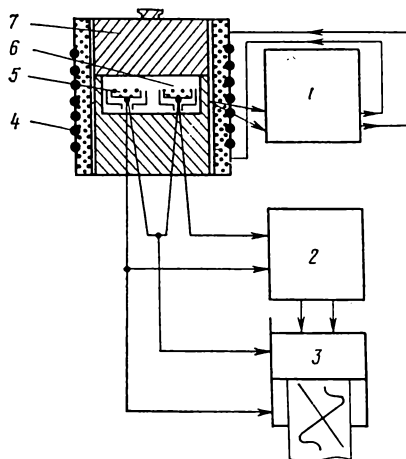


Рис. 3. Схема установки для ДТА:
1 — программный регулятор температуры; 2 — усилитель ЭДС; 3 — самописец «Т» и «ДТА»; 4 — нагреватель; 5 — эталонный образец; 6 — образец; 7 — крышка

Название установки и страна	Характеристика установок						
	температурный диапазон, °С	навеска образца, мг	способ регистрации	контролируемая среда	программный регулятор и скорость нагрева, °С/мин	чувствительность весов, мкг	дополнительные устройства
ВДТА (СССР)	Комнатная—2500	100	Потенциометр	Газовая и вакуум	—	—	—
ПРТ-1000; НРТ-70 (СССР)	—100—1000	100	Фотозапись	Воздух, газовая	4 программы от 2,5 до 20	—	Волюмометр
«Лантрон» (СССР)	—100—1000	10	То же	Воздух, газовая	5 программ от 0,4 до 24	1	
Дериватограф (ВНР)	Комнатная—1500	100		Воздух, газовая	От 0,5 до 50	10	Дилатометр
Ригаку Денки (Япония)	—150—1500	10	Потенциометр	Воздух, газовая, вакуум	6 программ от 1 до 20	10	Дилатометр, ДСК
Стоун (США)	—150—1600	100	То же	То же	От 0,5 до 30	20	Барометрия
Линзей (ФРГ)	—150—2400	100			5 программ от 0,1 до 50	20	Дилатометрия, ДСК
Меттлер (Швейцария)	—150—2400	10			11 программ от 0,1 до 100	1	ДСК, масс-спектрометр
Сетерам (Франция)	—100—2400	100			11 программ от 0,1 до 60	10	Хроматограф

1330, платины — до 1400, глобара — до 1500, платины с 10 или 20% родия — до 1500, силита — до 1500, родия — до 1800, электрографита — до 2000, вольфрама — до 2800°C.

Наряду с этим используют так называемые каскадные печи — печи с двойным обогревом. Например, нихромовая и платиновая спирали, уложенные в одной печи.

В качестве нагревателей в печах используют инфракрасные нагреватели, высокочастотные индукторы и даже сфокусированное солнечное излучение.

Для быстрого подъема температуры применяют инфракрасные отражательные печи, в которых источником теплоты служит вольфрамовая нить, помещенная в вакуумную трубку из кварцевого стекла (рис. 4). Эта трубка помещается в одной фокусной точке позолоченного эллипсоидного зеркала, а в другой фокусной точке собираются лучи от инфракрасной лампы. В этой же точке помещается исследуемый образец, температура которого контролируется термопарой, связанной с программным регулятором подъема температуры.

Преимущество такой печи заключается в малой теплоемкости и возможности линейного повышения температуры со скоростью 80—160°C/мин. Описанная печь изготовлена из алюминия и охлаждается водой со скоростью от 500 до 1000°C/мин.

В ряде случаев термический анализ проводят при отрицательных температурах. Охлаждающим агентом в такой системе является в основном жидкий азот, пропускаемый по змеевику, уложенному в блоке. За счет испарения азота охлаждается блок, в который помещен анализируемый образец. Скорость протекания жидкого азота регулируют, а давление в системе контролируют манометром.

Имеются печи, в которых предусмотрена непрерывная подача различных газов, обеспечивающих окислительную (кислород), нейтральную (аргон, азот, гелий) или восстановительную (водород) среду. При этом в печи может быть создано желаемое парциальное давление газа. Термоанализ при повышенных давлениях дает наибольший эффект при исследовании веществ, диссоциирующих с образованием газообразного продукта.

Вещества, способные к окислению в процессе нагревания на воздухе, на кривой ДТА имеют интенсивный экзотермический пик. Процесс окисления, таким образом, маскирует эффекты, отражающие истинные превращения в веществе. При проведении ДТА в вакууме или в среде инертного газа такое явление устраняется. Применение вакуума позволяет получить на термограмме эффекты

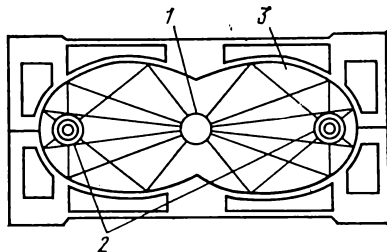


Рис. 4. Инфракрасная отражательная печь:

1 — образец; 2 — вольфрамовая нить, помещенная в кварцевую трубку; 3 — позолоченное эллипсоидальное зеркало

бóльшей интенсивности, чем на воздухе, что повышает точность анализа. Однако в отличие от кривых, фиксируемых при атмосферном давлении, базисные кривые в условиях вакуума менее линейны. Эндотермические реакции, сопровождающиеся выделением газовой фазы, протекают в вакууме при более низких температурах, чем на воздухе.

Использование инертных газов, вольфрамовых нагревателей и вольфрам-рениевых термопар позволило создать аппарат ВДТА (высокотемпературного дифференциального термического анализа) для решения задач ДТА до 2500°C.

Терморегуляторы. Регулирование нагрева печей в процессе термоанализа осуществляется автоматическими ползунковыми реостатами, автотрансформаторами и потенциал-регуляторами. Совершенствование процесса нагрева печи достигается за счет применения программного регулирования с помощью управляемой термопары, помещенной в нагревательное пространство. В качестве прибора, регулирующего подачу тока на печь, используют контактный гальванометр или потенциометр, а также управляемую дифференциальную термопару, спаи которой помещены у внутренней и наружной стенок футеровки печи. Задавая определенный градиент температур между спаями, можно осуществлять нагрев с желаемой скоростью.

В последнее время используют программные регуляторы

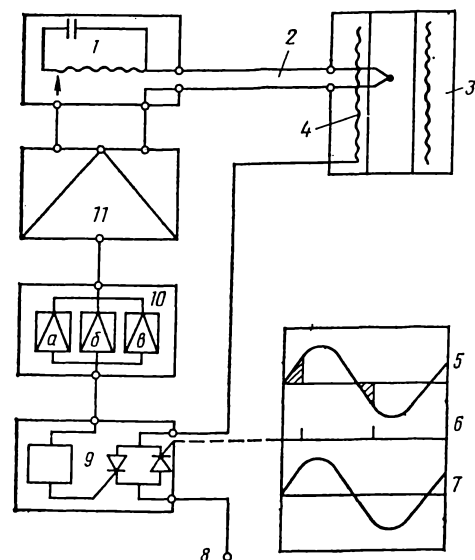


Рис. 5. Схема программного регулятора температуры:

1 — цепь программирования с потенциометром; 2 — термопара; 3 — печь; 4 — нагреватель; 5 — ток вывода; 6 — импульс триггера; 7 — напряжение источника; 8 — источник; 9 — цепь вывода с кремниевым выпрямителем; 10 — цепь регулирования (а — пропорциональный усилитель; б — интегральная цепь; в — дифференциальная цепь); 11 — усилитель постоянного тока

температуры различных типов. Схема одного из таких прецизионных регуляторов блочно-модульного типа приведена на рис. 5. Данный регулятор, позволяющий получать 300 видов программирования нагрева с точностью до $\pm 0,2^\circ\text{C}$, состоит из блока программирования, усилителя, блоков пропорционально-интегрально-дифференциального регулирования и блока с кремниевыми управляемыми диодами.

Термопары. В процессе проведения термоанализа термопары не должны химически взаимодействовать ни с исследуемым веществом, ни с продуктами его разложения. Изменение электродвижу-

шей силы термопары по мере повышения температуры в исследуемом диапазоне должно иметь прямолинейный характер, что и определяет температурные области ее применения. Так, например, для температур ниже нуля может быть использована железоконстантановая термопара, медьконстантановая — от 185 до 370, хромель-алюмелевая — до 1200, платина-платинородиевая — до 1400°C. Для изготовления термопар, работающих при температурах свыше 1400°C, рекомендуется использовать вольфрам, молибден, рений, тантал, ниобий и их сплавы.

Величины электродвижущей силы различных термопар, в зависимости от температуры используемых для градуировки термопар, приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Температура, °С	Медьконстантан	Железоконстантан	Никель-хром-никель	Хромель-алюмель	Платина-платинородиевая (10% Rh)	Платина-платинородиевая (20% Rh)
100	4,28	5,40	3,85	4,10	0,64	0,07
200	9,29	10,99	8,02	8,13	1,42	0,28
300	14,86	16,56	11,97	12,21	2,29	0,58
400	20,87	22,07	15,26	13,39	3,21	0,98
500		27,58	18,42	20,64	4,17	1,46
600		33,27	21,74	24,90	5,18	2,02
700		39,30	25,32	29,14	6,23	2,65
800		45,72	28,86	33,31	7,31	3,35
900		52,29	32,47	37,36	8,43	4,11
1000		58,22	36,04	41,31	9,56	4,93
1100			39,73	45,14	10,72	5,80
1200				48,85	11,89	6,72
1300					13,07	7,67
1400					14,20	8,65
1500					15,45	9,65
1600						10,66
1700						11,67

Характеристика некоторых термопар приведена в табл. 5.

Толщина термопарной проволоки должна быть минимальной, что снижает ее теплопроводность и теплоемкость.

При возможном химическом взаимодействии термопары с исследуемым веществом рабочая часть проволоки изолируется оболочкой, например, из ванадия, нитрида циркония или вольфрама.

Регистрирующие приборы. Используемые для регистрации результатов термоанализа системы должны иметь пишущий механизм с минимальной инерционностью.

Регистрация термограмм осуществляется как фоторегистрирующими приборами (пирометр Курнакова различных моделей, дериватограф), так и осциллографически (установка для высокотемпературного дифференциального термического анализа — ВДТА).

Термопара*	Полярность и идентификация проволоки		Приблизительные пределы ошибки		Рекомендуемый интервал температур, °С, и среда
	+	-	температурный интервал, °С	ошибка	
Хромель-алюмелевая	Хромелевая (немагнитная)	Алюмелевая (магнитная)	-18 до +280 280 до 1260	±2°C ±0,75%	0—1250; целесообразно применять в окислительной среде —185 до 370; целесообразно применять при очень низких температурах
Медьконстантановая	Медная (желтая)	Константановая (серебристая)	-185 до -60 -100 до -60 -60 до +95 95 до 370	±1°C ±0,8°C ±0,75%	
Железokonстантановая	Железная (магнитная)	Константановая (немагнитная)	-18 до +275 275 до 760	±2°C ±0,75%	0—760; используется только в восстановительной среде
Нихром-константановая	Нихром	Константан	До 800	—	—
Платина-платинородиевая (10% Rh)	Платинородиевая (хрупкая)	Платина (мягкая)	0 до 540 540 до 1480	±3°C ±5%	0—1650
Платина-платинорениевая (8% Re)	Платинорениевая	Платина	До 1600	—	—
Иридий-иридийродиевая	Иридиевая	Иридийродиевая	До 2000	—	Окислительная
Вольфрам-вольфрамрениевая	Вольфрамовая	Вольфраморениевая	До 2500	—	В среде инертных газов

* Хромель — сплав никеля (90%) и хрома (10%); алюмель — сплав никеля (97%) и алюминия (3%); константан — сплав меди (59%), никеля (40%) и марганца (1%).

Указанные методы регистрации имеют ряд недостатков — низкая точность измерений, большая инерционность записывающих механизмов и большой объем работ, связанных с обработкой термограмм и расчетом тепловых и фазовых характеристик. Чувствительность термоанализа ограничена возможностью фотозаписи, а при использовании осциллографов — их механической системой.

Для регистрации быстропотекающих процессов (модификационных превращений, процессов кристаллизации и изомеризации и др.) указанные методы малоэффективны.

В последние годы разработан принцип цифровой регистрации и машинной обработки экспериментальных данных, обеспечивающий высокую точность регистрации быстропотекающих процессов. Основным достоинством цифровых методов является возможность автоматической обработки результатов опыта путем прямого ввода их в электронную вычислительную машину.

Одним из путей автоматизации метода термоанализа является преобразование сигналов термодар в цифровую форму с последующей регистрацией на тот или иной носитель информации, например, по схеме: сигнал термодары → цифровой измерительный прибор → блок управления → регистратор.

С помощью аппаратуры серийного производства этот метод можно реализовать в термографическом эксперименте. Например, в качестве измерительных приборов могут быть использованы цифровые вольтметры с чувствительностью от 1 до 10 мкВ и нижним пределом измерений 0,1 или 0,2 В, а регистратором может служить цифрочечатающий механизм, ленточный перфоратор или цифровой магнитофон. Перфолента или магнитная лента с записанной на них термограммой может быть непосредственно введена в ЭВМ для проведения расчетов. Такая система позволяет регистрировать показания простой и дифференциальной термодар с точностью до 0,1°C с интервалом между отдельными точками измерения от нескольких секунд до десятых долей секунды. Цифровое преобразование сигналов и подключение к экспериментальной установке быстродействующей установки ЭВМ исключает инерционность аппаратуры регистрации и обеспечивает точность фиксации очень больших температурных изменений, происходящих за чрезвычайно короткий отрезок времени.

Такая система эффективно применяется с использованием машин «Минск-22», «Минск-32». Обработка данных одного термоанализа занимает несколько минут машинного времени.

В последнее время для общей обработки термографических данных была применена вычислительная техника, с помощью которой разработан метод математического описания участка кривой ДТА, характеризующегося экстремальным отклонением от базисной линии, и расчет площади теплового эффекта. Экстремальный участок кривой ДТА описывается уравнением

$$y = a + bx + \frac{\alpha}{e^{n(M-x)} + e^{-n(M-x)}}, \quad (1)$$

где M — значение x , отвечающее максимальному отклонению y от прямой линии; a и b определяются способом среднеарифметических; n находится из видоизмененного уравнения гиперболического косинуса; α вычисляется графически.

Площадь пика рассчитывается по величинам α , n и M :

$$S = \int_{x_1}^{x_2} \frac{adx}{e^{n(M-x)} + e^{-n(M-x)}}, \quad (2)$$

где x_1 и x_2 — начало и конец отклонения от базисной линии.

После введения переменной $Z = (M-x)$ получается табличный интеграл. —

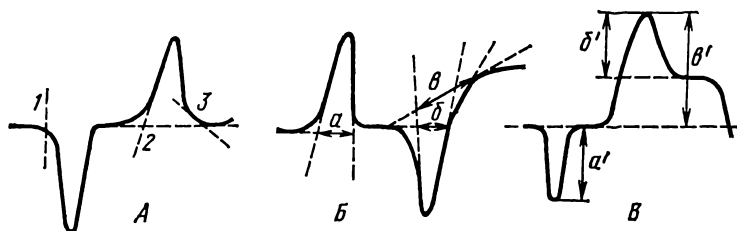


Рис. 6. Определение температуры начала и конца пика (А), ширины пика (Б), глубины пика (В)

Характеристические температуры определяются той температурой, по которой кривая отклоняется от базисной линии, давая эндо- или экзотермический пик.

Определение характеристик термических эффектов. В зависимости от формы пика существуют различные методы определения температуры его начала и конца. При резких перегибах кривой температура находится по точке перегиба 1 (рис. 6), при плавном перегибе кривой ДТА начало или конец эффекта устанавливаются пересечением прямой ветви пика с базисной линией (в точке 2) или по точке касания прямой, проведенной к базисной линии под углом 45° (точка 3).

Ширина пика — расстояние между его началом и концом. Если начало и конец пика находятся на уровне базисной линии, то ширина пика соответствует расстоянию между точками пересечения прямых ветвей пика с базисной линией (расстояние a , рис. 6). Если же начало или конец пика расположен выше или ниже базисной линии, то ширина пика равна расстоянию между точками пересечения прямой ветви кривой ДТА с базисной линией (отрезок b) или расстоянию между точками пересечения прямой ветви кривой ДТА с линией, проведенной из точки касания кривой пика с базисной линией (отрезок θ).

Величина глубины пика необходима при количественной оценке термограммы. Острый пик прямо пропорционален количеству теплоты, выделившейся или поглощенной при реакции. Глубина

пика равна расстоянию от наивысшей точки его до базисной линии. В случае отсутствия базисной линии глубина пика соответствует расстоянию a' (рис. 6). При наличии у основания пика базисной линии глубина устанавливается двойко — расстоянием b' и v' (рис. 6).

Вычисление площади пика, так же как и определение его глубины, необходимо при количественном термоанализе. В зависимости от формы кривой ДТА площадь пика находится графически так, чтобы наиболее точно была установлена величина экзо- или эндотермического эффекта.

Факторы, влияющие на результаты ДТА, и подготовка образцов к термическому анализу. Различие в методике подготовки анализируемого вещества и техника проведения эксперимента обуславливают существенную разницу в результатах термоанализа одного и того же вещества.

При подготовке образца к анализу могут быть допущены различия в методах сушки, количестве анализируемого вещества и его разбавлении инертным материалом, в размере частиц и степени их кристалличности, плотности укладки образца в тигель, теплопроводности и теплоемкости образца, увеличении или уменьшении объема образца при нагревании, разновидности инертного материала.

Техника проведения термоанализа также может отличаться вследствие неодинаковости конструкции держателей образца (блоки и тигли), печей, термопар (уменьшения размеров), скорости нагрева, чувствительности регистрирующей системы.

В зависимости от вида материала образцы для термоанализа могут быть подготовлены различными способами. Во всех случаях для получения воспроизводимых результатов анализируемый материал должен быть однородным. Вследствие большого колебания влажности в атмосфере не следует брать для термического анализа глинистые вещества в воздушно-сухом состоянии. Выдерживание глин в среде над насыщенными растворами солей обеспечивает их постоянную влажность. Насыщенный раствор азотнокислого кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 18°C обеспечивает относительную влажность среды, равную 55%, а при 30°C — 47%. Лучшие результаты дает азотнокислый магний $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, насыщенный раствор которого при 18°C создает приблизительно ту же влажность, что и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (55%), а при 30°C она понижается только до 51,5%. Практикой установлено, что при анализе глин целесообразно прессованные образцы предварительно выдерживать под вакуумом над насыщенным раствором азотнокислого кальция в течение минимум 4 суток. Предварительная выдержка глинистых образцов обеспечивает, кроме того, четко выраженный первый эндотермический эффект, характеризующий адсорбционные свойства материала.

С целью уменьшения количества примесей в глинах, нивелирующих тепловые эффекты, необходимо тем или иным путем выделить фракцию размером менее 1 мкм.

Характер термограмм искажают органические вещества, представляющие собой обуглившиеся растительные остатки и битуминозные вещества, которые присутствуют даже в самых мелких фракциях глинистых пород. Окисление органического вещества сопровождается экзотермическим эффектом в широком диапазоне температур, маскируя собой термические эффекты глинистого материала.

Для анализа гидратированных вяжущих материалов образцы обычно готовят измельчением в ступке 1—2 г исследуемого вещества, остаточную влажность из которого удаляют путем обработки его под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом, последовательно этанолом и серным эфиром. Обезвоженный порошок просеивают через сито 10 тыс. отв/см². Из порошка отбирают навеску 0,3—0,5 г и помещают в платиновый, корундовый или какой-либо иной тигель. При этом навеска исследуемого порошка, а также степень уплотнения его и эталонного материала должны быть одинаковы для всей серии опытов.

Наиболее сложным оказывается подобрать метод подготовки образца для ДТА различных полимеров. Если при термическом анализе минеральных веществ по обычной методике готовят порошкообразные образцы, то из большинства полимерных материалов такие образцы получить трудно. Поэтому для каждого вида полимерных материалов применяют свой метод подготовки пробы.

Для анализа жидкостей препараты готовят путем предварительной засыпки в тигель прокаленного глинозема при последующем введении в тигель порции (0,15—0,2 см³) исследуемой жидкости, а затем вновь слоя глинозема.

Величина навески. При термическом анализе используют образцы массой от 50—300 мг до 10—12 г. Величину взятой для анализа навески определяют тепловым эффектом реакций, протекающих при нагревании вещества. Для глинистых материалов при скорости нагревания 5—10 °С/мин величина навески должна составлять от 0,3 до 2 г, а при скорости нагревания 50—60 °С/мин четкие кривые получаются при навеске 0,1 г. Большая по сравнению с эталоном навеска или значительная теплоемкость исследуемого вещества вызывает отклонение дифференциальной кривой к оси абсцисс, в то время как большая теплопроводность испытуемого образца по сравнению с эталоном или малая по сравнению с эталоном навеска образца вызывает отклонение дифференциальной кривой в противоположном от оси абсцисс направлении.

Уменьшение навески исследуемого образца дает следующие преимущества: повышает разрешающую способность метода; способствует равномерному распределению температурного поля в образце, а отсюда резко снижается время фазовых превращений; уменьшается влияние на результаты анализа парциального давления газа, выделяющегося из образца в процессе его нагревания. Использование малых навесок, кроме того, весьма ценно в случаях анализа образцов, получаемых в микроколичествах.

С точки зрения теплопередачи наилучшей формой образца является шарообразная, которая практически может быть заменена цилиндрической с высотой образца, равной его диаметру. В связи с совершенствованием конструкции приборов (главным образом вследствие применения прецизионных установок с регистрирующей электронной аппаратурой, позволяющей, в частности, при ДТА фиксировать разность температур около $0,005^{\circ}\text{C}$) величина навески снижена до нескольких миллиграммов.

Размер частиц, степень их кристалличности и плотность упаковки. Размер частиц существенным образом влияет на температуру пика и его площадь. Так, например, при изучении частиц, размер которых меняется от 200 до 2 мкм, температура пика снижается почти на 100°C .

ДТА различных фракций каолина показал, что интенсивность пика, связанного с удалением сорбированной воды, возрастает по мере снижения размера частиц, в то же время уменьшается интенсивность эндотермического пика при 600°C и экзотермического пика при 980°C при одновременном смещении их в сторону низких температур. Для реакций, связанных с инверсионным превращением, размер частиц не оказывает существенного влияния.

Увеличение тонкости помола частиц в ряде случаев сопровождается появлением новых эффектов и исчезновением эффектов обычных, свойственных данному веществу. Такое явление обусловлено различной степенью нарушения кристаллической решетки вещества во время его помола.

Анализируемые частицы по возможности должны быть близки по размеру, а плотность упаковки их в тигель однородна.

На характер кривых ДТА существенное влияние оказывает степень кристалличности анализируемого вещества. Так, слабокристаллический каолинит дает широкий, но небольшой эндотермический эффект в интервале $100\text{—}200^{\circ}\text{C}$, в то время как у каолинитов с высокой степенью кристалличности этого эффекта не наблюдается.

Для веществ с низкой степенью кристалличности (гидроксиды железа) отмечается смещение термических эффектов в сторону низких температур.

Различная степень уплотнения исследуемого и эталонного веществ приводит к тому, что в процессе нагревания теплопроводность их будет различной, в результате чего дифференциальная кривая отклонится от своего базисного положения. Влияние различной степени уплотнения исследуемого и эталонного веществ на характер дифференциальной кривой наиболее резко сказывается при низких температурах, т. е. в начале процесса нагревания образцов.

Теплопроводность и теплоемкость. Коэффициенты температуропроводности образца и инертного вещества всегда между собой отличаются, в результате чего наблюдается отклонение дифференциальной кривой от базисной линии. Даже если образец перед анализом имел те же самые термические характеристики, что и инерт-

ное вещество, то в процессе нагревания происходит изменение их, вызывая, в свою очередь, отклонение кривой ДТА от базисной линии.

Таким образом, практически почти невозможно устранить факторы, вызывающие отклонение дифференциальной кривой в ту или другую сторону от базисной линии. Одним из основных методов, частично исключающих такое отклонение, является достаточно большое разбавление исследуемого вещества эталонным материалом. Однако очень большое разбавление резко снижает интенсивность термических эффектов, а порой полностью маскирует их.

Усадка и вспучивание образцов. В процессе термоанализа многие вещества претерпевают усадку или вспучивание, а иногда последовательно и то и другое. Изменение размеров образца вызывает изменение его тепловых характеристик, поэтому происходит отклонение дифференциальной кривой от базисной линии. При больших усадках образца образуется зазор между стенкой тигля и образцом, что вызывает появление на кривой ДТА так называемого ложного эффекта. В ряде случаев термоанализ сопровождается выделением из образца газовой фазы, которая, вспучивая его, также способствует значительному отклонению кривой ДТА от базисного положения.

Частичное устранение усадочных явлений и вспучивания образца в процессе термоанализа возможно разбавлением исследуемого вещества инертным материалом (например, глиноземом).

Скорость нагревания. Для получения воспроизводимых результатов скорость нагревания должна быть постоянной во всем исследуемом интервале температур.

Установлено, что эндотермический эффект дегидратации каолинита и экзотермический эффект его фазового превращения по мере повышения скорости нагревания от 10 до 50°С/мин смещаются в сторону высоких температур:

Температура Каолинит:	10	20	30	40	50°С/мин
дегидратация	549±6	570±6	580±7	587±7	597±4
фазовое пре- вращение	1015±2	1025±2	1034±1	1041±3	1044±3

При медленной скорости нагревания на кривой ДТА фиксируются широкие пики, смещенные в сторону низких температур.

Образцы с незначительной величиной энергии фазового превращения при термическом анализе дают асимметричные пики, т. е. с постепенным достижением максимума и относительно быстрым возвращением к базисной линии.

Исследование полимеров методом ДТА показало, что при увеличении скорости нагревания от 1 до 10°С/мин температурные максимумы эффектов кристаллизации и разложения значительно возрастают, в то время как максимумы эффектов, отвечающих стеклованию и плавлению, смещаются в сторону высоких температур незначительно.

Для быстропотекающих превращений, а также превращений, не сопровождаемых потерями массы, температура начала превращения в зависимости от скорости нагревания изменяется незначительно. При медленном нагревании термические эффекты характеризуются максимальной площадью и максимум эффекта отмечаются при низких температурах.

Между скоростью нагревания и величиной навески установлена зависимость $t = km$, где t — продолжительность записи при нагреве от комнатной температуры до 1000°C ; m — навеска конечного продукта, мг; k — константа, равная 0,3. В соответствии с этой зависимостью при регистрации термограммы за 15 мин, т. е. при скорости нагревания, равной $67^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, масса навески должна составлять 50 мг.

При высоких скоростях нагревания, в частности минералов и горных пород, требуется особая тщательность проведения эксперимента.

Обычно в практике термоанализа глин и глинистых минералов при навеске от 0,2 до 0,5 г скорость нагревания составляет $10 \pm 1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Анализ различных видов гидратированных вяжущих веществ целесообразно проводить со скоростью нагревания от 7 до $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при навеске от 0,2 до 0,5 г.

Среда в печи. Среда в печи (нейтральная, окислительная или восстановительная) оказывает существенное влияние на характер тех кривых ДТА, которые сопровождаются изменением массы исследуемого вещества.

Начало и продолжительность реакций дегидратации зависят от парциального давления паров воды. Разложение карбонатов определяется парциальным давлением CO_2 и O_2 в печи, обуславливающим окислительные реакции. В термоанализе веществ, склонных в процессе нагревания окисляться, необходимо соблюдать однородную степень окисления. При исследовании карбонатных пород пространство печи обычно заполняется инертным газом, препятствующим реакции окисления, которая способствует возникновению достаточно длительного и сильного экзотермического эффекта, накладывающегося на другие термические реакции в образце. Требуемая среда в пространстве печи создается за счет нагнетания в нее соответствующего газа.

При проведении ДТА в условиях изменяющихся параметров (температуры, давления и газовой среды печи) необходимо их точно контролировать, так как они влияют на характер кривой ДТА.

Присутствие органических веществ в тонкой фракции глин или почв затрудняет идентификацию содержащихся в них минералов из-за экзотермического эффекта. Химическая обработка таких глин соответствующими растворителями или частичное окисление различными окислителями не обеспечивает полного удаления органических веществ. Эта проблема может быть разрешена созданием в печи нейтральной атмосферы. Для этого в печь подают азот, аргон и другие инертные газы, которые предотвращают окисление органических веществ, вызывая их пиролиз или испарение. В зависимо-

сти от конструкции печи расход газа изменяется в широких пределах.

В дополнение к использованию инертных газов, предотвращающих окисление органических веществ, ДТА карбонатсодержащих веществ может быть улучшен введением в атмосферу печи CO_2 .

В начале реакции концентрация CO_2 в среде, окружающей CaCO_3 , незначительна. По мере увеличения диссоциации CaCO_3 концентрация CO_2 возрастает. Если в печи создается давление CO_2 , равное $\sim 10^5$ Па, то процесс диссоциации CaCO_3 не начнется до тех пор, пока температура не достигнет 925°C , после чего процесс диссоциации протекает быстро.

При анализе вещества возможно наличие термоэффектов в близких между собой температурных интервалах, что затрудняет идентификацию этих эффектов. Некоторое улучшение записи кривой ДТА в этих случаях можно достичь снижением скорости нагревания и уменьшением массы образца. Для устранения побочных эффектов, свойственных окислению, рекомендуется проведение ДТА в защитной атмосфере (N_2 или CO_2), а для идентификации эффектов дегидратации — проведение ДТА в парах воды.

Эталонные вещества. Термоинертные в исследуемом температурном интервале вещества, часто называемые эталонными, в идеальном случае должны иметь такие же величины удельной теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности, как и исследуемый образец. Однако практически это почти невозможно. Поэтому для того чтобы тепловые характеристики образца и эталона были близки, последний разбавляют каким-либо другим термоинертным веществом, не реагирующим с основным эталонным веществом.

Обычно при анализе неметаллических веществ в качестве эталонного вещества используют прокаленные при 1300°C $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO , а для низкотемпературных анализов — NaCl и KCl .

Размер частиц инертного вещества должен быть таким же, как и исследуемого вещества. В ряде случаев в качестве эталонного используют термически активное вещество (так называемый «бидифференциальный» термоанализ) с известной характеристикой. Например, чистый необожженный каолинит, который имеет такие же термические характеристики, как и исследуемый образец, может быть использован в качестве эталонного вещества при ДТА каолиновых глин. Результаты этого метода показывают тепловую разницу между двумя материалами, повышая тем самым чувствительность прибора.

При неправильном подборе инертного материала теплопроводность его будет отличаться от теплопроводности исследуемого вещества, в результате чего дифференциальная кривая будет отклоняться от нулевой линии вверх или вниз.

Градуировка термодар. Градуировка термодар с целью определения температур и теплот реакций проводится по веществам с точно определенными константами. Для этого необходимо записать кривые нагревания ряда веществ, температуры фазовых превращений которых сравнительно равномерно расположены по всему

исследуемому интервалу температур. При градуировке термопар чаще всего применяют вещества (табл. 6), эффекты фазовых превращений (Ф), плавления (П), разложения (Р) которых имеют четкие горизонтальные отрезки кривых простой записи.

Т а б л и ц а 6

Вещество	Ф, П, Р	Температура, °С	Вещество	Ф, П, Р	Температура, °С
Нитрат аммония NH_4NO_3	Ф	32	Гидрохинон $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	П	170,3
» » NH_4NO_3	Ф	85	Антрацен $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	П	217
» » NH_4NO_3	Ф	125	Нитрат натрия NaNO_3	П	310
» » NH_4NO_3	П	170	» » NaNO_3	Р	380
Нафталин C_{10}H_8	П	80	Свинец Pb	П	323
<i>m</i> -Динитробензол	П	90	Сульфат серебра	Ф	432
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$			Ag_2SO_4		
<i>o</i> -Динитробензол	П	117	Хлорид серебра AgCl	П	455
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$			Кварц SiO_2	Ф	573
Бензойная кислота	П	122	Сульфат калия K_2SO_4	Ф	583
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$			» » K_2SO_4	П	1069
Нитрат калия KNO_3	Ф	128	Молибдат натрия	Ф	642
» » KNO_3	П	334	Na_2MoO_4		
» » KNO_3	Р	400	Молибдат натрия	П	687
Иодистое серебро AgI	Ф	147	Na_2MoO_4		
» » AgI	П, Р	552	Хлорид натрия NaCl	П	801
Индий In	П	156	Сульфат натрия Na_2SO_4	П	884
Нитрат серебра AgNO_3	Ф	160	Фторид кальция CaF_2	П	1418
» » AgNO_3	П	208	Моноалюминат кальция	П	1600
			CaAl_2O_4		

Кроме того, для градуировки термопар в инертное вещество (эталон) подмешивают небольшое количество кварца, что позволяет на каждой кривой ДТА получать эффект с известной температурой (инверсионное превращение β - в α -кварц при 573°C).

Иногда в эталонный тигель последно засыпают два или три различных градуировочных вещества, отделяя их друг от друга слоем инертного материала.

Для эталонирования всей температурной шкалы используют также сразу несколько эталонных веществ (например, AgI и Ag_2SO_4 или NH_4NO_3 и AgNO_3), помещаемых либо в один, либо сразу в оба тигля. Во всех случаях в исследуемом температурном интервале не должно иметь место взаимодействие глинозема с эталонным веществом.

Некоторые вещества, используемые при эталонировании температурной шкалы, могут быть применены при определении теплоты реакции термографическим методом. Однако для получения сравнительно больших площадей пиков здесь требуется значительно большее количество эталонного вещества. При эталонировании кривых ДТА для определения теплоты реакций рекомендуется использовать

следующие вещества: *m*-, *o*-динитробензол или бензойную кислоту в диапазоне температур от 25 до 150°C; AgNO₃ и AgCl в интервале 150—500°C; NaCl и Ag в интервале 500—1000°C.

Для определения теплоты реакции устанавливают шкалу, выраженную в джоулях на массу бумаги, пропорциональную площади пика термической реакции, выраженной в джоулях на данную площадь. С этой целью вырезают площадь, соответствующую пику, и взвешивают бумагу.

Рекомендуется использовать прозрачную, однородную по плотности миллиметровую бумагу. Кроме того, для определения теплоты реакции по кривой ДТА площади соответствующих пиков измеряют нанесенной на кальку сеткой и получают величину площади пика, которую сопоставляют с площадью пика эталонного вещества. Эталонное вещество должно иметь близкий к исследуемому веществу коэффициент теплопроводности, а эффект в обоих веществах должен быть в одном температурном интервале.

При проведении ДТА необходимо предусматривать следующее:

1. Термопары должны по возможности чаще градуироваться, используя при этом в качестве эталона стандартную термопару или вещество с известными температурами превращений.

2. Спаи холодных концов термопар необходимо помещать в условия с постоянной температурой — в термос со льдом или термостат при постоянной температуре.

3. Горячие спаи термопар должны находиться или в веществе, или хорошо с ним контактироваться.

4. Использовать термопары с максимальной чувствительностью, не взаимодействующие в процессе нагревания с анализируемым веществом.

5. Во избежание коррозии атмосфера в печи (воздух, инертный газ и др.) не должна взаимодействовать с термопарой.

6. Скорость нагревания образца должна быть такой, чтобы можно было зафиксировать максимальное число термоэффектов.

Для расшифровки термограмм и подтверждения данных ДТА применяют комплекс методов физико-химического анализа: микроскопический, рентгеновский, химический, дилатометрический, термогравиметрический и др.

Рентгеновский анализ используют для определения фазового состава вещества перед термическим эффектом и после него. При этом вещество нагревают до температуры, отвечающей началу эффекта, и подвергают рентгенофазовому анализу, после чего нагревают до более высокой температуры, отвечающей концу фазового превращения, и вновь снимают рентгенограмму.

Для идентификации термоэффектов применяют также оптическую и электронную микроскопию. При изучении фазовых превращений в керамических, вяжущих и металлических материалах для идентификации термоэффектов большую информацию дает дилатометрический анализ, позволяющий установить изменение линейных размеров образца до термоэффекта и после него.

Кроме указанных методов применяют методы определения изменения физических свойств материала в период термических превращений (изменение удельной массы, пористости, электропроводности, магнитных свойств и т. д.).

§ 2. МЕТОД ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

При воздействии на вещество температуры, давления, магнитного поля или радиации независимо от статической или динамической формы изменяющегося параметра в большинстве случаев происходит изменение массы вещества. Непрерывная фиксация изменения массы позволяет с высокой степенью точности анализировать физические, химические или физико-химические процессы, протекающие в веществе под воздействием указанных факторов.

Метод непрерывной регистрации изменения массы вещества, вызванной воздействием тех или иных факторов, называется термовесовым или термогравиметрическим (ТГ). Регистрация изменения массы вещества осуществляется различными по своей конструкции весами, фиксирующими относительное изменение массы вплоть до величины 10^{-7} . Принципиальная схема термогравиметрической установки, где для нагревания применена инфракрасная отражательная печь, приведена на рис. 7.

Определение изменения массы исследуемого при термическом анализе вещества может быть произведено следующими методами.

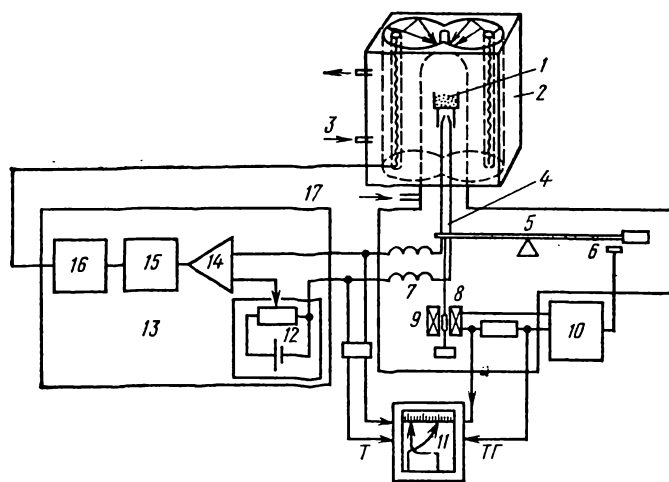


Рис. 7. Схема термогравиметрической установки с инфракрасной отражательной печью:

1 — образец; 2 — инфракрасная отражательная печь; 3 — охлаждающая вода; 4 — термопара; 5 — торсионные весы; 6 — фотоэлемент; 7 — сопротивление; 8 — восстанавливающий соленоид; 9 — магнитный стержень; 10 — взвешивающий блок; 11 — 2-шлейфовый самописец; 12 — программирующее устройство; 13 — программный регулятор температуры; 14 — усилитель; 15, 16 — пропорциональный, интегральный, дифференциальный регулятор; 17 — вход инертного газа

Методом статической термогравиметрии, т. е. регистрацией кривых потери массы в изотермических условиях. При данном методе образец нагревается до равновесия при постоянной температуре и изменяющемся давлении выделяющегося газа или пара.

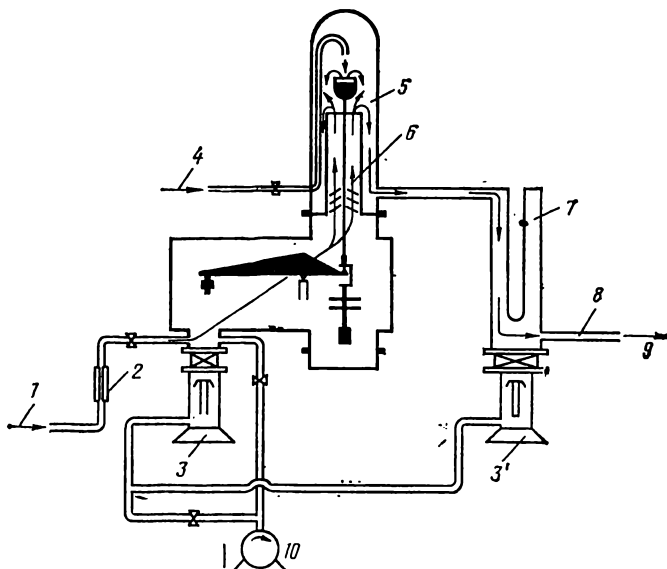


Рис. 8. Схема движения газового потока через весовую систему:

1 — игольчатый клапан входа газа; 2 — измеритель расхода газа; 3 и 3' — диффузионные газовые насосы; 4 — дополнительное отверстие для входа и выхода газа; 5 — образец; 6 — замедлитель тяги, изменяющий скорость движения газа; 7 — ловушка; 8 — манометр; 9 — выход газа; 10 — ротационный насос

Методом динамической термогравиметрии, т. е. регистрацией кривых потери массы при непрерывном повышении температуры. В этом методе, называемом еще методом термобалансных кривых, изменение массы вещества фиксируется в течение всего периода динамического нагревания.

Методом изобарной термогравиметрии. Регистрация изобарных кривых осуществляется в среде с определенным постоянным давлением газа или пара. Несмотря на продолжительность эксперимента метод изобарных кривых позволяет получить ценные сведения для расшифровки комплексных, перекрывающих друг друга термических превращений, связанных с изменением массы вещества. Схема установки с движущимся через весовую систему газовым потоком приведена на рис. 8.

Разработана установка для регистрации изменения массы вещества в атмосфере воздуха, инертной среде и парах различных веществ в интервале 20—1200°С. Принципиальная схема установки приведена на рис. 9.

Исследуемое вещество помещается в стаканчик 1, подвешиваемый на кварцевую пружину 9. Флажок 6 устанавливается против следящей системы вращением микрометрической гайки 10 по винту 11 так, чтобы половина фотосопротивления 4 была освещена пучком света от осветителя 5. Кварцевый регистр 2 закрепляется на шлифте корпуса 3. Печь 18 поднимается и опускается по направляющим стойкам 8. Шланги для создания вакуума или подачи какого-либо газа 15 соединены рейкой. Газ в спиральной трубке нагревается и поступает в реактор. Самописец 13 устанавливается на «0» потенциометра 14. По мере изменения массы образца флажок 6 увеличивает или уменьшает поток света, что приводит к разбалансу моста. Сигнал разбаланса усиливается усилителем 12 и подается на самописец 13, который записывает изменение массы вещества. Для уменьшения колебаний подвески с образцом установлен магнитный демпфер 7. Образцы 19 и 20 расположены на концах термопар 17 и 16, что позволяет записывать простую и дифференциальную кривые.

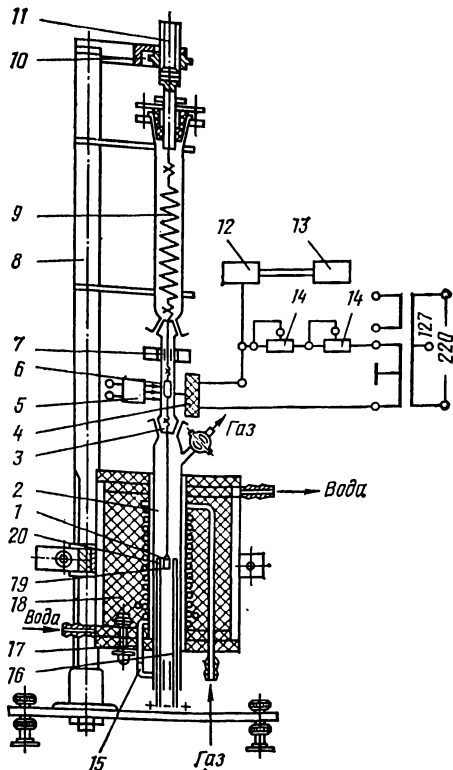


Рис. 9. Схема установки для термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха, инертной среде и в парах различных веществ

На данной установке можно испытывать образцы массой от 10 до 500 мг, процент убыли или привеса — от 1 до 50%, чувствительность — от 0,01 до 0,05 мг.

С целью получения информации о фазовых превращениях, сопровождающихся изменением массы, применяют комплексные установки, позволяющие одновременно регистрировать термогравиметрическую кривую и кривую ДТА (рис. 10).

Квазиизотермический термогравиметрический метод. Термогравиметрический метод позволяет с высокой точностью определять количественные изменения. Однако качественная оценка процесса, т. е. определение того вещества, разложение которого вызывает данное изменение массы, при обычном статическом или динамическом термогравиметрическом анализе далеко не надежна. Это обусловлено тем, что в процессе разложения вещества в условиях термогравиметрического анализа реакция никогда не происходит при определенной температуре, а занимает широкий диапазон температур. Кроме того, на результаты термогравиметрического анализа существенное влияние оказывают такие факторы, как скорость нагревания образца, плотность его упаковки, гранулометрический состав образца и т. д.

Увеличение периода разложения может привести к тому, что ступени двух следующих один за другим процессов разложения сливаются, образуя в крайнем случае одну ступень, что затрудняет, а иногда и делает невозможным обобщение результатов. Эти недостатки устраняются при использовании так называемого квазиизотермического метода, заключающегося в быстром нагреве пробы до тех пор, пока не начнется процесс разложения, и созданием во время процесса разложения условий, близких к изотермическим.

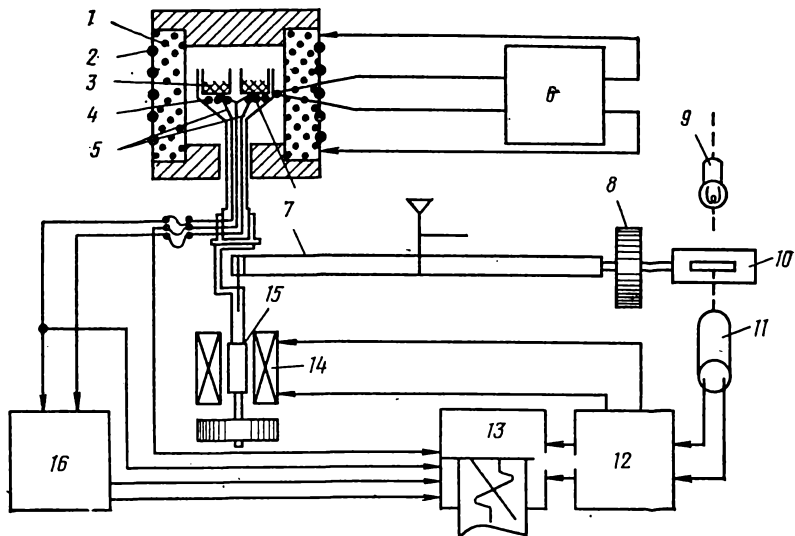


Рис. 10. Схема установки для ДТА и термогравиметрического анализа:

1 — электрическая печь; 2 — нагреватель; 3 — образец; 4 — тигель для образца; 5 — термопара; 6 — программный регулятор температуры; 7 — балансирующее коромысло; 8 — противовес; 9 — лампа; 10 — щель; 11 — фотодетектор; 12 — весовая установка; 13 — 3-шлейфовый самописец; 14 — соленоид; 15 — магнит; 16 — усилитель ДТА.

Квазиизотермический режим осуществляется на модифицированном дериватографе «МОМ» (рис. 11). Исследуемое вещество, помещенное в тигель 3, посредством керамической трубки 4 воздействует своей силой тяжести на плечо весов 8. Печь 2 с помощью регулятора 1 поднимает температуру с равномерной скоростью до тех пор, пока не начнется изменение массы образца. По мере изменения массы катушка 9, подвешенная к плечу весов 8, медленно приходит в движение в магнитном поле окружающих ее постоянных магнитов 10. Величина индуцированного в катушке напряжения пропорциональна скорости изменения массы. Если скорость изменения массы образца достигнет значения, соответствующего порогу чувствительности усилителя 5, то последний приводит в действие узел регулирования нагрева 1, уменьшая нагрев печи.

Если же скорость разложения становится меньше определенного значения, то напряжение, поддерживающее разогрев печи, увеличивается, повышая, в свою очередь, скорость разложения вещества. После окончания этапа разложения регулятор 1 повышает температуру печи до момента наступления следующей ступени разложения.

При квазиизотермическом режиме регулятор поднимает температуру сравнительно быстро (2—5°C/мин) до тех пор, пока не начнется разложение, а за-

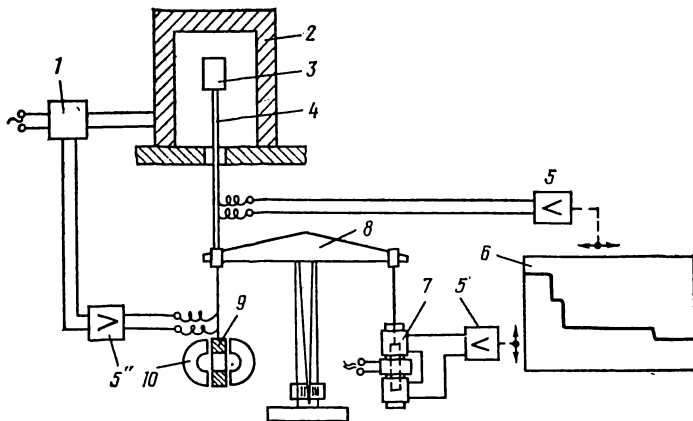


Рис. 11. Схема квазиизотермического дериватографа:

1 — устройство для регулирования нагрева; 2 — печь; 3 — держатель пробы; 4 — труба керамическая; 5, 5', 5'' — усилитель; 6 — регистрирующее устройство; 7 — дифференциальный трансформатор для преобразования сигналов; 8 — весы; 9 — катушка; 10 — постоянный магнит

тем подъем температуры прекращается, т. е. прибор регулирует температуру таким образом, чтобы изменение массы образца произошло с незначительной, но в то же время постоянной скоростью. Скорость уменьшения массы устанавливается перед началом измерения.

Таким образом, квазиизотермический режим нагревания образца при термогравиметрическом анализе позволяет устранить один из недостатков этого метода, заключающийся в том, что процесс разложения происходит в широком диапазоне температур.

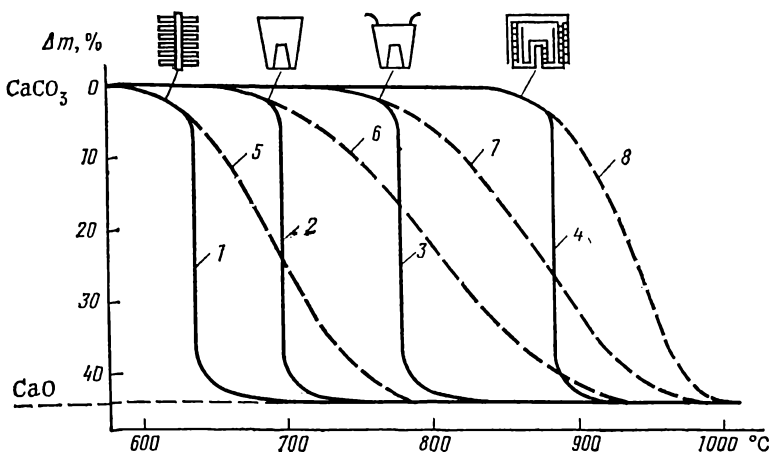


Рис. 12. Термогравиметрические кривые CaCO_3 :

1 — тарельчатый держатель пробы; 2 — открытый тигель; 3 — прикрытый крышкой тигель; 4 — квазиизобарный тигель при квазиизотермических условиях; кривые 5, 6, 7 и 8 — сняты в динамическом режиме при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$

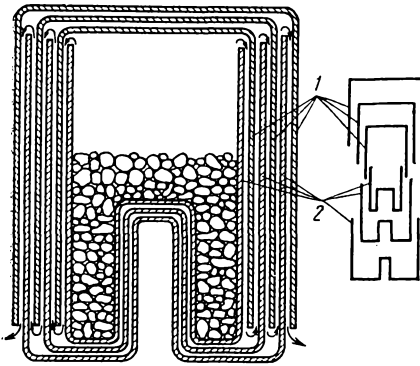


Рис. 13. Лабиринтный держатель пробы в виде тигля:

1 — крышка; 2 — тигли

Однако в зависимости от формы держателя образца выделяющийся в процессе нагревания пробы газ будет создавать различное давление, что, в свою очередь, отразится на смещении ступени разложения в ту или другую область температур (рис. 12). Для устранения этого недостатка разработана (Пауликом) конструкция специального тигля (рис. 13), позволяющая проводить анализ в так называемой собственной атмосфере.

Тигельный держатель пробы изготовлен из платиновых трех нижних тиглей и трех верхних крышек, каждая из которых выполнена в виде колокола, входящего в воздушные зазоры, образованные нижними тиглями. Выделяющиеся при нагревании образца, помещенного во внутренний тигель, газообразные продукты разложения вытесняют

воздух, присутствующий в тигле, и выходят из тигля через длинный узкий лабиринтный проход.

Таким образом, разложение вещества происходит в среде, создаваемой продуктами разложения. Если же по мере нагревания начнется другой процесс разложения, сопровождающийся выделением новой по составу газообразной фазы, то и в этом случае процесс будет протекать в собственной атмосфере. Та-

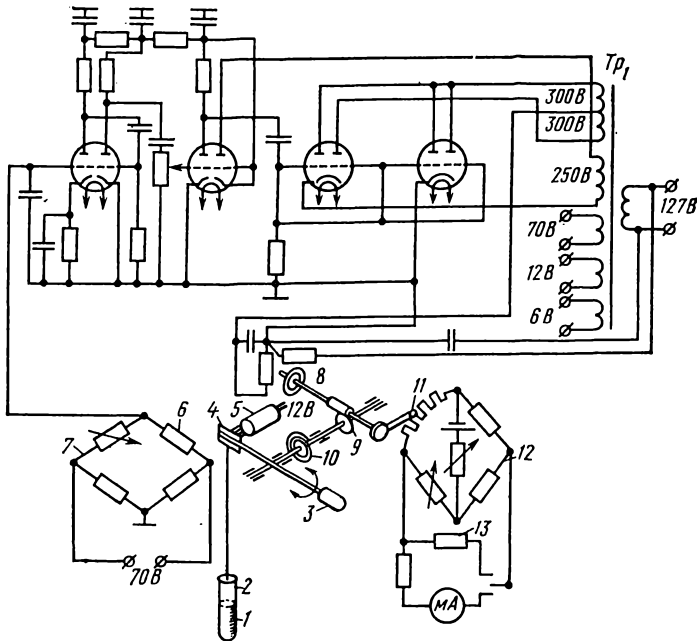


Рис. 14. Схема термогравиметрической установки для непрерывного взвешивания, смонтированной на основе торзионных весов

кой тигель называется лабиринтным, а само испытание — квазиизобарным термогравиметрическим методом.

Приведенные на рис. 12 кривые разложения CaCO_3 , полученные при квазиизотермическом и динамическом режимах нагревания образца, иллюстрируют смещение ступени разложения как в сторону низких, так и высоких температур. Это смещение обусловлено изменением концентрации газовой фазы в окружающей пробу среде вследствие различной конструкции тигля. Кривая 4 была получена при квазиизотермическом режиме нагревания образца в квазиизобарных условиях. Эта кривая показывает, что разложение CaCO_3 происходит при температуре 890°C , т. е. при той же температуре, при которой по литературным данным парциальное давление CO_2 достигает 1 атм.

В. Бычковым и А. Христиановым разработана термогравиметрическая установка на основе торзионных весов ТВ-200 и ТВ-500. Прибор состоит из двух частей: электронного блока и торзионных весов. Следящий привод, кинематическая схема которого приведена на рис. 14, смонтирован на торзионных весах.

Исследуемый образец 1 помещают в тигель 2, подвешенный на кварцевой нити к коромыслу торзионных весов 3. Коромысло имеет флажок 4, который пропускает пучок света от осветителя 5 к фотосопротивлению 6, являющемуся одним из плеч моста переменного тока 7. Разбаланс подается на трехкаскадный усилитель напряжения. Обмотка 8 управляет реверсивным двигателем, который через червячную передачу 9, компенсационную пружину 10 и коромысло весов 3 возвращает флажок в первоначальное положение, перемещая одновременно подвижные контакты 11 по реохорду 12. Это вызывает баланс моста переменного тока 7 и разбаланс моста постоянного тока 12, э.д.с. которого подается на самописец 13, фиксируя тем самым изменение массы образца в процессе его нагревания или охлаждения. Установка работает в диапазоне температур от -180 до $+1300^\circ\text{C}$.

§ 3. МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ КРИВЫХ (ДТГ)

Один из недостатков термогравиметрического метода — сложность определения начала и конца процесса разложения особенно в тех случаях, когда реакции разложения, сопровождающиеся изменением массы образца, следуют одна за другой или перекрывают друг друга.

Указанный недостаток был устранен применением метода графического дифференцирования термогравиметрической кривой, с помощью которого устанавливается изменение массы образца в равномерные промежутки времени между отдельными по возможности ближе друг к другу расположенными точками термогравиметрической кривой. Величины изменения массы наносятся на новый график параллельно ординате, и полученные точки соединяются (рис. 15). Метод графического дифференцирования термогравиметрической кривой был заложен при конструировании комплексов приборов для термоанализа (дериვაграф фирмы «МОМ», термофлекс фирмы «Ригаку», термоанализатор фирмы Перкен-Эльмер и др.), в которых ДТГ-кривая записывается автоматически как производная термогравиметрической кривой.

В таких приборах изменение энтальпии и потери массы регистрируются для одного и того же образца и, кроме того, фиксируется скорость изменения массы (кривая ДТГ).

При дифференциальном термоанализе температура измеряется в образце, а при термогравиметрии, как правило, — в печном пространстве, что затрудняет сопоставление соответствующих кривых и служит источником ошибок. На термогравиметрических кривых температуру реакции определить почти невозможно, поэтому находят температуры начала и конца эффекта, а затем берется среднее значение температуры. Кривые же ДТА тоже не дают истинной температуры реакции, ибо максимумы на кривой появляются с некоторым опозданием, зависящим от количества исследуемого материала и его теплопроводности, а поэтому температура эффекта получается завышенной. Пики же на дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ) соответствуют максимальной скорости изменения массы, т. е. истинной температуре реакции.

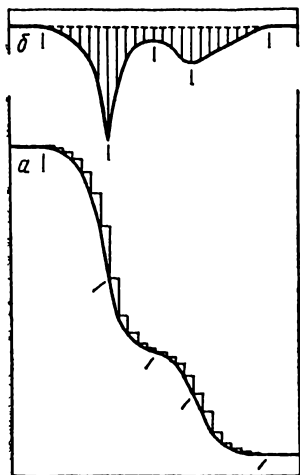


Рис. 15. Графическое дифференцирование термогравиметрической кривой:

а — термогравиметрическая;
б — дифференциальная от термогравиметрической

С помощью кривой ДТГ становится возможным разделить налагающиеся друг на друга термические эффекты, неразделимые ни на кривых ДТА, ни на ТГ. Незначительное изменение массы, почти не наблюдаемое на термогравиметрических кривых, легко можно обнаружить по пикам на кривой ДТГ. Кривая ДТГ позволяет количественно определить долю отдельных эффектов, так как минимумы — горизонтальные участки этой кривой, соответствуют наименьшей скорости изменения массы, т. е. границе между двумя эффектами. Термогравиметрическая кривая с большей точностью информирует о процессах, сопровождающихся изменением массы исследуемого вещества.

Однако при выделении двух и более различных по составу газовых фаз кривая ТГ показывает лишь их сумму. В усовершенствованном дериватографе дополнительное устройство — газотитриметр и бюретка, позволяет непрерывно определять количество и состав каждой составляющей газовой фазы. Идеальным способом определения температуры при термогравиметрическом анализе является непосредственный контакт спая термопары с исследуемым веществом.

Большие ошибки могут быть допущены при определении потерь массы в момент завершения реакций, что приводит к неправильному толкованию кинетики процесса.

Отмечаемое иногда ложное увеличение массы образца может быть следствием турбулентного движения тепловых потоков в горячей зоне печи; случайных отклонений записывающего механизма; индукционных эффектов печи; электростатических эффектов; влия-

ния среды, окружающей исследуемый образец; изменения динамических переменных нагрузок вследствие протекающих реакций, сопровождаемых уменьшением или увеличением массы образца.

На турбулентное движение воздуха или какого-либо другого газа оказывают влияние объем тигля, в который помещается образец,

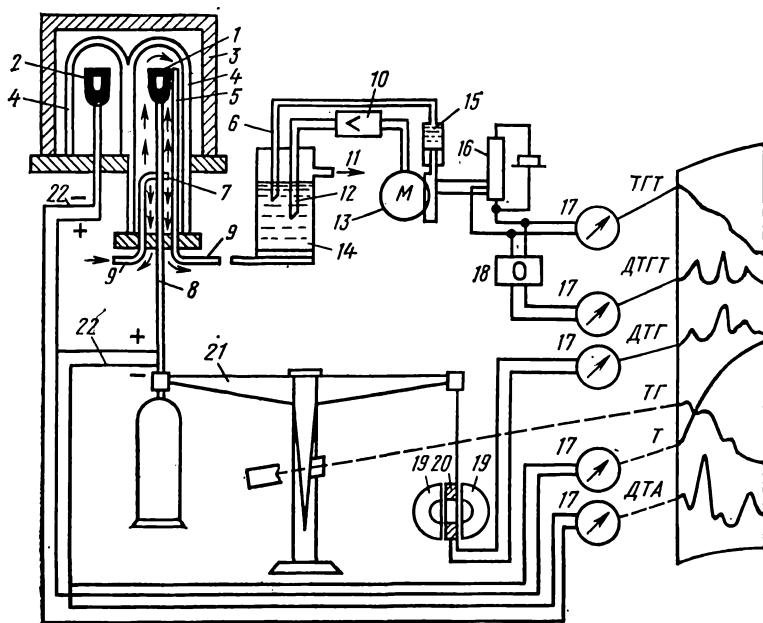


Рис. 16. Схема дериватографа с автоматическим газотитриметром и автоматической газовой бюреткой:

1 — исследуемый образец; 2 — инертный материал; 3 — печь; 4 — кварцевые колпаки; 5, 9 — трубка для отсоса газа; 6 — выход измерительного раствора; 9' и 7 — соответственно вход и выход транспортирующего газа; 8 — щель для выхода избытка транспортирующего газа; 10 — автоматический газотитриметр; 11 — отсос газа; 12 — электроды; 13, 15, 16, 18 — автоматическая дозирующая бюретка; 14 — абсорбер; 17 — самописцы; 19 — постоянный магнит; 20 — катушка; 21 — весы; 22 — термопары

масса этого тигля и его форма. Поэтому целесообразно тигель и его держатель размещать в печи по направлению движения турбулентного потока воздуха или газа.

Дериватограф (рис. 16) позволяет одновременно определять температуру испытуемой пробы (Т — температурная кривая), изменение ее массы (ТГ — термогравиметрическая кривая), скорости изменения массы (ДТГ — деривативная термогравиметрическая кривая, т. е. производная термогравиметрической кривой) и изменение энтальпии (ДТА — кривая дифференциального термического анализа). Усовершенствованная конструкция дериватографа дополнена автоматическим газотитриметром и автоматической газовой бюреткой, что позволяет записывать термогазотитриметрическую

(ТГТ) и дифференциальную термогазотитриметрическую (ДТГТ) кривые.

На одном плече коромысла аналитических весов жестко укреплена фарфоровая трубка, внутри которой расположена простая термопара. На спай этой термопары надевается тигель с исследуемым веществом. Рядом находится другая такая же трубка с дифференциальной термопарой, на спай которой надет тигель с эталоном. Тигли накрываются кварцевым колпаком, на который устанавливается печь с платиновой спиралью. Герметически закрывающаяся печь позволяет проводить исследование в атмосфере различных газов или при разрежении. Нагрев печи осуществляется по заранее заданной программе обычно со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. На другом плече коромысла подвешена двойная индукционная катушка, которая может перемещаться в поле постоянных магнитов. При изменении массы образца коромысло поворачивается и катушка изменяет свое положение. Индуцируемое при этом в катушке напряжение, которое пропорционально изменению массы во времени, или, иными словами, скорости изменения массы, подводится к клеммам зеркального гальванометра, записывающего на фотобумаге дифференциальную термогравиметрическую кривую. Запись кривых ДТА осуществляется также с помощью зеркальных гальванометров. На стрелке весов укреплена пластинка со специальной оптической щелью, через которую световой луч от осветителя проходит на систему увеличительных линз, а затем на фотобумагу в барабане. При отклонении стрелки весов таким образом записывается кривая изменения массы.

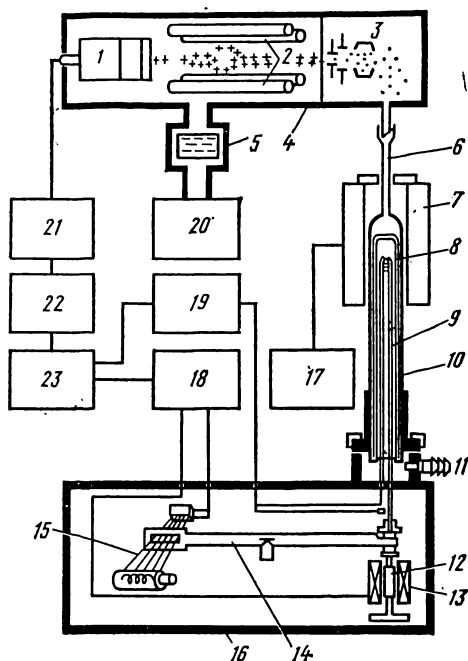


Рис. 17. Схема установки для ДТА, ТГ, ДТГ и масс-спектрометрии:

1 — фотоэлектронный усилитель; 2 — квадрупольюсы; 3 — камеры ионизации; 4 — трубка анализа; 5 — трап жидкого азота; 6 — кварцевая трубка; 7 — печь; 8 — исследуемый образец; 9 — термопара; 10 — кварцевая трубка; 11 — вход носителя газа; 12 — магнит; 13 — соленоид; 14 — кварцевое коромысло; 15 — фотоэлектрический детектор; 16 — камера весов; 17 — программно-управляемый терморегулятор; 18 — цепь термогравиметрии; 19 — цепь ДТА; 20 — высоковакуумная установка; 21 — программная цепь многоканального пика; 22 — цепь масс-спектрометра; 23 — 3-шлейфовый самописец

Выделяющиеся в процессе термического анализа продукты разложения с помощью транспортирующего газа непрерывно удаляются из печного пространства, путь которых показан на

рис. 16 (23→7→9→14→11). Затем газовая смесь пропускается через соответствующий абсорбирующий раствор 14, вследствие чего изменяется разность потенциалов между погруженными в раствор электродами 12. Имеющийся в установке автоматический газотитриметр регистрирует даже слабые отклонения от установленного значения рН (от соответствующего напряжения в милливольтах) и включает автоматическую дозирующую бюретку, которая дозирует в абсорбер эталонный раствор, эквивалентный по количеству поглощенному абсорбирующим раствором продукту разложения. В то же время автоматический газотитриметр меняет скорость дозировки у автоматической бюретки так, чтобы она в каждый момент соответствовала количеству поступающего в абсорбер газа.

Непрерывная регистрация количества дозированного эталонного раствора фиксируется в виде термогазотитриметрической кривой (ТГТ). С помощью дифференциальной части прибора можно измерить скорость дозировки эталонного раствора, которая регистрируется в виде дифференциальной термогазотитриметрической кривой (ДТГТ).

Кривая ДТГТ показывает скорость образования определяемого продукта разложения. Эта кривая позволяет контролировать скорость титрования, разделить близко следующие друг за другом ступени титрования продуктов разложения, а также определять количество эталонного раствора, расходуемого отдельно на каждый процесс титрования.

Автоматический газотитриметр работает в области от 0 до 14 рН, порог измерения 0,1 рН.

Автоматическая газовая бюретка позволяет осуществить дозировку 20 мл ($\pm 0,01$) эталонного раствора.

Разработана установка (рис. 17), с помощью которой можно одновременно записывать кривые ДТА, ТГ и осуществлять анализ выделяющейся газовой фазы с помощью масс-спектрометра типа квадрупольного масс-фильтра, который упрощает измерение по сравнению с обычным масс-спектрометром магнитного поля.

§ 4. МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Одним из эффективных методов изучения термических свойств материалов стал метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В соответствии с принципом ДСК предусматривается автоматическая электрическая компенсация при изменении тепловой энергии в пробах, вследствие чего температура проб будет поддерживаться регулятором на одном и том же уровне при фазовых переходах вещества. Необходимая для компенсации электрическая энергия будет фиксироваться на оси ординат. Таким образом, экзо- и эндотермические пики будут регистрироваться в единицах энергии. Полученные кривые представляют собой зависимость теплового потока dH/dt от температуры. Так же как и в ДТА, при ДСК площадь пика характеризует теплоту реакции. Исследуемый образец при ДСК находится в изотермических условиях по отношению к инертному материалу. При этом количество теплоты, необходимой для поддержания изотермических условий, фиксируется как функция времени или

температуры. Принципиальная схема дифференциального сканирующего калориметра в комплекте с термогравиметрической приставкой приведена на рис. 18.

Преимущество данного метода перед методом количественного дифференциального термоанализа состоит в том, что полученные последним методом результаты, основанные на измерении разности температур исследуемого образца и эталона во времени тепловых превращений, являются менее точными.

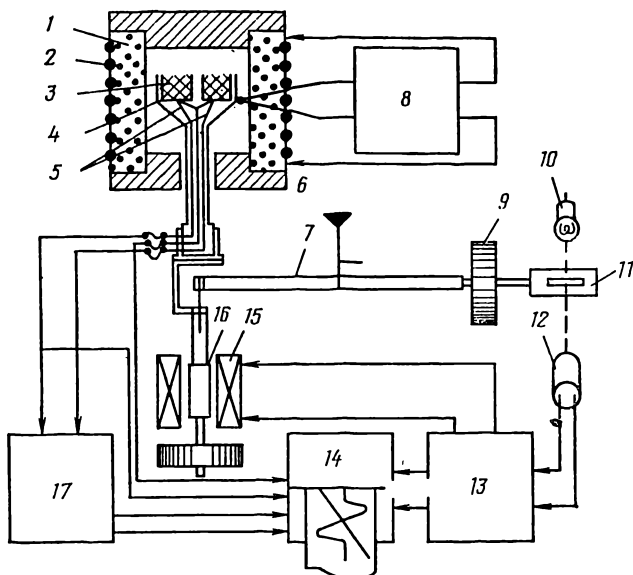


Рис. 18. Схема установки для дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа:

1 — электрическая цепь; 2 — нагреватель; 3 — образец; 4 — тигель для образца; 5 — термопара; 6 — компенсирующий нагреватель; 7 — балансирующее коромысло; 8 — программный регулятор для температуры; 9 — противовес; 10 — лампа; 11 — щель; 12 — фотодетектор; 13 — весовая установка; 14 — 3-шлейфовый самписец; 15 — соленоид; 16 — магнит; 17 — усилитель ДТА

При публикации результатов термического анализа рекомендуется приводить следующие данные: название всех веществ — исследуемого образца, эталона и вещества для разбавления; способ получения всех веществ с указанием предыстории, предварительной обработки и чистоты; величины средней скорости линейного изменения температуры во всем температурном интервале, включая исследуемый процесс; характеристики атмосферы над образцом (давление, состав газа и т. д.); размеры, форма и материал тиглей для образца; масштаб абсциссы в единицах времени или температуры; методы идентификации промежуточных и конечных продуктов; точная репродукция всех подлинных записей без каких-либо изменений направления и формы кривых термоанализа (ДТА, ТГ, ДТГ и т. д.); приводить результаты идентификации по возможности каждого термического эффекта с дополнительными подтверждающими данными; массу образца и степень его разбавления; характеристику аппаратуры с указанием материала термопар и местоположением дифференциальной и измеряющей температуры термопар.

§ 5. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ

Одной из сложных задач кинетики химических процессов является расчет энергии активации, т. е. определения того избыточного количества энергии, которым должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы началась химическая реакция. Подобные исследования весьма трудоемки и требуют высокой точности эксперимента. В последнее время для вычисления энергии активации применяются косвенные методы, которые по своей точности не уступают прямым расчетным методам.

В частности, для расчета энергии активации реакций типа $A_{ТВ} \rightleftharpoons B_{ТВ} + C_{Г}$ могут быть использованы кривые дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) методов анализа.

Энергия активации по кривой дифференциально-термического анализа может быть рассчитана из уравнения

$$\ln \Delta t = c' - \frac{E}{RT},$$

где Δt — изменение температуры, °С, соответствующее глубине пика ДТА при заданной температуре. Вследствие того что между величиной пика и температурой существует пропорциональная зависимость, глубина пика выражается в миллиметрах; E — энергия активации, кДж/моль, т. е. энергия, которую необходимо сообщить молекуле для того, чтобы она вступила в реакцию; R — универсальная газовая постоянная (Дж/моль · К); c' — константа.

По кривой термогравиметрического анализа энергия активации рассчитывается по уравнению

$$\ln m - 2 \ln T = A_0 - \frac{E}{RT},$$

где m — уменьшение массы вещества, определяемое по ТГ-кривой и обычно выражаемое в % или мг. Вследствие того что между уменьшением массы вещества и глубиной ТГ-кривой существует пропорциональная зависимость, глубина ТГ-кривой выражается в миллиметрах. Глубина ТГ-кривой при температуре t °С определяется перпендикуляром, опущенным из точки на ТГ-кривой, соответствующей t °С, на базисную линию. Базисная линия ТГ-кривой — это линия, проходящая через точку нулевого превращения параллельно оси абсцисс; A_0 — константа.

Кроме того, следующее уравнение позволяет вычислить энергию активации, исходя из кривой дифференциального термогравиметрического анализа:

$$\ln v_m = B - \frac{E}{RT},$$

где v_m — скорость уменьшения массы исходного вещества, мг/мин или мг/°С. Существующая пропорциональная зависимость между

скоростью уменьшения массы вещества и глубиной ДТГ-кривой позволяет для удобства расчета выразить глубину ДТГ-кривой в миллиметрах. Глубина ДТГ-кривой при температуре $t^{\circ}\text{C}$ представляет собой перпендикуляр, опущенный из точки на ДТГ-кривой, соответствующей температуре $t^{\circ}\text{C}$, на базисную линию; B — константа; T — температура в градусах Кельвина ($T = t^{\circ}\text{C} + 273^{\circ}\text{C}$).

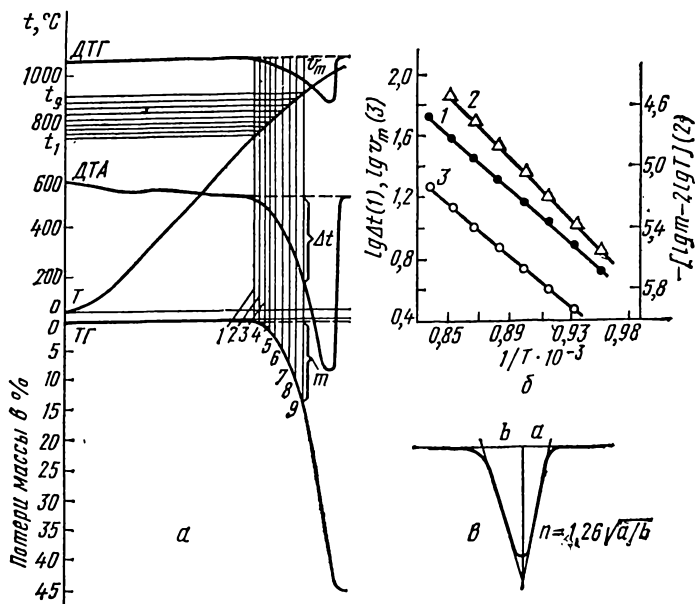


Рис. 19. Дериватограмма CaCO_3 (а); графики расчета энергии активации процесса диссоциации (б); схема определения порядка химической реакции по Киссингеру (в):
1 — по ДТА; 2 — по ТГ; 3 — по ДТГ

Для получения более точных результатов необходимо соблюдать следующие условия: кривые ДТА и ДТГ после окончания фазовых превращений должны выходить на базисную линию; недопустимо наложение на эффект, принимаемый для расчета энергии активации других термических эффектов; расчет необходимо проводить по начальной ветви эффекта на участке, отвечающем степени превращения $\alpha < 0,4 \div 0,5$.

Пример расчета энергии активации процесса диссоциации CaCO_3 . На рис. 19 приведена дериватограмма, отражающая процесс диссоциации спектрально чистого CaCO_3 . Расчет проводили в интервале температур 760—920°C, что соответствует степени превращения $\alpha < 0,35$. Последовательность расчета показана в табл. 7.

1. Из дериватограммы следует, что диссоциация CaCO_3 начинается при 760°C (определяется по кривой ДТГ). Эта температура взята в качестве исходной точки. Далее через определенные интервалы температуры (в частности, в

Таблица 7

Расчетные величины	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$t, ^\circ\text{C}$	760	780	800	820	840	860	880	900	920
T, K	1033	1053	1073	1093	1113	1133	1153	1173	1193
$1/T \cdot 10^{-4}$	0,96805	0,94867	0,93197	0,91491	0,89847	0,88261	0,86730	0,85252	0,83822
ДТА $\left\{ \begin{array}{l} \Delta t \\ \lg \Delta t \end{array} \right.$	3,0 0,4771	5,5 0,7404	8,0 0,9031	11,0 1,0414	14,5 1,1614	21,0 1,3222	29,0 1,4624	40,0 1,6021	55,0 1,7404
ДТГ $\left\{ \begin{array}{l} v_m \\ \lg v_m \end{array} \right.$	— —	2,0 0,3010	3,0 0,4771	4,0 0,6021	5,5 0,7404	7,5 0,8751	10,5 1,0212	14,0 1,1461	19,0 1,2788
ТГ $\left\{ \begin{array}{l} m \\ \lg m \\ 2 \lg T \\ \lg m - 2 \lg T \end{array} \right.$	1,2 0,0792 6,0282 -5,9490	3,0 0,4771 6,0448 -5,5677	4,5 0,6532 6,0612 -5,4080	7,0 0,8451 6,0772 -5,2321	11,0 1,0414 6,0828 -5,0414	17,5 1,2430 6,1062 -4,8632	26,0 1,4150 6,1214 -4,7064	41,0 1,6128 6,1364 -4,5236	53,0 1,7243 6,1510 -4,4267

данном случае через 20°C) на кривой Т отмечается ряд точек. В данном примере отмечено 9 точек. Последняя точка соответствует произвольно взятой температуре 920°C. С температурной кривой точки переносятся на три кривые: ДТА, ТГ и ДТГ

2. Далее переводятся °С в К ($T = t^{\circ}\text{C} + 273$) и определяется для каждой точки величина $1/T \cdot 10^{-3}$.

3. Находятся величины, необходимые для расчета энергии активации по кривой ДТА: а) Δt замеряется с помощью циркуля и линейки и выражается в мм; б) находится $\ln \Delta t$ по таблице Брадиса, и по этим данным строится график в координатах $\ln \Delta t - 1/T$.

График представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой показывает величину энергии активации, в частности процесса диссоциации CaCO_3 .

Расчет энергии активации по Iga проводится следующим образом:

1. Для расчета энергии активации по дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ) определяются величины: а) v_m — замеряется с помощью циркуля и линейки и выражается в мм; б) Igv_m определяется по таблице Брадиса; в) по данным таблицы строится (рис. 19) график в координатах Igv_m (ось ординат) — $1/T \cdot 10^{-3}$ (ось абсцисс).

Полученный график представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой показывает величину энергии активации.

2. По термогравиметрической кривой (ТГ) энергия активации определяется из следующих величин:

а) m — замеряется с помощью циркуля и линейки (выражается в мм); б) Igv_m находится по таблице Брадиса; в) $2\lg T$ определяется по таблице Брадиса; г) находится разность ($\text{Igm} - 2\lg T$).

По расчетным данным строится график в координатах $(\text{Igm} - 2\lg T) - 1/T \cdot 10^{-3}$.

Тангенс угла наклона полученной прямой линии отвечает величине энергии активации.

Экспериментально получены следующие величины энергии активации процесса диссоциации CaCO_3 : 169,98 кДж/моль (по кривой ДТА), 165,38 кДж/моль (по кривой ДТГ) и 198,87 кДж/моль (по кривой ТГ).

Эти величины согласуются с данными, полученными другими методами: 146,54—203,90 кДж/моль (см. табл. 7).

Определение кинетики разложения вещества в изотермических условиях по данным, полученным в динамических условиях. В динамическом термогравиметрическом анализе уменьшение массы исследуемого вещества протекает при несколько повышенных температурах. Практически же важно знать кинетику разложения вещества при температурах, близких к истинным.

Кинетические параметры процесса разложения вещества, полученные методом динамического термогравиметрического анализа, могут быть пересчитаны на данные, которые соответствуют результатам, установленным при нагревании того же вещества в изотермических условиях.

Для этого на основании данных, полученных этим методом, по уравнению первого порядка рассчитывают константу скорости реакции

$$K_T = \frac{dm/dt}{a_0 - m}, \quad (1)$$

где K_T — константа скорости реакции при температуре T , мин⁻¹; dm/dt — скорость уменьшения массы, мг/мин (определяется по ДТГ-кривой); m — уменьшение массы образца, мг (определяется по

ТГ-кривой); a_0 — часть начальной массы образца, которая принимает участие в разложении, мг (определяется по ТГ-кривой).

Если разложение проходит в одну стадию, то a_0 берется как общее уменьшение массы. Если разложение проходит более чем в одну стадию, то a_0 равно тому количеству вещества, которое разлагается на данной стадии. В качестве примера на рис. 20, а показано определение a_0 на 1-й и 2-й стадиях процесса разложения.

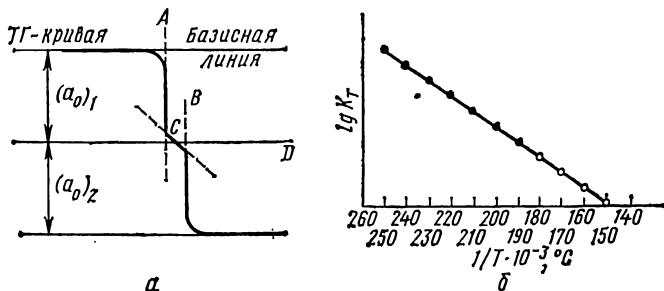


Рис. 20. Графическое определение a_0 на 1-й и 2-й стадиях процесса разложения вещества (а). Зависимость $\lg K_7$ от $1/T \cdot 10^{-3}$ в интервале температур 190—260°C (б)

В данном случае для получения более четкого перегиба на ТГ-кривой рекомендуется записывать ее при малой скорости нагрева образца с целью расширения шкалы времени в области между двумя стадиями.

Половина длины касательной С, заключенной между касательными А и В, соответствует той точке на ТГ-кривой, по которой определяется $(a_0)_1$, т. е. количество вещества, участвующего в 1-й стадии. Количество вещества, участвующего во 2-й стадии разложения $(a_0)_2$, равно разнице между общим уменьшением массы и $(a_0)_1$. Для более точного определения стадий необходимо использовать данные ДТГ-кривой.

На основании уравнения (1) находим константы скорости при нескольких температурах и строим график зависимости в координатах $\lg K_7$ от $1/T \cdot 10^{-3}$ при высоких температурах. Температуры берем через интересующий исследователя интервал.

На рис. 20, б изображена часть такой зависимости, например, от 190 до 260°C (темные кружки).

В координатах $\lg K_7$ от $1/T \cdot 10^{-3}$ точки, рассчитанные для изотермических условий, достаточно точно укладываются на прямую, построенную по результатам ТГ-анализа.

Продолжаем прямую на графике в область более низких температур, для которой по ТГ-кривой нельзя определить уменьшение массы [например, при 140—180°C (светлые кружки)].

Находим K_7 при низких температурах. Энергия активации устанавливается по тангенсу угла наклона прямой к положительному направлению оси абсцисс.

Уменьшение массы вещества при изотермических условиях по данным динамического термогравиметрического анализа рассчитывается по уравнению

$$m = [1 - \exp(-K_T t)] 100,$$

которое после математических преобразований имеет следующий вид:

$$2,0 - K_T t \cdot 0,4343 = \lg(100 - m),$$

где m — уменьшение массы вещества в изотермических условиях, %; K_T — константа скорости реакции разложения при температуре T (задана опытом); t — время прогрева в изотермических условиях (через исследуемый интервал времени).

Предложен метод определения летучести веществ по данным дериватографического анализа, используя при этом логарифмическое уравнение скорости испарения в изотермических условиях:

$$\lg\left(\frac{dm}{dT} \beta\right) = \lg B - \frac{E}{RT} \lg e, \quad (2)$$

где m — потеря массы; g ; B — предэкспонента, г/мин·см²; E — энергия активации, Дж/моль; T — температура, К; β — скорость нагрева, °С/мин.

Приведенное уравнение дает линейную зависимость в координатах

$$\lg\left(\frac{dm}{dT} \beta\right) - \frac{1}{T}.$$

Из кривой скоростей изменения массы в произвольных единицах определяют отклонения h от нулевой линии для соответствующих температур T . Строят график зависимости $\lg h$ от $1/T$, представляющий собой прямую с тем же наклоном, что и в уравнении (2), так как $\lg h$ прямо пропорционален $\lg[(dm/dT) \beta]$.

Из угла наклона полученной прямой находят температурный коэффициент и рассчитывают E .

Для нахождения значения $\lg B$ в узком температурном интервале определяют из кривой изменения массы отношение Δm к ΔT , которое умножают на темп нагрева β . Полученное значение для соответствующей температуры подставляют в уравнение и вычисляют $\lg B$. Вычисления повторяют для нескольких температурных интервалов в области испарения вещества и вычисляют среднее значение $\lg B$.

Одним из решающих факторов, способствующих совершенствованию технологии производства минеральных и органических (полимерных) вяжущих, а также повышению эксплуатационных свойств изделий на их основе, является снижение количества примесных соединений, содержащихся в сырьевых компонентах. Так, примеси побочных соединений, содержащиеся в исходном цементном сырье в количестве от 0,001 до 0,1%, оказывают существенное влияние на процессы клинкерообразования и физико-технические свойства бетонов.

В производстве органических вяжущих примесные соединения, входящие в состав мономеров в количестве 10^{-2} — 10^{-4} %, оказывают решающее влияние как на процессы полимеризации, так и на свойства полимерных материалов.

В силу своей высокой разрешающей способности различные методы спектрального анализа все шире внедряются в практику определения химического состава веществ и изучения их структуры.

Спектральный анализ — физический метод качественного и количественного анализа веществ, основанный на изучении их спектров, подразделяющихся на спектры испускания (эмиссионный), поглощения (абсорбционный), комбинационного рассеяния света, люминесценции, рентгеновские.

§ 1. ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

В основе эмиссионного спектрального анализа лежит изучение строения света, разложенного по длинам волн в виде спектра, который излучается или поглощается возбужденными атомами и молекулами анализируемого вещества. Атомы и молекулы могут возбуждаться пламенем горелки, электрической дугой или искрой. Высокая температура (1000°C) в источниках света приводит к распаду молекул большинства веществ на атомы. Поэтому эмиссионный метод, как правило, является атомным анализом.

Излучение атомов всех элементов, присутствующих в пробе, разлагается в спектр призмой или дифракционной решеткой спектрального прибора и регистрируется фотографической пластинкой или фотоэлектрическим устройством.

Известно три типа эмиссионных спектров: линейчатые, испускаемые атомами и ионами раскаленных газов и паров; полосатые, излучаемые раскаленными парами молекул; непрерывные (сплошные), испускаемые раскаленными жидкими и твердыми телами.

Качественный спектральный анализ. При качественном анализе достаточно поместить между электродами небольшую навеску (0,1—1 мг), возбудить ее электрической дугой или искрой и сфотографировать спектр. Затем необходимо определить, к излучению какого элемента относится та или иная линия в спектре анализируемой пробы. Для этого определяют длину волны линии по ее положению в спектре, а затем с помощью таблиц устанавливают ее принадлежность к тому или иному элементу. При известном основном составе пробы под спектром анализируемого вещества снимают спектр чистого образца, не содержащего примесей. Для расшифровки спектров применяют таблицы спектральных линий и атласы, которые бывают двух типов. Первый содержит комплекты планшетов с фотографиями дуговых и искровых спектров железа, на которых указаны длины волн всех его спектральных линий, а второй имеет изображение спектра железа рядом со шкалой длин волн в ангстремах, положением наиболее характерных линий элементов периодической системы и длинами их волн и интенсивностей.

Количественный спектральный анализ. Б. А. Ломакиным выведена эмпирическая формула зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации элемента примеси:

$$I = aC^b,$$

где I — интенсивность линий элемента; C — концентрация этого элемента в анализируемом веществе, %; a и b — константы, имеющие определенное физическое значение, определяемое из опыта; коэффициент a зависит от перевода анализируемого вещества в газообразное состояние; b — от поглощения монохроматического излучения данной линии в разряде, т. е. от самопоглощения возбужденных атомов внутри разряда (без самопоглощения $b = 1$).

Это выражение лежит в основе современного количественного спектрального анализа.

Интенсивность линий измеряют с помощью фотографической пластинки. Коэффициенты a и b определяют из двух уравнений с известными концентрациями двух образцов, сфотографированных при одинаковых условиях на одной пластинке. Для спектра образца с неизвестной концентрацией примесного элемента C_x , сфотографированного на той же пластинке, измеряют I_x и находят неизвестную концентрацию по формуле

$$\lg I = b \lg C + \lg a.$$

Неизвестную концентрацию можно определить и графически, откладывая по оси ординат значения $\lg I$, а по оси абсцисс — соответствующие им концентрации $\lg C$. Имея две или более проб с известными концентрациями, получают градуированную линию.

В практике количественного спектрального анализа пользуются

не абсолютными интенсивностями, а отношением интенсивности линии элемента примеси к интенсивности линии основного или специально введенного элемента в равных количествах в эталоны и анализируемые пробы так называемого внутреннего стандарта.

Спектры изучают одним из четырех методов: визуальным, фотографическим, фотоэлектрическим или термоэлектрическим.

Визуальные методы обеспечивают высокую скорость анализа, однако точность их не превышает $\pm (4-5) \%$. Этот метод удобно применять при длительном стабильном источнике света.

Фотографический метод регистрации широко распространен, так как этот метод позволяет одновременно определять большое число элементов и обеспечивает его сравнительно высокую чувствительность ($\pm 2 \%$). При фотографической регистрации обычно не требуется никакой перестройки приборов при переходе от одного анализируемого объекта к другому. С помощью этого метода за один прием можно получить полный спектр сложного материала. Почернение спектральных линий, называемое оптической плотностью, измеряют с помощью микрофотометра.

Затем, используя уравнение

$$S = \gamma b \lg C + A,$$

(где S — почернение спектральных линий; C — концентрация примесного элемента в анализируемом веществе, %; γ и A — константы для данной пластинки), строят градуировочный график. При этом по оси абсцисс откладывают $\lg C$, %; а по оси ординат — почернение спектральных линий S . Из уравнения следует, что S линейно связано с $\lg C$.

В спектральном анализе особые требования предъявляются к выбору спектральных линий. Необходимо выбирать такие линии, на которые не накладывались бы линии основного материала, а также других элементов, находящихся в пробе.

В качестве линии сравнения для определения примесей берут слабую линию основного материала. Иногда удобнее ввести в исследуемый материал точное количество другого элемента, который не содержится в этих материалах. Желательно, чтобы обе линии находились на пластинке недалеко друг от друга. Линия определяемого элемента и линия сравнения составляют аналитическую пару.

Измерение почернения на фотопластинке производится с помощью микрофотометров, позволяющих измерить световой поток. Микрофотометры бывают нерегистрирующие (МФ-2) и регистрирующие (МФ-4).

Фотоэлектрический метод позволяет сократить продолжительность анализа до 1—2 мин. Точность метода составляет $\pm (0,5-1) \%$.

Фотоэлектрический приемник превращает лучистую энергию в электрическую, которая измеряется с помощью гальванометра или других приборов. В этом методе исключается получение спектра на фотопластинке, что ускоряет процесс анализа и повышает точность

метода. Имеется большое число различных фотоэлектрических установок, отличающихся приемниками и регистрирующими устройствами. Отечественная промышленность выпускает фотоэлектрические установки ФЭС-1, ДФС-10.

Методы построения градуировочных графиков. Количественное определение концентраций элементов в анализируемых пробах в зависимости от способа построения градуировочных графиков может быть произведено следующими методами: 1) методом трех эталонов; 2) методом постоянного графика, 3) методом твердого графика; 4) методом добавок; 5) способом исключения фона.

Метод трех эталонов, предусматривающий трех- или пятикратное фотографирование не менее трех эталонов и анализируемых образцов на одной пластинке. Измерив почернение линий элемента в определяемых пробах, по градуировочному графику находят соответствующие им концентрации. Предварительно строят градуировочный график для каждой спектрограммы. С целью повышения точности каждый эталон и каждую анализируемую пробу фотографируют по два-три раза и берут средние величины почернений. Преимуществом этого метода является наличие градуировочного графика, построенного для данной пластинки.

Метод постоянного графика основан на построении постоянного градуировочного графика, по которому производят анализ. При этом необходимо строго соблюдать постоянный режим источника возбуждения, условий съемки, проявления, использовать фотопластинки одной партии. Предварительно по эталонным спектрам строят градуировочный график. Анализ исследуемых образцов, сфотографированных на других пластинках, ведется по этому графику. Измерив почернения линий в эталонах, по характеристической кривой пластинки находят соответствующие им логарифмы интенсивности. По логарифмам интенсивности и логарифмам концентраций в эталонах строят градуировочный график.

Метод постоянного графика позволяет значительно сократить расход эталонов. Основное преимущество этого метода заключается в независимости его от области нормальных почернений, так как по характеристической кривой можно определить интенсивность и в области недодержек, а следовательно, найти и малые концентрации по градуировочному графику.

Метод добавок используют для определения неизвестной концентрации примесей в веществах, используемых в качестве эталонов. В этом методе приготовление образцов с различной концентрацией проводится так же, как и эталонов. Вводимые добавки элемента должны быть того же химического состава, что и определяемая примесь в исследуемой пробе.

Метод исключения фона. Появление фона в линейчатом спектре, получаемом при испарении пробы, связано с наличием диффузионных линий молекулярных соединений элементов, свечением концов электродов, большой плотностью тока и прочими факторами. При этом на спектрограмме кроме линий излучения от возбуждения атомов получается дополнительный сплошной фон, усиливающий изме-

ряемое почернение линий, что может исказить истинное излучение линий.

В этом случае с целью исключения фона определяют соответствующие интенсивности линий и фона. Если фон равномерный, то его иногда используют в качестве внутреннего стандарта.

Методика проведения анализа. Для проведения спектрального анализа требуется 10—15 г материала, который предварительно дробят сначала на стальной плите, а затем в агатовой ступке. Квартованием отбирают 3—5 г образца и измельчают до размера частиц 150—200 мкм.

Анализируемые растворы выпаривают предварительно до получения сухого остатка, который просушивают в сушильном шкафу при температуре 110—120°C.

Необходимый для анализа набор эталонов, служащий для оценки концентрации примесей, должен быть однородным, по основному составу соответствовать анализируемым пробам и охватывать необходимый интервал концентраций исследуемых примесей. Для изготовления исходного эталона в выбранную основу вводят анализируемый элемент в форме природного соединения или в виде синтезированных оксидов. Так, при проведении спектрального анализа минерального сырья рекомендуется изменение концентрации элементов в эталонах в следующем порядке: 10; 3; 1; 0,3; 0,1; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001; 0,0003; 0,0001%. Применяемая в качестве основы эталона порода должна проверяться спектральным анализом на чистоту в отношении определяемых примесей. Однородность эталонов устанавливается путем фотографирования их спектров на одной и той же пластинке по нескольку раз, в порядке возрастания концентраций.

Для улучшения результатов анализа пробы и эталоны разбавляются буферными смесями, являющимися эффективным средством уменьшения влияния состава проб на интенсивность спектральных линий. В качестве веществ для буферных смесей используют соли щелочных металлов, оксиды металлов и др.

При проведении анализа также важен выбор эффективного метода ввода материала в источник его испарения и возбуждения светимости. Из твердых материалов делают электроды, прессуют брикеты, которые помещают на нижний электрод, посыпают порошок в углубления электродов, вводят непосредственно в дугу методом просыпки. Жидкие пробы вводят в пламя в виде аэрозоля. Газообразные вещества исследуют в стеклянных трубках, снабженных электродами.

Наиболее распространенным способом является введение порошка пробы в углубление угольного электрода, который имеет в спектре мало линий, что делает его пригодным для определения большинства элементов. Для электродов используют также прутковую электролитическую медь. С целью увеличения чувствительности определения летучих элементов используют камерные электроды, представляющие собой графитовый или металлический цилиндр, вмещающий от 5 до 10 г вещества.

В последнее время спектральный метод находит все большее применение для анализа сырьевых материалов и полученных на их основе вяжущих веществ. При этом определяют как основные элементы, так и сопутствующие им примеси других элементов, входящих в сырьевые компоненты в количествах менее 1%.

Определение магния, кальция, стронция и бария. Аналитические линии этих элементов расположены в основном в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Оксиды и карбонаты этих элементов относятся к тугоплавким соединениям, что обуславливает их медленное испарение. Спектры содержат небольшое число характерных линий, а поэтому присутствие этих элементов в спектре анализируемой пробы упрощается. Эталонами при количественном анализе служат те же породы, в которых заранее химическим анализом определено их содержание.

Магний. Определяется по линиям 2852,13 и 2802,69 Å и по характерному спектру, состоящему из пяти линий: 2782,97; 2781,42; 2779,83; 2778,29; 2776,69 Å, появляющихся при содержании в пробе 0,001% магния в условиях: навеска пробы 20 мг, сила постоянного тока в угольной дуге 10 А, время испарения 3—5 мин.

Определение магния до 3,0% ведется по линии 2778,29 Å. В качестве линий внутреннего стандарта используют: Си 2824,37 Å при определении магния в шлаках, бокситах; Са 3181,27; 3158,87 и 3006,86 Å в известняках.

Кальций. Аналитические линии 4226,73; 3968,47; 3933,66 Å расположены в видимой части спектра. Кроме того, в спектре имеются линии 4302,53; 3179,33; 3181,28; 2997,31; 2721,65 и 2398,56 Å. Для количественного определения часто используют линию 3157,87 Å, дающую прямолинейный график от 0,01 до 3% как по абсолютным почернениям, так и по относительным почернениям линий Са 3157,87 Å и Си 3142,44 Å.

Барий. Наиболее чувствительные линии бария находятся в видимой области спектра. При содержании бария в пробе меньше 0,001% самая чувствительная линия 4554,03 Å. Чаще применяется линия 4934,09 Å. В УФ области удобны линии 2335,27 и 2347,58 Å. Другие аналитические линии бария: 5535,48; 3071,58; 2634,78 Å.

Алюминий. Наиболее чувствительными аналитическими линиями алюминия являются 3944,01; 3961,52; 3082,16; 3092,71 Å, которые в угольной дуге обнаруживаются в концентрациях 0,001%. Менее чувствительные линии 3050,07; 2660,39; 2652,48; 2378,41 Å. При анализе проб, содержащих алюминий, образец следует разбавлять угольным порошком, который улучшает процесс испарения алюминия, предотвращая выброс пробы из кратера угольного электрода.

Кремний. К характерным аналитическим линиям кремния относятся 2881,60; 2516,11 Å (высокая чувствительность — 0,001%); 2506,90; 2435,16; 2438,77; 2443,37; 2668,63 Å (менее чувствительные 0,3—1,0%).

Железо. Вследствие большого количества линий и легкости воспроизведения спектр железа принят в качестве стандартной шкалы длин волн. Качественное и количественное определение его прово-

дится по аналитическим линиям как в УФ, так и в видимой областях. Наиболее интенсивные линии в спектре железа: 5020,64; 2599,40; 2599,57; 2598,37; 3018,98; 3016,19; 2901,91; 2904,16 Å. При использовании спектрографа большой дисперсии линия 3020,64 Å появляется при содержании железа 0,0001%. В качестве элемента сравнения берут медь и другие элементы семейства железа.

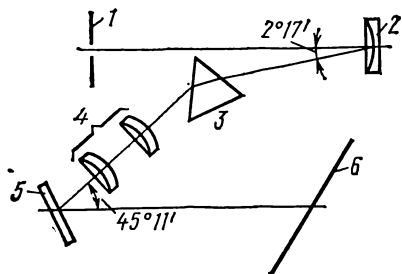


Рис. 21. Оптическая схема спектрографа ИСП-30:

1 — входная щель; 2 — объектив коллиматора; 3 — призма; 4 — объектив камеры; 5 — поворотное зеркало; 6 — фокальная плоскость

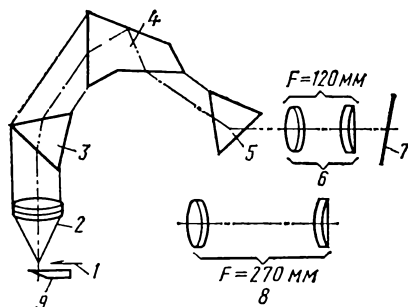


Рис. 22. Оптическая схема спектрографа ИСП-51:

1 — входная щель коллиматорной трубы; 2 — объектив коллиматора; 3, 5 — 60-градусные равнобедренные призмы; 4 — призма Аббе; 6 — объектив камеры с фокусным расстоянием 120 мм; 7 — плоскость спектра; 8 — объектив камеры с фокусным расстоянием 270 мм, заменяющий объектив 6; 9 — призма сравнения для получения спектра сравнения

Марганец. Определение марганца ведут по наиболее интенсивным линиям, расположенным в УФ области: 2794,82; 2798,27; 2801,08; 2933,05; 4823,52; 2638,17; 2639,85; 2384,05 Å. В видимой же области наиболее чувствительны линии 4030,76; 4033,07; 4034,49 Å.

Натрий. Определение натрия проводят по линиям, расположенным в УФ области: 5889,95; 5895,92 Å (0,0001—0,0003%); 3302,34; 3302,94 Å (0,03—0,01%); 8183,26; 2852,83; 2853,03; 2680,34; 2680,44 Å (0,3—0,1%).

Калий. Обнаружение калия значительно сложнее, чем натрия, так как в УФ области отсутствуют интенсивные аналитические линии. Поэтому определение калия от 0,001% и выше проводится по линиям 7698,98 и 7664,91 Å, а также по линиям 4044,14 и 4047,20 Å, появляющимся в спектре при содержании калия около 0,5%.

Сера. Для определения серы используют вакуумные дифракционные спектрографы, а спектр получают в низковольтной искре в атмосфере инертных газов. Аналитические линии серы: 2863,6; 2855,9; 5453,9; 4694,1 Å. Сера также может быть количественно и качественно обнаружена и в другой области по линиям 1807,31; 1820,37; 1826,25 Å (начиная с концентрации 0,001—0,005%).

Для проведения массовых анализов наиболее широко распространены кварцевый спектрограф ИСП-28, позволяющий получить

спектры в широком интервале длин волн (2050÷6900Å), в котором находятся основные линии большинства элементов.

Кварцевый спектрограф ИСП-30 (рис. 21) является модификацией прибора ИСП-28; он имеет реле времени, которое позволяет автоматически выдерживать экспозицию и осуществлять подъем кассеты.

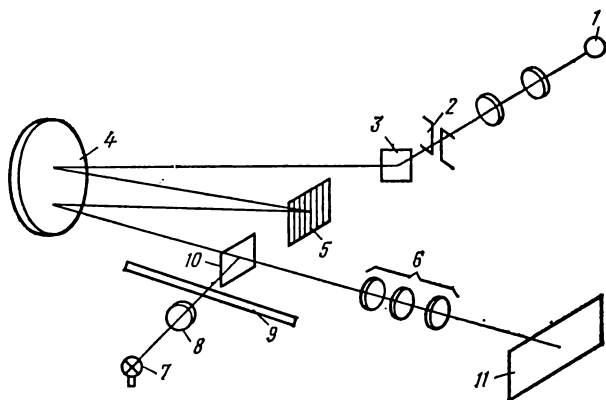


Рис. 23. Оптическая схема спектрографа ДФС-8:
1 — источник света; 2 — входная щель; 3 — поворотное зеркало;
4 — зеркальный объектив; 5 — решетка; 6 — объектив, проектирующий шкалу на фокальную поверхность 11; 7 — лампочка для подсвечивания шкалы; 8 — осветительная линза; 9 — шкала длин волн; 10 — поворотное зеркало

Наибольшая линейная дисперсия приборов ИСП-28 и ИСП-30 (при $\lambda=2000 \text{ \AA}$ дисперсия составляет 3,5 Å/мм, а при 3600—25,0 Å/мм) не обеспечивает решения многих аналитических задач в ближней и видимой инфракрасной области, где дисперсия кварцевого стекла резко уменьшается. Поэтому при определении элементов, основные линии которых находятся в этой области спектра, работу следует проводить на спектрографах со стеклянной оптикой. К числу таких приборов относится трехпризменный спектрограф ИСП-51, работающий в видимой области спектра (3700÷9800 Å) (рис. 22). Конструкция спектрографа разборная — призмная часть, коллиматорная труба и камерная труба.

Более широкие возможности дает использование спектрографа с дифракционной решеткой, позволяющей увеличить дисперсию во всем интервале длин волн. Например, спектрограф ДФС-8 с плоской дифракционной решеткой предназначен для фотографирования спектра от 2000 до 10 000 Å (рис. 23). Этот прибор, так же как и прибор ДФС-13, позволяет производить наиболее полное изучение состава веществ и определять примеси в них других элементов, которые на спектрографе средней дисперсии не удастся обнаружить.

Каждый из описанных приборов применяют для решения конкретных аналитических задач. При этом целесообразно производить съемку двух или трех правильно выбранных областей спектра.

§ 2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Для изучения строения и свойств молекул, а также природы и силы межмолекулярного взаимодействия применяют молекулярную спектроскопию. В основу этого метода положено изучение взаимодействия вещества с электромагнитным излучением в широком интервале частот, начиная с радиоволн и кончая γ -излучением, т. е. по всему электромагнитному спектру.

Электромагнитное излучение характеризуется как волновыми (длина волны или частота колебаний), так и энергетическими (электрон-вольты или джоули) параметрами. Длина волны и частота колебаний связаны между собой уравнением $\bar{\nu} = c/\lambda$, где $\bar{\nu}$ — частота колебаний, Гц ($1\text{ Гц} = 1\text{ с}^{-1}$); c — скорость света в вакууме ($3 \cdot 10^{10}\text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$); λ — длина волны в ангстремах ($1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ м} = 10^{-7}\text{ мм}$), нанометрах ($1\text{ нм} = 1\text{ мкм} = 10^{-6}\text{ мм} = 10^{-9}\text{ м}$), микрометрах ($1\text{ мкм} = 10^{-6}\text{ м}$). Часто излучение характеризуется также волновым числом ν , измеряемым в обратных сантиметрах, см^{-1} *.

Переходя из одного стационарного состояния в другое, молекула испускает или поглощает квант света, энергия которого определяется разностью энергий исходного и конечного стационарных состояний. Оптическая молекулярная спектроскопия в зависимости от природы энергетических уровней подразделяется на вращательную, колебательную и электронную. Движение всей молекулы относительно ее неподвижного центра тяжести обуславливают вращательные спектры. Изменение взаимного расположения атомов в молекуле дает колебательный спектр. Электронные спектры возникают при изменении распределения электронной плотности.

По величине поглощаемых и излучаемых квантов выделяют ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области. УФ область спектра охватывает интервал длин волн от 100 до 400 нм; видимая — от 400 до 750 нм; ИК область — от 0,75 до 300 мкм (рис. 24). УФ область подразделяют на далекую, или вакуумную (100—200 нм), среднюю (200—300 нм) и близкую (300—400 нм). ИК область состоит из далекой (15—300 мкм), средней (2,5—15 мкм) и близкой (0,75—2,5 мкм). Такое деление обусловлено тем, что не существует одного и того же источника, приемника излучения и

* Связь между волновыми и энергетическими параметрами выражается следующими соотношениями:

$$\lambda \text{ нм} = \frac{10^7}{\nu} \text{ см}^{-1} = \frac{28591,2}{E} \text{ ккал/моль} = \frac{1239,81}{E} \text{ эВ};$$

$$\nu \text{ см}^{-1} = 0,349758 \cdot 10^3 E \text{ ккал/моль} = 8,06575 \cdot 10^3 E \text{ эВ} = \frac{10^7}{\lambda} \text{ нм};$$

$$E \text{ ккал/моль} = 23,0609 E \text{ эВ} = 2,85912 \cdot 10^{-3} \nu \text{ см}^{-1} = \frac{28591,2}{\lambda} \text{ нм};$$

$$E \text{ эВ} = 0,123981 \cdot 10^{-3} \nu \text{ см}^{-1} = 4,33634 \cdot 10^{-3} E \text{ ккал/моль} = \frac{1239,81}{\lambda} \text{ нм}.$$



Рис. 24. Спектр электромагнитного излучения

оптического материала для получения спектров поглощения в диапазоне $100\text{--}100\,000\text{ cm}^{-1}$ (рис. 25).

Выбор материалов для спектральной оптики зависит в основном от их прозрачности и линейной дисперсии в рабочей области спектра. Линейная дисперсия представляет собой величину, измеряемую отношением расстояния между двумя близкими линиями на фокальной поверхности прибора к разности длин волн. Дисперсия показывает, на каком расстоянии друг от друга находятся две спектральные линии, если длины волн различаются на один ангстрем.

В видимой области используют стекла различного состава, имеющие большую дисперсию, особенно для фиолетового и синего участков спектра. В ультрафиолетовой области в качестве оптического материала применяют кристаллический кварц. В вакуумной ультрафиолетовой области — природный флюорит (CaF_2) и фтористый литий (LiF). В ближней инфракрасной области материалом оптики являются оптическое стекло и кристаллический кварц. Для фундаментальной инфракрасной области используют солевую оптику — LiF (до 6 μm), CaF_2 (до 9 μm), NaCl (до 15 μm), KBr (до 27 μm), CsI (до 40 μm). В далекой инфракрасной области применяют дифракционные решетки с различным количеством штрихов на 1 см.

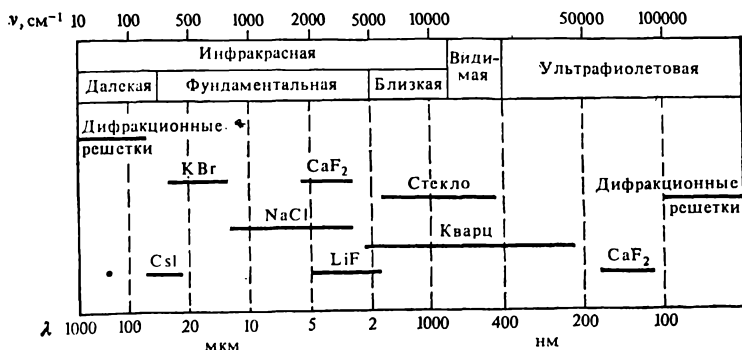


Рис. 25. Область прозрачности оптических материалов

Преимущества ИК спектроскопии состоят в возможности непрерывного наблюдения за аморфными, плохо идентифицируемыми или вообще не фиксируемыми рентгеновским методом веществами. Этот метод занимает мало времени (измерение вместе с подготовкой пробы проводится в течение часа) и требует очень мало материала (около 1—2 мг).

В области вяжущих веществ в настоящее время предметом исследований является углубленное изучение механизма гидратационного твердения. При этом наряду с другими методами эффективным является метод ИК спектроскопии. С помощью этого метода возможно одновременное определение несвязанной воды (по деформационным колебаниям при 1629 см^{-1}), а также свободных и ассоциированных групп ОН (по валентным колебаниям при 3650 см^{-1}).

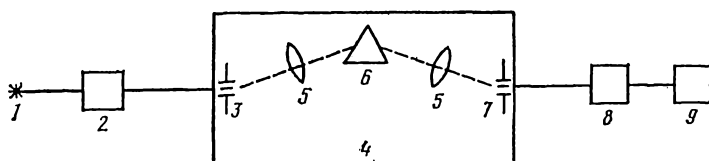


Рис. 26. Схема прибора для исследования оптических спектров

Вследствие малой рассеивающей способности атомов водорода рентгеновским методом не представляется возможным изучить характер связи воды с минералами.

Для производства цемента желательно применять сырьевые компоненты, характеристики которых изменялись бы незначительно. Поскольку изменения химического и минерального состава их могут быть обнаружены с высокой степенью точности методом ИК спектроскопии, то этот метод успешно может быть использован в качестве дополнения к другим методам анализа сырьевых материалов.

Принципиальная оптическая схема спектрального прибора приведена на рис. 26. От источника излучения 1 луч сложного спектрального состава, пройдя через кювету с образцом 2, поступает через входную щель 3 в монохроматор 4, состоящий из фокусирующей оптики 5 и диспергирующей системы 6, которая может быть в виде призмы или дифракционной решетки, а затем через выходную щель 7 подается последовательно на приемник излучения 8 и регистрирующее устройство 9. Фокусирующая оптика и диспергирующая система создают в фокальной плоскости монохроматические изображения входящей щели, а совокупность этих изображений образует спектр.

Спектр может регистрироваться визуально (спектроскопами), фотографически (спектрографами) и фотоэлектрически (фотометрами, спектрометрами, спектрофотометрами). Широко используется

прибор спектрофотометр, который независимо от спектрального диапазона и принципа диспергирования (призмный, дифракционный или интерференционный) состоит из источника излучения, монохроматора и приемно-регистрирующего устройства.

Источники излучения. В абсорбционной молекулярной спектроскопии используют два типа источников излучения — тепловые и электроразрядные (газоразрядные). Тепловые источники — вакуумные и газонаполненные электрические лампы с нитью накала в виде спирали из тугоплавких металлов или стержня из оксидов редкоземельных металлов. Тепловые источники обладают непрерывным (сплошным) распределением энергии в широком диапазоне частот.

Электроразрядные источники излучения — лампы, наполненные парами металлов или газами, излучающими в электрическом разряде, могут иметь как сплошной, так и дискретный спектр излучения.

В УФ области используют водородные газоразрядные лампы; в видимой и близкой ИК областях — вакуумные или газонаполненные лампы с вольфрамовой нитью; в коротковолновой и средней ИК областях — штифт Нернста (стержень размером $30 \times 1 - 3$ мм, изготовленный из оксида циркония с примесью оксидов иттрия, тория, церия и других элементов) и силитовый (глобар), изготовленный из карбида кремния.

Монохроматоры. Для разложения сложного лучистого потока на его монохроматические составляющие используют приборы, называемые монохроматорами. Их применяют во всех оптических областях спектра: от вакуумного ультрафиолета до далекой инфракрасной области. Основным элементом монохроматора является диспергирующая система в виде призмы или дифракционной решетки.

Одним из наиболее распространенных является монохроматор Литтрова, представляющий собой автоколлимационную систему (рис. 27). Сложный лучистый поток, пройдя через входную щель 1, попадает на параболическое зеркало 2 и, отразившись от него, проходит через диспергирующую призму 3, а затем разложенный призмой луч отражается от плоского зеркала 4, проходит через призму 3 и фокусируется зеркалами 2 и 5 на выходную щель 6. Монохроматическое излучение выделяется посредством совместного вращения призмы 3 и плоского зеркала 4.

К оптическим характеристикам монохроматора относятся линейная дисперсия, разрешающая способность и светосила. Линейная дисперсия — часть спектра в плоскости выходной щели, приходящаяся на спектральный интервал, равный 1 \AA . Разрешающая способность монохроматора — способность различать две близко расположенные спектральные линии равной интенсивности. Призмные монохроматоры обладают малой разрешающей способно-

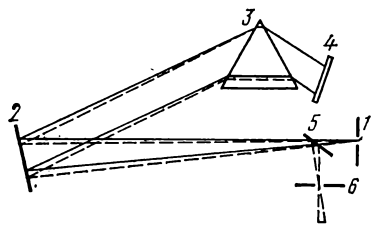


Рис. 27. Схема монохроматора автоколлимационной системы Литтрова

стью (10^3 — 10^5); с дифракционной решеткой $\sim 5 \cdot 10^5$; интерференционные — несколько миллионов.

Светосила монохроматора — отношение лучистого потока, прошедшего через выходную щель прибора, к яркости его входной щели.

Приемники излучения. Подразделяются на тепловые, обладающие высокой инерционностью, и фотоэлектрические — практически безынерционные. В УФ и видимой областях спектра абсорбционные измерения проводят с помощью фотоэлементов, имеющих внешний фотоэффект (вакуумные или газонаполненные фотоэлементы и фотоумножители). В ИК области спектра в качестве приемника применяют фотоэлементы с внутренним фотоэффектом — фотосопротивления, балометры (приемники радиации, принцип действия которых основан на зависимости сопротивления металла или полупроводника от температуры), термоэлементы и оптико-акустические приемники.

Регистрация спектров поглощения. При проведении абсорбционного спектрального анализа излучение источника света, разложенное в спектр в монохроматоре, необходимо принять приемником, а затем зарегистрировать. Фотоэлектрическая регистрация спектров сводится к усилению и регистрации электрических сигналов, возникающих в термо- или фотоприемниках под действием падающего излучения.

Обычно спектр записывается с помощью самописца в координатах $I-\nu$ или $I-\lambda$, где I — интенсивность, выраженная в единицах пропускания или оптической плотности; ν — волновое число; λ — длина волны.

Спектрофотометры по способу фотоэлектрической записи спектров подразделяются на однолучевые и двухлучевые. Однолучевой способ, основанный на последовательной записи двух спектров — спектра излучения источника и спектра излучения, прошедшего через образец, трудоемок и почти не применяется. В отличие от однолучевого способа, который требует дополнительных расчетно-графических операций, двухлучевой способ регистрации позволяет записывать непосредственно спектр поглощения.

Для обеспечения высокой точности измерения в спектрофотометрах применяют нулевой метод. Так же как и при методе прямого усиления, сигнал от приемника света усиливается и попадает на показывающий прибор. После этого на вход усилителя от специальной схемы подают компенсирующий сигнал с противоположным знаком. Напряжение этого сигнала увеличивают до тех пор, пока оба сигнала не станут равны друг другу. При этом стрелка показывающего прибора возвратится на нулевое положение.

Величина компенсирующего сигнала, подаваемого через калиброванный делитель напряжения, замеряется по шкале делителя. По этой величине определяют интенсивность сигнала.

По ИК спектрам могут быть определены такие параметры молекул, как межатомные расстояния, валентные углы, силы связи и т. д. Вследствие того что ИК спектр, даваемый любым веществом,

характеризует его однозначно, этот метод применяется при идентификации неизвестных веществ. При этом достаточно иметь для сравнения набор спектров пропускания, снятых с чистых, известных по составу веществ.

Спектры поглощения веществ в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях широко используют для аналитических целей. При этом интенсивность полос поглощения, характеризующую концентрацию анализируемого вещества, измеряют как отношения интенсивностей монохроматического излучения падающего на образец I_0 и прошедшего через него I_1 . Интенсивность поглощения и пропускания образцом излучения может быть выражена следующим образом: $(I_1/I_0) 100$ — процент пропускания; $[(I_0 - I_1)/I_0] 100$ — доля поглощенного излучения, %.

Однако практически часто используют величину оптической плотности, представляющую десятичный логарифм отношений интенсивностей падающего и прошедшего монохроматических излучений:

$$D = \lg \frac{I_0}{I}$$

При вычислении интегральной интенсивности поглощения в инфракрасной области применяют натуральный логарифм отношения интенсивностей падающего и проходящего монохроматических излучений. Интегральная интенсивность поглощения измеряется площадью под кривой, вычерченной в координатах $-\ln \frac{I_0}{I} - \nu$, Гц.

Концентрация вещества может быть выражена в массовых и объемных долях компонента, а также в моль/л, а толщина слоя — в мм, см.

Если концентрацию вещества измеряют в молях на литр (молярная концентрация), а толщину поглощающего слоя — в сантиметрах, тогда фактор интенсивности называется молярным коэффициентом поглощения ϵ .

Обычно в инфракрасной области спектр записывают в процентах пропускания или процентах поглощения. Спектр характеризуется двояко: длинами волн максимумов поглощения и интенсивностью в этих максимумах или длинами волн минимумов кривой поглощения и интенсивностью в них.

Современные двухлучевые спектрофотометры позволяют автоматически регистрировать инфракрасные спектры поглощения твердых и жидких веществ в процентах пропускания в различном диапазоне волновых чисел. Так, например, спектрофотометр ИКС-22 — в диапазоне $5000-650 \text{ см}^{-1}$; ИКС-22А — $5000-1250 \text{ см}^{-1}$; ИКС-29 — $4200-400 \text{ см}^{-1}$; спектрофотометры ГДР «UR-20» и «Specord 751R» — в диапазоне $4000-400 \text{ см}^{-1}$. В последнем диапазоне лежат полосы поглощения почти всех функциональных групп органических соединений.

На рис. 28 приведена схема двухлучевого спектрофотометра «Specord 751R». Исходящие из источника 1 световые потоки измерения и сравнения проходят соответственно через исследуемую 2 и эталонную пробу 3 в кюветном отсеке

прибора. У зеркального модулятора 4 оба световых потока сходятся, который попеременно (с частотой 12,5 Гц) направляет их во входную щель монохроматора 5. Секторный диск на валу двигателя 22, обеспечивающий чередование световых потоков измерения и сравнения, дополнительно имеет два узких черных сектора, которые, перекрывая периодически ход лучей, дают промежуточные темные импульсы частотой 25 Гц, обеспечивая автоматическое регулирование усиления в зависимости от энергии излучения. Приемный элемент 6 превращает выделенный монохроматором компонент модулированного излучения в электрические сигналы, поступающие последовательно на предусилитель 7 и главный усилитель 8. На работу последнего может влиять выпрямленный сигнал (25 Гц), который отбирается избирательным контуром автоматического

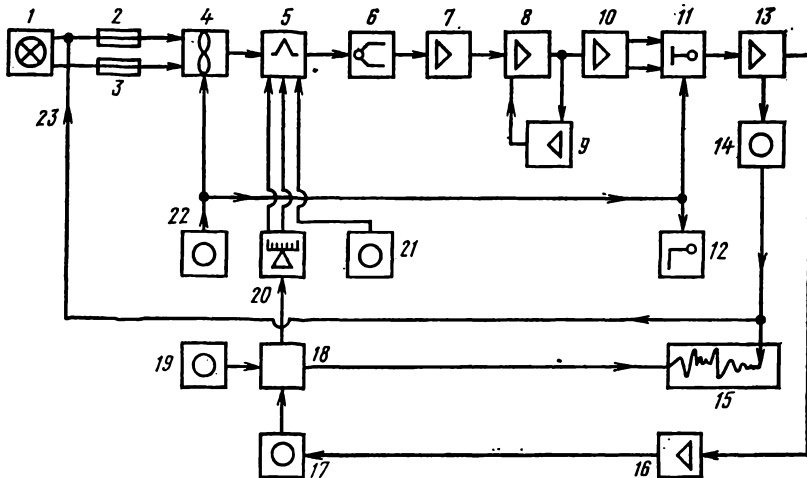


Рис. 28. Блок-схема двухлучевого ИК спектрофотометра «Спекорд 75-IR»

регулирования усиления 9. Затем сигнал с частотой 12,5 Гц поступает на селективный главный усилитель 10 и на контактный демодулятор 11, механически связанный с контактным модулятором 12, а в контуре проверки энергии — с зеркальным модулятором 4. Прерывающий усилитель 13 (50 Гц) преобразовывает выпрямленный демодулятором сигнал в переменный, который поступает на приводной усилитель. Питаемый последним серводвигатель 14 изменяет через измерительную диафрагму 23 сечение светового потока сравнения до выравнивания интенсивностей монохроматических компонентов обоих световых потоков, т. е. до исчезновения сигнала 12,5 Гц. Диафрагма 23, отверстие которой пропорционально разности коэффициентов пропускания обеих проб, механически связана с пером самописца 15 и ползунками трех потенциометров — датчиков в контурах проверки энергии излучения, автоматического регулирования усиления и ввода измеряемой величины. Показатель волнового числа изменяется валом развертывания 20 с лимбом волновых чисел. Автоматическая смена дифракционной решетки осуществляется двигателем 21 с задающей обмоткой, полюса которой по достижении переходного волнового числа переключаются. Между валом развертывания и кареткой абсцисс имеется передача масштаба 18, которая путем смены зубчатых колес позволяет выбрать один из пяти масштабов. Сменные колеса, имеющиеся между кареткой абсцисс и двигателем развертывания 17, дают возможность выбрать четыре разных времени записи. Двигатель развертывания связан с приводным усилителем 16, которым управляет замедляющий усилитель 13, способствующий при больших амплитудах выходного сигнала автоматически снижать число оборотов двигателя. Двигатель быстрого хода 19 может работать вместо двигателя развертывания.

Градуировка спектральных приборов. С целью уменьшения ошибок при определении интенсивности аналитических линий и проверки волновых чисел необходимо градуировать спектральные приборы по эталонным веществам.

Градуировку спектральных приборов по длинам волн проводят, используя индивидуальные вещества, волновые числа максимумов полос поглощения которых точно известны. Кроме того, спектры поглощения этих веществ должны содержать достаточное количество узких полос.

Для грубой градуировки пригодны полистирольная пленка толщиной 25 мкм, имеющая характерные полосы поглощения в интервале 3100—2800 и 2000—700 см⁻¹, а также трихлорбензол с 400 до 650 см⁻¹ (призма KBr), с 3600 до 4900 см⁻¹ (призма LiF) и инден с 1000 до 1300 см⁻¹ (призма NaCl) по полосе 1018,5 см⁻¹.

Более точная градуировка в широком диапазоне спектра достигается при использовании в качестве эталонов веществ, приведенных ниже:

Газообразное вещество	Волновое число, см ⁻¹	Газообразное вещество	Волновое число, см ⁻¹
H ₂ O (в воздухе)	3950—3740	C ₂ H ₂	3350—3220
	2090—1260		1380—1280
	620—400		790—690
NH ₃	3560—3390	CH ₄	3200—2960
	1755—1530		1370—1240
	1220—740	HCl	3040—2620
HCN	750—450	HBr	2710—2390
	3380—3240	CO ₂ (в воздухе)	2390—2230
	790—540	CO	700—630
			2240—2050

Область характеристических частот для некоторых соединений

Вещества	Область частот, см	Вещества	Область частот, см
α-Al ₂ O ₃	650—600	α-Fe ₂ O ₃	500
β-Al ₂ O ₃	850—700	Железистые гра-	650—550
γ-Al ₂ O ₃	850—700	наты	
CaAl ₂ O ₄	870—750	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	700—550
Алюминиевые гранаты	800—700	Ca ₂ Mg ₂ SiO ₇	600—500
		Mg ₂ SiO ₄	450—300

Приготовление исследуемых образцов. При абсорбционном анализе, так же как и при других спектральных исследованиях, одним из решающих факторов, от которых зависит точность определений, является метод приготовления исследуемых образцов. Основная сложность ИК спектрального анализа многокомпонентных систем заключается в выборе того или иного метода наиболее полного выделения отдельных компонентов сложного вещества. При этом приходится применять разнообразные аналитические и физико-химические методы. Современные методы препарирования позволяют приготовить образцы твердых, жидких и газообразных веществ, обеспечивающие получение вполне надежных с высокой степенью воспроизводимых спектров.

Образцы твердых веществ. Универсальный метод приготовления образцов твердых веществ — совместное прессование тонкого порошка пробы с каким-либо веществом, которое при прессовании дает однородные пластинки, прозрачные в нужной области спектра. Например, образцы, исследуемые в ИК и УФ областях спектра, готовят совместным прессованием анализируемого вещества с безводным бромистым калием. Образцы твердых веществ должны иметь постоянные толщины, большие поперечные размеры, чтобы полностью перекрывать сечение пучка лучей в кюветном отсеке. Оптимальные толщины твердых образцов для исследования в ИК области спектра составляют несколько сотых миллиметра.

Предварительно растертое до пудрообразного состояния исследуемое вещество и бромистый калий тщательно смешивают и пресуют в специальной пресс-форме под давлением $5 \cdot 10^8$ — $1 \cdot 10^9$ Па. При этом получают однородные, прозрачные диски. КBr предварительно размалывают, просеивают и сушат при 135°C в течение 148 ч.

Тонкий препарат нужной толщины можно получить путем выпаривания раствора исследуемого вещества на пропускающей ИК излучение подложке. Растворы, не дающие сплошных пленок, выпаривают так, чтобы получался равномерный тонкий слой мелких кристаллов. В диапазоне волновых чисел ниже 2000 см^{-1} такие мелкокристаллические образцы позволяют получить хорошие спектры, в то время как в диапазоне больших волновых чисел коэффициенты пропускания занижаются эффектами рассеивания.

Твердые вещества иногда исследуют в виде суспензий, используя в качестве дисперсионной среды вазелиновое масло. Полученные в последнем случае спектры имеют менее четкие пики поглощения вследствие имеющегося эффекта рассеивания.

Из-за сложности приготовления образцов твердых веществ как для качественного, так и в особенности для количественного анализа более целесообразно твердые вещества для ИК спектрального анализа переводить в раствор.

Образцы жидких веществ. При измерении спектров жидкостей оптимальная толщина образца лежит в диапазоне от нескольких миллиметров до 0,02 мм, что в известной мере осложняет снятие спектра. Поэтому в ряде случаев, особенно при количественном анализе, снимают спектры разбавленных растворов, так как точность измерения толщин тонких слоев жидкостей, находящихся в кюветах, недостаточна. Вследствие того что в общий спектр раствора всегда входят характерные полосы растворителя, последний должен обладать как можно меньшими поглощающими свойствами в исследуемом диапазоне волновых чисел. Для получения полного ИК спектра исследуемого вещества изменяют не только концентрацию и толщину слоя раствора, но и вид растворителя.

Растворители должны быть прозрачными в области поглощения исследуемого вещества, не должны химически взаимодействовать как с материалом кювет, так и растворенным веществом.

Поскольку в ИК области используют кюветы, изготовленные из NaCl, KBr и т. д., то при работе с такими кюветами не могут быть использованы вода и водосодержащие растворители. В качестве растворителей используют четыреххлористый углерод, хлороформ, тетрахлорэтилен и сероуглерод.

Снимая спектры растворов, необходимо учитывать отражение и рассеяние светового потока при переходе из одной среды в другую, а также поглощение растворителем. С этой целью измеряют относительную интенсивность светового потока, прошедшего через кювету с чистым растворителем, и светового потока, прошедшего через кювету с анализируемым раствором, при одинаковой интенсивности световых потоков, падающих на обе кюветы.

Влияние собственного спектра растворителя можно компенсировать путем включения в ход лучей сравнения компенсационной кюветы, наполненной растворителем.

При снятии спектров жидкостей используют кюветы с постоянной толщиной и разборные кюветы. Окошки в кюветах изготовлены из кварца, стекла или хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов.

Образцы газообразных веществ. Для анализа газов используют стеклянные и металлические кюветы, торцы которых снабжены тонкими окошками, прозрачными в соответствующей спектральной области; в УФ области — кварцевыми, в видимой области — стеклянными, в ИК — из хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Оптимальные условия для определения коэффициентов пропускания газов достигаются путем изменения давления в газовой кювете, которая перед заполнением ее тем или иным газом вакуумируется. ИК спектры газов в основном состоят из нескольких острых и глубоких пиков поглощения в узком диапазоне волновых чисел. Кюветные окошки готовят из кристаллов TlBr + TlI, KBr, NaCl, As₂S₃, CaF₂.

Одинаковые по химическому составу и строению группы, слагающие различные соединения, поглощают в узком интервале частот, называемых характеристическими или групповыми. Такими группами являются группы Si—O, O—H, Al—O, C—H и др.

Колебания, при которых изменяются длины связей между отдельными атомами, называются валентными. Если же изменяются углы между связями, то колебания называются деформационными.

Характеристические частоты C—H-групп (метильных, метиленовых и метиновых) находятся в областях 3000—2800; 1400—1300 и около 700 см⁻¹. Пики 2962 и 2872 см⁻¹ — симметричные и асимметричные колебания метильной группы, а пики 2926 и 2853 см⁻¹ — валентные колебания метиленовой группы. Метиновая группа CH имеет относительно слабую полосу поглощения при 2890 см⁻¹, которая перекрывается интенсивными полосами поглощения метильной CH₃- и метиленовой CH₂-групп.

Полосы поглощения в области 1300—1400 и около 700 см⁻¹ отвечают деформационным колебаниям C—H-групп (метильных, метиленовых и метиновых). Метильная группа CH₃ характеризуется

полосами при 1460 см^{-1} — деформационные антисимметричные колебания, при 1380 см^{-1} — симметричные. Метиленовая группа CH_2 при 1467 см^{-1} — ножничные колебания; в области $720\text{—}790 \text{ см}^{-1}$ — маятниковые колебания, при 1300 см^{-1} — крутильные и верные колебания.

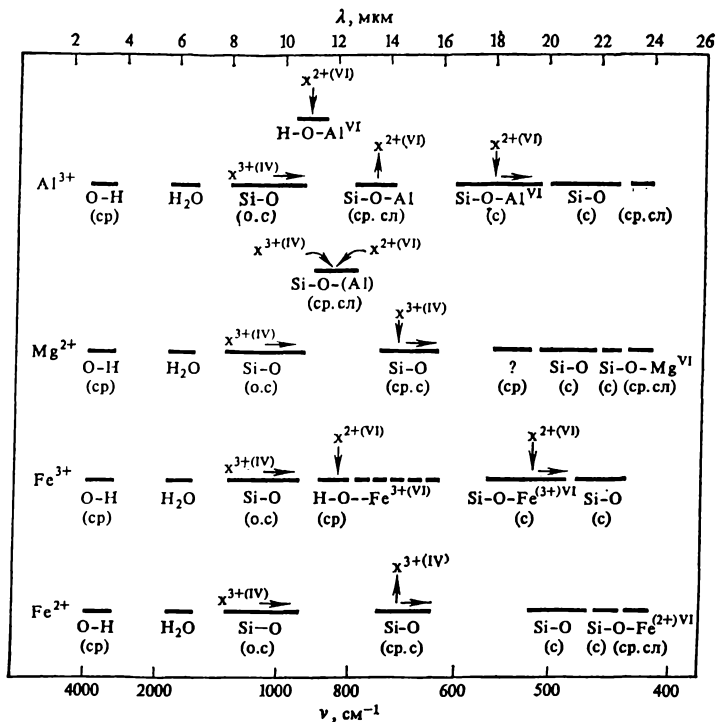


Рис. 29. Положение полос поглощения слоистых силикатов с центральным ионом октаэдрической структуры

Наличие гидроксильной группы в соединении изменяет характерные полосы поглощения. В области $2500\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$ появляются полосы поглощения, характеризующие валентные колебания O—H-групп, а при $1250\text{—}1400 \text{ см}^{-1}$ — деформационные колебания OH-групп.

На рис. 29 приведено положение полос поглощения слоистых силикатов с центральным ионом октаэдрической структуры Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Полосы в области от 900 до 1100 (валентные колебания) и от 430 до 460 см^{-1} (деформационные колебания), так же как и полоса 668 см^{-1} , относятся к полосам поглощения Si—O-групп.

Полосы поглощения в области от 3300 до 3800 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями OH-групп. Кроме того, у диоктаэдрических структур, содержащих в основном в узлах с октаэдрической координацией трехвалентные ионы, в области от 800 до 1000 см^{-1}

появляется другая полоса поглощения группы ОН. Ее положение зависит от длины и прочности связи металл — гидроксил. Эти полосы поглощения на рис. 29 отмечены как Н—ОАI или Н—ОFe³⁺ и обусловлены деформационными колебаниями.

ИК спектры алюмосиликатов очень чувствительны к замещению ионов с различными зарядами, например Al³⁺ вместо Si⁴⁺ при координационном числе 4, или Mg²⁺ вместо Al³⁺, либо, наоборот, при координационном числе 6, и менее чувствительны к замещению ионов с одинаковыми зарядами. Замещение ионов в узлах с определенной координацией будет сильно влиять на полосы поглощения, которые связаны с ионами, находящимися в узлах с той же самой координацией. Обозначения X³⁺ и X²⁺ над полосами поглощения относятся к трех- и двухвалентным катионам, а римские цифры указывают координационное число тех мест в решетке, где происходит замещение. Перпендикулярные стрелки показывают увеличение или уменьшение интенсивности, а параллельные — изменение частоты в указанном направлении. Перпендикулярные стрелки указывают частоту, а параллельные начинаются с частоты, где полоса обладает максимумом поглощения в образце с незначительным замещением.

Введение трехвалентных ионов в узлы с тетраэдрической координацией, например Al³⁺ вместо Si⁴⁺, во всех случаях вызывает смещение полос поглощения главного валентного колебания Si—O (область от 900 до 1100 см⁻¹) в сторону меньших частот за счет увеличения в среднем расстояния (Si, Al)—O и полного характера связи.

Частота валентного колебания связи Si—O уменьшается линейно с увеличением доли ионов алюминия в положении с тетраэдрической координацией.

Силовая постоянная деформационного колебания связи Si—O—Si заметно не меняется при замещении Si⁴⁺ на Al³⁺.

Интенсивность полосы Н—O—Al также очень чувствительна к введению двухвалентных ионов в октаэдрическое положение — уменьшается с увеличением степени замещения.

Одним из существенных ограничений в применении ИК спектроскопии при изучении твердых тел состоит в том, что связь катион — кислород не дает никакой характеристической полосы, если катион щелочной (Na, K) или щелочноземельный (Ca, Sr, Ba). Это ограничение особо важно учитывать при изучении спектров вяжущих веществ.

В структуре твердых тел вода может находиться в виде молекул H₂O (кристаллизационная и в некоторых случаях адсорбированная) и в виде групп ОН основных или кислотных. Определение принадлежности ОН-групп к кислотным или основным соединениям служат классическим образом применения ИК спектроскопии. Присутствие молекул воды характеризуется появлением полос поглощения в двух областях: 3700—3000 и 1700—1600 см⁻¹. Вторая область — характеристическая для молекул H₂O, в то время как первая в равной мере характерна для ОН-групп (рис. 29).

В области характеристического поглощения силикатов различных типов по мере возрастания степени «конденсации» тетраэдров $\text{SiO}_4[\text{SiO}_4$ (изолированные) $\rightarrow \text{Si}_2\text{O}_7 \rightarrow (\text{SiO}_3)_\infty$ (цепи) $\rightarrow (\text{Si}_2\text{O}_5)_\infty$ (слои) \rightarrow трехмерные структуры] смещаются в сторону высоких частот. Так, для «изолированных» тетраэдров ортосиликатов область характеристического поглощения является $950\text{--}900\text{ см}^{-1}$, а для «конденсированных» тетраэдров кремнезема — около 1100 см^{-1} .

Различные модификации кремнезема (кварц, тридимит, кристобалит) характеризуются различными спектрами поглощения (особенно в области низких частот). Тем не менее все они обнаруживают интенсивное поглощение в области 1100 см^{-1} .

Возрастание координационного числа всегда приводит к смещению характеристической области поглощения в сторону низких частот.

§ 3. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННОГО И ЯДЕРНОГО (ПРОТОННОГО) МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Для изучения физико-химических процессов, протекающих в твердых, жидких и газообразных веществах, все шире используется спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Наиболее распространен ядерный магнитный резонанс на протонах — протонный магнитный резонанс (ПМР).

Спектры ЭПР и ПМР получаются при поглощении веществом высокочастотных радиоволн.

Электронный парамагнитный резонанс. Е. К. Завойский в 1944 г., проводя в Казанском университете исследования парамагнитной релаксации на высоких частотах при параллельной и перпендикулярной ориентациях постоянного и переменного магнитных полей, обнаружил интенсивное резонансное поглощение высокочастотной энергии при строго определенных отношениях напряженности постоянного магнитного поля и частоты. Это открытие, широко используемое в настоящее время, известно под названием электронного парамагнитного резонанса.

В основу метода ЭПР Завойским был положен известный эффект Зеемана, заключающийся в том, что при введении парамагнитной частицы в постоянное магнитное поле ее основной энергетический уровень расщепляется на подуровни, т. е. магнитное поле, подобно электрическому, расщепляет спектральную линию атома на несколько близких по частоте линий.

В соответствии с открытием Завойского при подаче на парамагнитный образец, помещенный в постоянное магнитное поле H , высокочастотного электромагнитного поля с перпендикулярной к H ориентацией магнитного вектора при частоте

$$\nu = \Delta E/h = g\beta H/h,$$

(где H — напряженность магнитного поля; β — единица атомного магнетизма — магнетон Бора; g — фактор спектроскопического расщепления, определяющий величину эффективного магнитного

момента частицы; ΔE — разность между энергетическими уровнями; h — постоянная Планка) индуцируются переходы между двумя соседними уровнями.

Таким образом, электронный парамагнитный резонанс представляет собой явление вынужденного перехода электронов с одного энергетического уровня на другой под действием переменного поля резонансной частоты. При этом часть энергии высокочастотного поля поглощается образцом и тратится на его нагревание.

Основная задача, возникающая при использовании метода ЭПР, заключается в точной регистрации поглощаемой высокочастотной энергии.

Фиксирование спектра ЭПР возможно двумя способами: 1) изменением частоты при фиксированном значении напряженности магнитного поля;

2) изменением напряженности магнитного поля при фиксированном значении высокой частоты. Во всех спектрометрах ЭПР по техническим причинам применяют второй способ записи спектра — в координатах $I_{\text{погл}} = f(H)$ при $\nu = \text{const}$, где $I_{\text{погл}}$ — интенсивность поглощения высокочастотной энергии.

В отсутствие внешнего магнитного поля при рассмотрении одного неспаренного электрона оба его возможных спиновых состояния $M_s = +1/2$ и $M_s = -1/2$ обладают одинаковой энергией. При наложении постоянного магнитного поля оно взаимодействует с магнитным моментом электрона и спиновые состояния электрона уже не обладают одинаковой энергией. При этом разность между энергетическими уровнями $\Delta E = E_2 - E_1 = g\beta H$, т. е. расщепление, возникающее при наложении магнитного поля, пропорционально напряженности этого поля H .

На рис. 30, а графически показано расщепление спиновых уровней электрона в магнитном поле с напряженностью H . Типичная кривая ЭПР, полученная при постоянной частоте ν и изменяемой напряженности поля H , приведена на рис. 30, б. Максимум

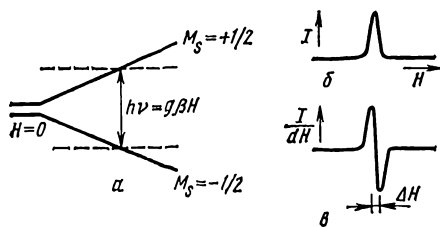


Рис. 30. Расщепление спиновых уровней электрона в приложенном магнитном поле с напряженностью H (а); сигнал ЭПР, полученный при постоянной частоте ν и изменяемой напряженности поля H (б); производная от линии поглощения интенсивности I по напряженности H как функция H (в)

кривой поглощения соответствует значению $H = H_0$, при котором точно выполняется основное уравнение ЭПР. Площадь под кривой поглощения пропорциональна количеству парамагнитных частиц в образце. Ширина и форма линии характеризуют детали структуры парамагнитных частиц и некоторые особенности взаимодействия парамагнитных частиц между собой и окружающей средой.

Сигнал ЭПР регистрируется (рис. 30, в) в виде первой производной линии поглощения

с интенсивностью I по напряженности поля H и как функция напряженности H , т. е. он представляет собой зависимость dI/dH от H .

ЭПР спектрометр, блок-схема которого приведена на рис. 31, отличается от ИК и УФ спектрометров главным образом использованием магнита в дополнение к обычным блокам (источник излучаемой энергии, поглощающая ячейка и детектор). Внешнее магнитное поле, создаваемое электромагнитом 10, 7, так же как и в ЯМР спектроскопии, является необходимым условием для поглощения энергии. Напряженность поля, которая легко регулируется в ЭПР экспериментах, — величина порядка нескольких тысяч эрстед. В область однородного поля устанавливают резонатор 8, в который помещают образец 9, и соединяют со всеми другими компонентами блок-схемы. Источником энергии, подаваемой в резонатор по волноводу 11, служит электронная лампа 1, так называемый клистрон, испускающая электромагнитное излучение в узком диапазоне микроволновой области. Между клистроном и волноводом помещаются регулятор подаваемой мощности 3 и ферритовый вентиль 2 для предохранения клистрона от отраженного излучения. Излучаемая мощность достигает детектора 4, представляющего собой кристаллический диод, затем усиливается в усилителе 5. Демодулированный сигнал регистрируется самописцем 6. Оптимальные условия для работы на ЭПР спектрометрах можно получить регулировкой интенсивности микроволнового излучения, подбора амплитуды модуляции, усиления и т. д.

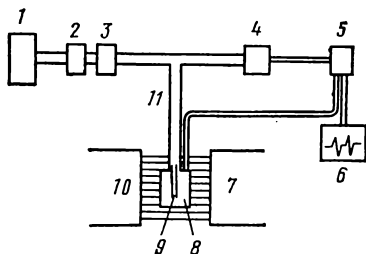


Рис. 31. Блок-схема ЭПР спектрометра

Метод ЭПР нашел широкое применение для исследования строения и превращения соединений с ненасыщенной валентностью — свободных радикалов — в ходе химических реакций, протекающих в жидких и газовых фазах. Кроме того, этот метод применяют для обнаружения и количественного определения парамагнитных веществ, например многих солей металлов переходных групп периодической системы Д. И. Менделеева.

Ядерный магнитный резонанс. Весьма широко аналитические возможности ядерного магнитного резонанса, позволяющего анализировать сложные смеси и идентифицировать отдельные компоненты.

Принцип получения спектров ядерного магнитного резонанса такой же, как при ЭПР спектроскопии. Изменение энергии в этом случае связано с магнитными свойствами ядер. Однако вследствие того что абсолютная величина ядерного спина в несколько раз меньше, чем электронного, при той же самой напряженности внешнего магнитного поля ядерный резонанс наблюдается при значительно более низкой частоте радиоволн, чем электронный.

Спектры ПМР характеризуются двумя параметрами — химическим сдвигом и константами спин-спинового взаимодействия, которые находятся в соответствии со структурой соединения и распределением электронной плотности в молекуле.

Химический сдвиг — расстояние между резонансными сигналами различных протонов. Его измеряют по отношению к сигналу эта-

лонного вещества, в качестве которого применяют соединения, содержащие один протон или группу эквивалентных протонов (например, вода): хлороформ, бензол, гексаметилдисилоксан, диоксан, циклогексан и др. Международным стандартом для измерений химических сдвигов протонов предусмотрен тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, имеющий сигнал в более сильном поле, чем большинство других протонов. Химический сдвиг измеряют в относительных единицах — миллионных долях поля или разности частоты.

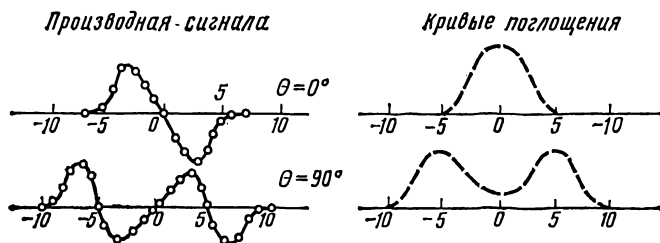


Рис. 32. Протонный резонанс в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($H_0 = 6823$ Гс; $\nu_0 = 29,01$ МГц)

В результате взаимодействия спинов неэквивалентных протонов через валентные электроны имеет место спин-спиновое расщепление, которое также позволяет получить информацию о строении вещества. При этом вместо одного сигнала, соответствующего химическому сдвигу протона, появляется несколько сигналов. Расстояние между этими сигналами характеризует энергию спин-спинового взаимодействия и выражается в герцах.

Величина константы спин-спинового взаимодействия определяется числом и характером связей между ядрами, геометрией молекул и не зависит от напряженности приложенного магнитного поля.

ЯМР применяют для исследования твердых неметаллических тел, изучения структуры жидкостей, кристаллов, примесей в кристаллах и т. д.

Так, Пейк впервые определил методом ЯМР на монокристалле гипса расстояние между протонами Н—Н; это позволило ему сделать вывод, что в каждой элементарной ячейке $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержатся две различным образом ориентированные молекулы кристаллизационной воды. В зависимости от ориентации монокристалла в магнитном поле получают два дублета (рис. 32) — при $\theta = 0^\circ$ направление (100) параллельно H_0 ; при $\theta = 90^\circ$ направление (010) параллельно H_0 . Находя положение, в котором дублетное расщепление имеет максимальное значение, можно определить ориентацию направления Н—Н в монокристалле; в этом случае линия Н—Н молекулы кристаллизационной воды параллельна внешнему полю. По величине дублетного расщепления находят расстояние между протонами. Результаты измерений Пейка показали, что это расстояние равно 1,58 Å, что согласуется с данными других исследователей.

При наличии большого количества различным образом ориентированных молекул кристаллизационной воды методом ЯМР возможно установить ориентацию спин-спиновых групп в кристалле и определить направления Н—Н для всех молекул кристаллизационной воды.

А. Ласис исследовал характер связи молекул воды в полуводном гипсе методом ЯМР. Спектры ЯМР протонов воды записывались на приборе РЯ-2301 при частоте 16,92 МГц, частоте модуляции 35 Гц, ее амплитудах 0,25 и 1 Э. Время спин-спиновой релаксации

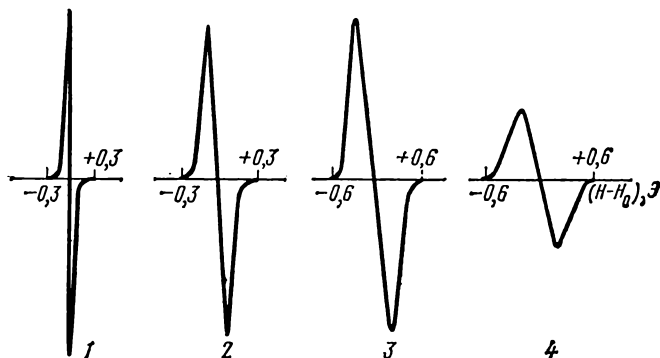


Рис. 33. Узкая компонента спектра ПМР гипса, твердевшего в течение:

1 — 3 мин; 2 — 30 мин; 3 — 24 ч; 4 — 7 сут

протонов воды измерялось импульсным методом на установке спинового эхо при частоте 21,3 МГц. При этом было установлено, что молекулы гидратной воды в полуводном гипсе обладают определенной подвижностью, а не фиксированы жестко в решетке, как это имеет место в двуводном гипсе. Установлено наличие двух ярко выраженных типов подвижных молекул воды: 1) адсорбированные дефектной поверхностью кристаллов и 2) менее подвижные, находящиеся в каналах кристаллической структуры полугидрата.

В крупнокристаллическом α -полугидрате почти все молекулы гидратной воды менее подвижны, чем в мелкокристаллическом, состоящем в основном из β -полугидрата.

Изучая процесс твердения полуводного гипса методом ЯМР, А. Ласис установил наличие четырех ярко выраженных стадий.

Происходящие в твердеющем гипсе изменения оценивались по уширению широкой компоненты спектра ПМР (рис. 33). При малых значениях амплитуды модуляции и напряженности поля высокой частоты сигнал ПМР представляет собой интенсивную узкую линию шириной $\sim 0,09$ Э для свежезатворенного гипса и линию шириной 0,54 Э для гипса, твердевшего в течение 7 суток.

Для наблюдения сигналов ядерного магнитного резонанса водорода в гидроксиде кальция в искусственно полученных некоторых гидросиликатах применяли спектрометр для широких линий с на-

пряженностью магнитного поля 2950 Гс, при неоднородности поля в объеме образца меньше 0,03 Гс. Стабильность частоты используемого при этом генератора Гопкинса выше, чем $1 \cdot 10^{-3} \%$. Постоянная времени фазового детектора от 6 до 14 с.

Синтезированные кристаллы были высушены в вакууме при давлении около 133,3 Па и 250°C в течение 4 ч, а затем запаяны в стеклянные ампулы.

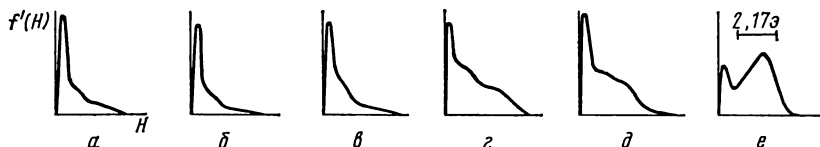


Рис. 34. Производные сигналов поглощения ПМР гидратированного трехкальциевого алюмината в различные сроки:

a — 10 мин; *b* — 30 мин; *в* — 24 ч; *г* — 2,5 мес.; *д* — 4 мес.; *e* — 1,5 г.

Каждая из полученных кривых описывалась как сумма ряда гауссовых кривых $D = Ae^{-h^2/b^2}$, где D — функция формы линии поглощения; $h = H_0 - H$, где H — напряженность магнитного поля; H_0 — резонансное значение напряженности; A и b — постоянные.

Приведя уравнение к виду $\lg \frac{h}{B} = \lg \frac{b^2}{2A} + \frac{0,434}{b^2}$, где $B = \frac{dg}{dh}$ — производная функция формы линии поглощения ядерного магнитного резонанса, фиксируемая в эксперименте, получим уравнение прямой в координатах $[h^2, \lg(h/B)]$. С помощью этого уравнения из экспериментальных кривых были последовательно найдены все константы, которые приведены в табл. 8. В этой же таблице приведены вычисленные данные, положения максимума ($hm = b/\sqrt{2}$), значения второго момента $S_2 = \frac{1}{2} (\sum A_i b_i^3 / \sum A_i b_i)$, а также величины площади под каждой элементарной кривой в процентах от общей площади: $[S = (A_i b_i / \sum A_i b_i) 100]$.

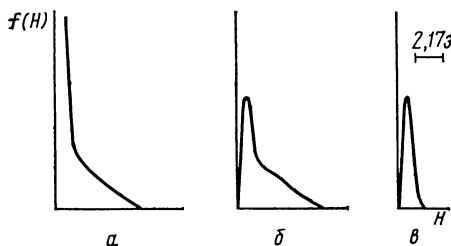


Рис. 35. Производные сигналов поглощения ПМР гидратированного трехкальциевого силиката:

a — после 3 ч; *b* — вакуумированного при 250°C; *в* — вакуумированного при 400°C

Экспериментальные данные показывают, что большинство полученных кривых могут быть представлены как сумма широкой, средней и узкой элементарных кривых гауссовой формы, что свидетельствует о присутствии в веществе трех типов водородных ядер. Узкая линия соответствует адсорбированной воде. Две оставшиеся линии, исходя из ширины, предположительно соответствуют протонам, сравнительно

Соединение	I					II					III					S ₂ расч. Гс	S ₂ выпт. Гс
	A	b, Гс	hm, Гс	S ₂ , Гс	S, %	A	b, Гс	hm, Гс	S ₂ , Гс	S, %	A	b, Гс	hm, Гс	S ₂ , Гс	S, %		
Гиролит Ca ₈ (Si ₁₂ O ₃₀)(OH) ₄ ·6H ₂ O	158	5,25	3,7	13,8	69	150	2,11	1,5	2,2	26	50,5	1,10	0,8	0,6	5	10,1	8,4
CSH (B) плохо закристаллизованный тоберморит	199	4,31	3,0	9,3	74	141	1,58	1,1	1,2	19	104	0,79	0,6	0,3	7	7,1	5,0
Тоберморит Ca ₅ (Si ₈ O ₁₈ H ₂)·4H ₂ O	162	4,54	3,2	10,3	72	117	1,75	1,2	1,6	20	104	0,85	0,6	0,4	8	7,7	6,9
Ксонотлит C ₆ S ₆ H (близок к CSH (B))	385	6,20	4,4	19,3	76	195	2,31	1,6	2,7	14	227	0,93	0,7	0,4	7	15,1	10,6
C ₂ SH (A)	226	4,60	3,3	10,6	54	410	2,14	1,5	2,3	45	34,6	0,82	0,6	0,4	1	6,7	5,4
C ₂ SH (B)	245	5,52	3,9	15,2	88	49	2,26	1,6	2,6	7	95,4	0,82	0,6	0,4	5	13,5	3,7
C ₂ SH (C)	164	5,44	3,8	14,8	78	136	1,47	1,0	1,1	18	84,2	0,54	0,4	0,2	4	11,8	9,5
C ₃ SH.			4,0										0,4				7,6
Ca(OH) ₂			4,2										0,4				9,0

слабо и сильно связанным в решетке гидросиликатов. Каждый из видов воды содержится в количестве, соответствующем площади под кривой.

Для изучения кинетики гидратации C_3A , C_3S , $\beta-C_2S$, CaO А. Брехунец и В. Манк использовали метод ПМР. Спектры снимали на спектрометре РЯ 2301 в магнитном поле с $H_0=6000$ Э при температурах от комнатной до $-120^\circ C$. Время спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксаций изучали на установке спинового эха.

Минеральная паста при отношении $B/T = 0,5$ и $0,25$ твердела (комнатная температура) в закрытых стеклянных пробирках. На рис. 34 приведены спектры ПМР гидратирующегося C_3A . Сразу после затворения в спектре отмечена интенсивная узкая линия жидкой воды и слабо проявляющаяся широкая компонента, которая после высушивания образца при $100^\circ C$, будучи вакуумированного в течение 1 ч, была отнесена к ОН-группам. Величина второй (широкой) компоненты составляла 5 Э, что отвечало расстоянию между ОН-группами не менее 2,4 Å.

Кроме того, через 2,5 месяца в спектре C_3A отчетливо проявляется наличие широкой полосы с шириной $\Delta H = 12$ Э, которая в течение нескольких месяцев растет очень медленно. Эту полосу авторы отнесли к атомам водорода молекул воды, вступивших в химическое взаимодействие с C_3A .

Изменения в спектрах C_3S и $\beta-C_2S$ отмечены лишь после 3 ч периода гидратации в тех же условиях. В спектре C_3S наряду с интенсивной узкой полосой (рис. 35), отвечающей адсорбированным молекулам воды, после 3 ч фиксируются две широких полосы с $\Delta H \cong 8,7$ и $1,0$ Э. Широкую полосу предположительно отнесли к ОН-группам портландита, а более узкую — к ОН-группам, входя-

щим в протоны $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—Si—(OH)} \\ \diagdown \end{array}$.

С помощью данных, полученных ПМР, представляется возможным объяснить характер связи молекул воды со структурой минералов в процессе их гидратации.

§ 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Под рентгенографическим анализом понимается совокупность разнообразных методов исследования, в которых используется рентгеновское излучение — поперечные электромагнитные колебания с длиной волны 10^{-2} — 10^2 Å. В рентгеновских трубках для получения рентгеновского излучения используют столкновение электронов, ускоренных под действием высокого напряжения с металлическим антикатодом. Возникающее при этом рентгеновское излучение в зависимости от длины волны разделяют на жесткое [$\lambda \leq 1$ Å] и мягкое [$\lambda > 1$ —5 Å], в зависимости от спектрального состава — на непрерывное (сплошное), не зависящее от природы вещества антикатада, и характеристическое (линейчатое), определяемое только природой вещества антикатада; а также на полихроматическое, состоящее из волн различной длины, и монохроматическое — с определенной длиной волны. При монохроматическом в основном применяют линии K_{α} -серии (возникающей при переходе электронов в атомах с L -оболочки на K -оболочку) металлов от хрома (обозначается StK_{α}) до молибдена (MoK_{α}), длины волн которых лежат в интервале от 2,3 до 0,7 Å. Для монохроматизации рентгеновского излучения используются селективно поглощающие фильтры и кристаллы-монокроматоры.

Применение рентгеновского излучения для исследования кристаллических веществ основано на том, что его длина волны сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами в решетке кристаллов, которая для него является естественной дифракционной решеткой. Сущность рентгеновских методов анализа как раз и заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов.

Трехмерную решетку кристалла можно представить себе как совокупность параллельных равноудаленных друг от друга атомных плоскостей, образованных расположенными в них атомами. На рис. 36 показаны некоторые возможные атомные плоскости в различных типах кубической решетки. Все плоскости, одинаково ориентированные в пространстве, составляют семейство плоскостей, которые характеризуются так называемыми кристаллографическими индексами (или индексами Миллера). Под этими индексами,

обозначаемыми в общем случае как hkl , понимаются три простых числа, обратно пропорциональных отрезкам, отсекаемым любой плоскостью данного семейства на кристаллографических координатных осях (x, y, z), и выраженных по каждой оси в соответствующих осевых единицах. Индексы h, k, l получаются, если величины, обратные указанным отрезкам, привести к общему знаменателю, а затем отбросить его. Координатные оси обычно выбираются так,

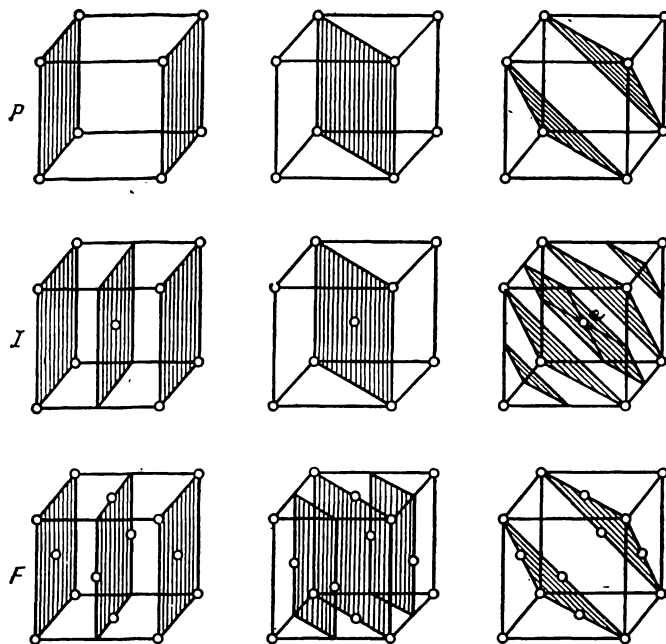


Рис. 36. Возможные атомные плоскости в кубической решетке:

P — примитивная; I — объемноцентрированная; F — гранецентрированная

чтобы они были параллельны ребрам элементарной ячейки (a, b, c), а осевой единицей по каждой оси является соответствующий период идентичности (параметр решетки). Совокупность индексов плоскости, взятая в круглые скобки (hkl), называется символом плоскости. Если плоскость пересекает кристаллографическую ось в отрицательном направлении, над соответствующим индексом ставится знак «минус». Для плоскостей, параллельных какой-либо оси, соответствующий индекс равен нулю (отсекаемый отрезок равен бесконечности). Так, например, символ плоскости I на рис. 37 будет (221) , поскольку отношение $m:n:p$ отрезков, отсекаемых ею на осях x, y, z и выраженных в соответствующих осевых единицах, будет равно $2:2:4$, а $h:k:l = \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{4} = \frac{2}{4} : \frac{2}{4} : \frac{1}{4}$.

Символ плоскости II будет $(\bar{2}21)$, поскольку она пересекает ось y

в отрицательном направлении. Можно сформулировать следующее общее правило: значение индекса семейства плоскостей по данной оси определяется числом плоскостей, пересекаемых этой осью от одного узла решетки до другого, идентичного. Как применяется это правило, показано на рис. 38, где представлены семейства плоскостей с разными индексами. Следует отметить, что в гексагональной сингонии принято пользоваться системой четырех осей: трех

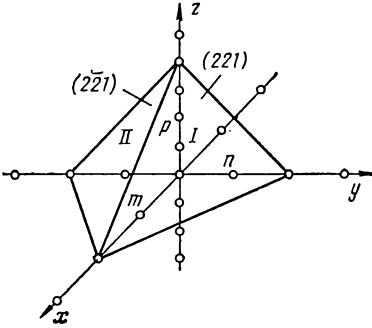


Рис. 37. К определению символов плоскостей в кристаллической решетке

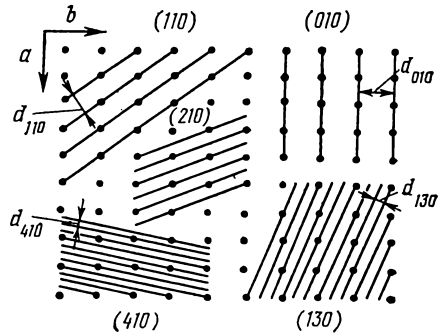


Рис. 38. Семейства плоскостей, параллельных оси c , с разными индексами

горизонтальных, параллельных ребрам оснований и составляющих друг с другом угол 120° , и одной вертикальной. Отсюда плоскости в гексагональной решетке характеризуются четырьмя индексами $(hkil)$. Третий индекс i , соответствующий одной из горизонтальных осей, не независим, а определяется двумя первыми: $i = -(h+k)$, поэтому вместо него в символе плоскости обычно ставят точку — $(hk.l)$.

Каждое семейство плоскостей с индексами (hkl) характеризуется своим межплоскостным расстоянием d , т. е. расстоянием между двумя соседними параллельными плоскостями (рис. 38). Межплоскостные расстояния — важнейшие структурные характеристики кристаллического вещества. В сложных решетках, состоящих как бы из нескольких простых, межплоскостное расстояние данного семейства плоскостей равно расстоянию между соседними параллельными кристаллографически идентичными плоскостями, принадлежащими одной простой решетке. В рентгенографическом анализе межплоскостные расстояния принято выражать как функции индексов (hkl) . Например, в случае кубической решетки эта зависимость выражается уравнением
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
, где a — па-

раметр элементарной ячейки, т. е., например, $d_{110} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$,

$d_{220} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$ и т. д. Отсюда следует, что с увеличением hkl меж-

плоскостные расстояния уменьшаются; в частности, межплоскостное расстояние d_{hkl} (например, d_{110}) вдвое больше расстояния d_{2h2k2l} (d_{220}), втрое больше расстояния d_{3h3k3l} (d_{330}) и т. д. Необходимо также отметить, что чем больше межплоскостное расстояние, тем плотнее заполнены элементами структуры (атомами, ионами) плоскости соответствующего семейства (рис. 38). Определение индексов систем атомных плоскостей с соответствующим значением d , найденным в результате рентгенографического анализа, называется индцированием.

В основе рентгенографического анализа лежит уравнение Вульфа — Брегга, связывающее угол θ падения или отражения на атомную плоскость рентгеновского луча с его длиной волны λ и величиной межплоскостного расстояния d :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta, \quad (3)$$

где n — целое число (1, 2, 3 и т. д.), называемое порядком спектра или порядком отражения. Отраженный пучок рентгеновских лучей, который может быть зарегистрирован, возникает лишь в том случае, если будет соблюдаться указанное равенство. Лучи, отраженные во всех других направлениях и под другими углами, не удовлетворяющими уравнению Вульфа — Брегга, взаимно погашаются.

Рентгенографические методы анализа широко используются для изучения структуры, состава и свойств различных материалов, и в том числе, строительных. Широкому распространению рентгенографического анализа способствовала его объективность, универсальность, быстрота многих его методов, точность и возможность решения разнообразных задач, часто не доступных для других методов исследования. С помощью рентгенографического анализа исследуют: качественный и количественный минералогический и фазовый состав материалов (рентгенофазовый анализ); тонкую структуру кристаллических веществ — форму, размер и тип элементарной ячейки, симметрию кристалла, координаты атомов в пространстве (рентгеноструктурный анализ); степень совершенства кристаллов и наличие в них зональных напряжений; размер мозаичных блоков в монокристаллах; тип твердых растворов, степень их упорядоченности и границы растворимости; размер и ориентировку частиц в дисперсных системах; текстуру веществ и состояние поверхностных слоев различных материалов; плотность, коэффициент термического расширения, толщину листовых материалов и покрытий; внутренние микродефекты в изделиях (дефектоскопия); поведение веществ при низких и высоких температурах и давлениях и т. д.

§ 2. РЕНТГЕНОТЕХНИКА

Все установки для рентгенографического анализа включают в себя две основные части — устройства для генерации первичных рентгеновских лучей и устройства для регистрации рентгеновских лучей, отраженных от исследуемого образца или прошедших через него. Кроме того, установки в зависимости от их назначения и типа

включают также различные вспомогательные приспособления — держатели образцов, устройства для точного измерения углов поворота образца и счетчика (гониометры) и т. д. Для получения первичного рентгеновского излучения используются рентгеновские трубки, входящие в состав рентгеновских аппаратов, представляющих собой устройства для питания рентгеновских трубок. Для регистрации рентгеновских лучей в рентгенографическом анализе применяются в основном два метода: фотографический — с использованием рентгеновских камер, основанный на почернении фотоэмульсии под действием рентгеновских лучей, и дифрактометрический — с использованием счетчиков квантов рентгеновского излучения (рентгеновские установки с использованием подобных счетчиков называются дифрактометрами).

Рентгеновские трубки. Одним из наиболее распространенных типов трубок являются запаянные электронные трубки, представляющие стеклянный баллон, в котором создается высокий вакуум порядка 10^{-8} — 10^{-5} Па. Источником пучка электронов служит катод-спираль из вольфрамовой проволоки, накаливаемой током до 2100 — 2200°C . Под воздействием высокого напряжения электроны с большой скоростью направляются к аноду и ударяются о впрессованную в его торце пластинку — антикатод, изготовляемый из металла, излучение которого используется для анализа (Сг, Fe, Си, Мо и пр.). Площадка на антикатоде, на которую падают электроны и которая служит источником рентгеновского излучения, называется фокусом. Трубки изготавливаются с обычным (5 — 10 мм² и более) и острым (несколько сотых или тысячных долей мм²) фокусом, который может иметь различную форму (круглую, линейную). Поскольку рентгеновское излучение поглощается стеклом, для их выпуска в баллоне трубки предусмотрены специальные окна из пропускающих рентгеновское излучение веществ, например металлического бериллия, сплавов, содержащих легкие элементы. Важнейшая характеристика рентгеновских трубок — их предельная мощность — произведение максимального напряжения на анодный ток. В табл. 9 приведены основные характеристики некоторых серийно выпускаемых рентгеновских трубок.

Рентгеновские аппараты. Рентгеновские аппараты представляют собой устройства для питания рентгеновских трубок и включают в себя высоковольтный генератор, стабилизаторы напряжения и тока трубки, дополнительные устройства, предназначенные для регулирования и измерения напряжения и тока, систему блокировок, обеспечивающих защиту от высокого напряжения, и т. д.

Аппарат ДРОН-1(ДРОН-1,5). Рентгеновский дифрактометр общего назначения. Употребляется для проведения широкого круга структурных и фазовых ис-

Т а б л и ц а 9

Характеристика рентгеновских трубок

Тип трубки	Число окон	Форма фокуса	Истинные размеры фокуса, мм	Напряжение на аноде, кВ	Максимальный анодный ток, мА	Предельная мощность, кВт
БСВ-2	2	Линейная	$1,2 \times 12$	55	30	0,8
БСВ-4	4	Круглая	$\varnothing 3$	60	7	0,15
БСВ-5	2	»	$\varnothing 0,04$	45	0,45	0,02
БСВ-6	2	Линейная	$2,5 \times 5$	45	15	0,45
БСВ-8	3	»	1×10	50	40	1,0
БСВ-9	3	»	2×10	50	60	1,5
БСВ-10	3	»	$0,4 \times 80$	50	32	0,8

следований поликристаллических материалов (фазовый анализ, изучение текстур, величины напряжений и пр.) и монокристаллов, для рентгеновского анализа под малыми углами, исследований в области низких и высоких температур и т. д. Универсальность аппарата обеспечивается наличием сменных специальных приставок к гониометру, возможностью использования различных схем съемки и методов регистрации дифракционной картины и т. д. В аппарате применяются трубки БСВ-8 и БСВ-9. Максимальное выпрямленное напряжение до 50 кВ при токе 30 мА или до 25 кВ при токе до 60 мА.

Аппарат ДРОН-2. Рентгеновский дифрактометр общего назначения более высокого класса, чем ДРОН-1 и ДРОН-1,5. Обладает рядом преимуществ, в том числе возможностью записи дифракционной картины на перфоленте, которая может быть введена в ЭВМ для последующей обработки, возможность использования одновременно с дифрактометрической фотографической регистрацией излучения, более высокой производительностью, большей стабильностью напряжения и анодного тока и т. д. Максимальное напряжение на трубке 50 кВ, максимальный ток 60 мА.

Аппарат УРС-50ИМ. Рентгеновский дифрактометр для структурного, фазового и других видов анализа, позволяющий исследовать поликристаллические (в том числе, крупнозернистые) образцы, монокристаллы, определять преимущественную ориентировку кристаллов (текстуру) и т. д. В аппарате используется рентгеновская трубка БСВ-6 с линейным фокусом. Максимальное напряжение 50 кВ, максимальный ток 12—14 мА.

Аппарат ДРМК-2,0. Специализированный многоканальный рентгеновский дифрактометр, предназначенный для массового фазового анализа многокомпонентных поликристаллических материалов. Наличие 5 каналов позволяет по сравнению с одноканальным прибором в 5 раз сократить время анализа; другой тип подобного аппарата (автоматический дифрактометр типа ДАРП-2,0) — проводить одновременный фазовый анализ в поликристаллических материалах до 10 фаз.

Аппарат ДРД-4. Рентгеновский дифрактометр с дистанционным управлением применяется для анализа радиоактивных препаратов активностью до $3,7 \cdot 10^{11} \text{с}^{-1}$ (до 10 Ки) по ^{60}Co и позволяет регистрировать дифракционную картину при наличии α -, β - и γ -излучения образца.

Аппарат ДАРМ-2,0. Автоматический рентгеновский дифрактометр используется для исследования монокристаллов всех сингоний размером 0,01—0,1 мм по программе, рассчитанной на ЭВМ. Результаты анализа выдаются в форме, пригодной для непосредственного введения в ЭВМ. Другой аппарат подобного типа ДАР-УМБ, оснащенный гониометром с блоком строенных детекторов, можно непосредственно стыковать с ЭВМ.

Аппарат УРС-60. Рентгеновская установка для рентгенографического анализа, позволяющая использовать как фотографический, так и дифрактометрический методы регистрации излучения. Возможна одновременная работа на двух рентгеновских трубках БСВ-2, БСВ-4 и БСВ-6 в любом сочетании. Максимальное напряжение 60 кВ, максимальный ток 30 мА. Сейчас вместо УРС-60 выпускается аппарат УРС-2,0 с близкими параметрами.

Аппарат УРС-55. Универсальный малогабаритный настольный аппарат для структурного анализа с фотографической регистрацией излучения. Особенность аппарата — малые габариты оперативного стола и пульта управления, а также отсутствие кенотрона в цепи высокого напряжения (роль выпрямителя играет сама рентгеновская трубка). В аппарате используется рентгеновская трубка БСВ-2 с двумя окнами, что допускает одновременную съемку в двух камерах. Максимальное напряжение 55 кВ, максимальный ток 40 мА.

Аппарат АРС-4. Портативный рентгеновский аппарат для структурных исследований, требующих очень узких пучков рентгеновских лучей, с фотографической регистрацией излучения. В аппарате используется острофокусная трубка БСВ-5. Максимальное напряжение 45 кВ, максимальный ток 0,45 мА.

Аппараты МАРС-1 и МАРС-2. Микрофокусные рентгеновские аппараты для структурных исследований. МАРС-1 — модификация аппарата АРС-4. Аппарат МАРС-2 предназначен для прецизионного измерения параметров решетки, исследования дефектов в кристаллах, проведения локальных исследований в малых объемах.

Счетчики квантов рентгеновского излучения. К наиболее употребительным счетчикам квантов рентгеновского излучения относятся ионизационные и сцинтилляционные счетчики. Принцип работы ионизационных счетчиков, к которым относится, в частности, счетчик Гейгера — Мюллера, основан на способности рентгеновского излучения ионизировать газы, а сцинтилляционных — на способности рентгеновского излучения вызывать люминесцентное свечение некоторых веществ в виде вспышек — сцинтилляций видимого света. Преимуществом сцинтилляционных счетчиков перед ионизационными является высокая эффективность (процентное отношение числа зарегистрированных квантов к числу всех квантов, попавших во входное окно счетчика) при регистрации жесткого рентгеновского излучения, малое «мертвое» время (время, в течение которого счетчик, зарегистрировав квант, остается нечувствительным к следующему кванту) и практически исчерпывающий срок службы при хорошей герметизации кристалла — сцинтиллятора. В табл. 10 приведены некоторые характеристики серийно выпускаемых счетчиков.

Т а б л и ц а 10

Характеристика счетчиков рентгеновских квантов

Тип счетчика	Интервал длин волн, Å	Напряжение питания, кВ	Эффективность ($S_{\text{КГ}}$), %	Мертвое время, мкс	Собственный фон, имп/с	Срок службы, нмп
<i>Ионизационные счетчики Гейгера — Мюллера</i>						
МСТР-4	1—2,5	1,3—1,5	30	150—250	≤ 65	10 ⁹
СИ-4Р	1,2—2,5	1,3—1,6	60	300	≤ 100	10 ⁹
<i>Сцинтилляционные счетчики</i>						
СРС-1-0	0,8—2,5	0,60—0,75	90	3	5—30	Неограниченный
СРС-8	0,8—2,5	0,70—1,1	95	1	1—25	То же

Рентгеновские камеры. Рентгеновские камеры представляют собой устройства для регистрации на фотопленке дифракционной картины, возникающей при взаимодействии первичного пучка рентгеновских лучей с атомами исследуемого вещества. Главные составные части типичной камеры общего назначения, в которой регистрация дифракционной картины осуществляется на узкой полоске фотопленки, свернутой в цилиндр, следующие: корпус камеры в виде металлического цилиндра с опорными установочными винтами; коллиматор, образующий входное отверстие для первичного рентгеновского излучения и состоящий из одной или нескольких диафрагм, вырезающих из потока лучей узкий пучок, падающий на образец; держатель образца и тубус (ловушка), предназначенная для предотвращения рассеяния излучения стенкой камеры, противоположной коллиматору.

В зависимости от назначения и характера исследуемого образца существуют различные конструкции камер. К камерам для исследования монокристаллов относятся, например, камера РКСО для съемки неподвижных монокристаллов в полихроматическом излучении; камера РКВ-86А, предназначенная для съемки монокристаллов в моно- или полихроматическом излучении и позволяющая определять симметрию и элементарную ячейку кристаллов; камера РКМ-14 — для

прецизионного измерения периодов решетки. К камерам для исследования поликристаллических образцов относятся, например, камера РКД, используемая для съемки образцов в монохроматическом излучении при фазовом анализе, качественной оценки степени дисперсности материала и т. д.; камера РКФ-86 — для прецизионного определения параметров решетки на поликристаллических образцах; камера обратной съемки КРОС — для прецизионного измерения параметров решетки, качественного анализа степени совершенства структуры и т. д. Камеры РКУ-86, РКУ-95 и РКУ-114 приспособлены для работы как с моно-, так и поликристаллическими образцами и используются для прецизионного определения параметров решетки и фазового анализа.

Методы и схемы съемки рентгенограмм. *Методы съемки с фотографической регистрацией.* Существуют три принципиально различных метода рентгенографического анализа с фотографической регистрацией рентгеновского излучения, в двух из которых — методе порошка поликристаллического вещества и методе вращения монокристалла — используется монохроматическое, а в третьем — методе Лауэ — полихроматическое излучение. К разновидности метода вращения относится метод колебания или качания монокристалла. Кроме того, метод вращения и качания можно подразделить на два вида, в одном из которых съемка осуществляется на неподвижную, а в другом — на перемещающуюся пленку (метод развертки слоевых линий или рентгеногонометрический метод).

Метод порошка (метод Дебая — Шерера). Съемка рентгенограмм (дебаеграмм) ведется в камерах с использованием монохроматического рентгеновского излучения и поликристаллических образцов из тонкого порошка в виде цилиндрического столбика (диаметр обычно 0,5—0,8 мм, высота 5—6 мм), плоского шлифа или порошка, наклеенного на подложку. Регистрация рентгеновского излучения осуществляется на узкой полоске фотопленки, свернутой в цилиндр. Рентгеновские лучи отражаются от поликристаллического образца, кристаллы которого расположены хаотически. Причем некоторые из них ориентированы в направлении, удовлетворяющем уравнению Вульфа — Брегга. Рентгеновские лучи, отраженные от этих кристаллов, образуют в пространстве сплошные конические поверхности, в результате пересечения которых с узкой пленкой, свернутой в цилиндр, экспонируются линии, имеющие форму дуг. Для увеличения числа кристаллов, участвующих в отражении, и получения более четкой дифракционной картины образец во время съемки может подвергаться вращению.

Метод вращения монокристалла. При этом методе объектом съемки в монохроматическом рентгеновском излучении является образец в виде монокристалла размером обычно 0,2—1 мм, вращающийся вокруг оси, перпендикулярной первичному рентгеновскому лучу, и установленный в камере таким образом, чтобы определенное кристаллографическое направление в кристалле совпало с осью вращения образца. Пленка в камере располагается обычно по цилиндру коаксиально оси вращения. При таком методе съемки на рентгенограмме образуются ряды пятен-рефлексов, расположенных вдоль параллельных между собой горизонтальных линий, называемых слоевыми линиями (рис. 39). Вместо пол-

ного вращения монокристалла можно производить его неполное вращение или колебания (качания) в пределах некоторого угла (5—15°) с получением так называемых рентгенограмм колебания или качания.

Метод Лауэ, или метод неподвижного кристалла. Методом Лауэ называется съемка неподвижного монокристалла в полихроматическом рентгеновском излучении. Дифракционная картина фиксируется на неподвижной, чаще всего плоской фотопленке, перпендикулярной первичному пучку рентгеновских лучей и расположенной за образцом (прямая съемка на просвет)

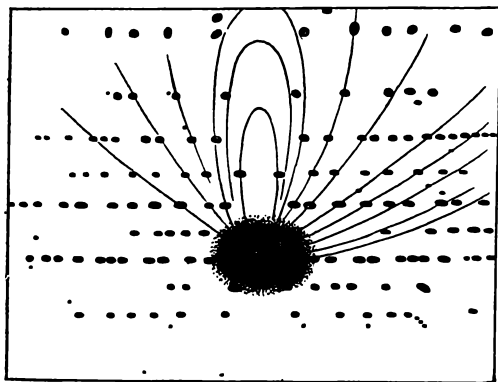


Рис. 39. Рентгенограмма вращения циркона ($ZrSiO_4$) по оси c

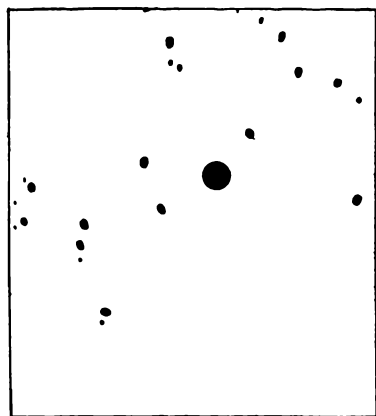


Рис. 40. Лауэграмма монокристалла кремния

или между образцом и источником рентгеновского излучения (обратная съемка). Рентгенограммы, полученные при прямой съемке, называются лауэграммами, при обратной съемке — эпиграммами. Лауэграмма имеет вид отдельных пятен-рефлексов, расположенных вокруг пятна, оставленного первичным пучком рентгеновских лучей и группирующихся в более или менее четко выраженные эллипсы, проходящие через центр лауэграммы (рис. 40). Эпиграммы имеют примерно такой же вид, но пятна группируются по гиперболам, которые в частном случае могут вырождаться в прямые линии.

Метод развертки слоевых линий. Разновидностью метода вращения или колебания монокристалла является метод развертки слоевых линий (рентгеногонометрический метод), заключающийся в съемке на движущуюся пленку лишь одной слоевой линии, пятна которой разворачиваются на всю плоскость пленки. Осуществление этого метода требует введения в конструкцию рентгеновской камеры дополнительных приспособлений для перемещения пленки и для выделения из рентгеновских лучей только одного дифракционного конуса (для последней цели используются ширмы

с щелью). Съемка производится на перемещающуюся параллельно оси вращения монокристалла синхронно с вращением цилиндрическую или плоскую пленку.

Схемы съемки рентгенограмм с фотографической регистрацией. В зависимости от взаимного расположения в камере образца и фотопленки, вида образца и других факторов существуют различные схемы съемки рентгенограмм.

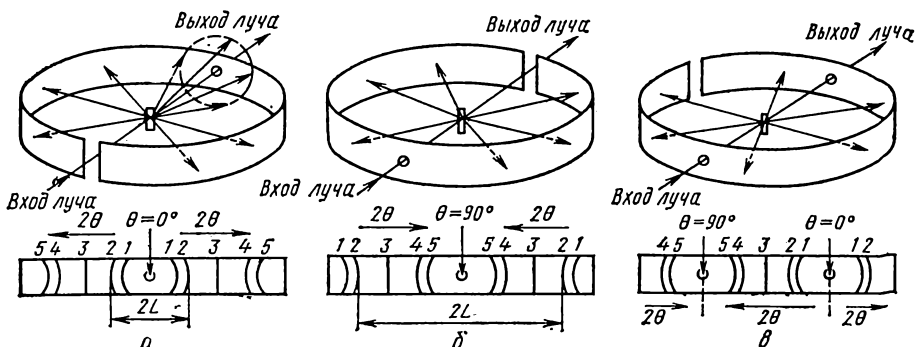


Рис. 41. Схема прямой (а), обратной (б), асимметричной (в) съемки поликристаллического образца

Схемы съемки поликристаллических образцов.

Схема 1 — прямая съемка. Образец в виде столбика располагается в центре цилиндрической камеры, а концы пленки сходятся у входного отверстия камеры (коллиматора) (рис. 41, а). Линии на рентгенограмме (1, 2, 3, 4, 5) располагаются при этом в порядке возрастания углов θ от середины пленки к ее концам.

Схема 2 — обратная съемка в цилиндрической камере. Образец в виде столбика располагается в центре камеры, а концы пленки сходятся у выходного отверстия камеры (тубуса) (рис. 41, б). Линии на рентгенограмме при этом располагаются в порядке возрастания углов θ от краев пленки к ее середине.

Схема 3 — асимметричная съемка в цилиндрической камере. Образец в виде столбика располагается в центре камеры, а концы пленки сходятся у диаметра камеры, перпендикулярного направлению рентгеновского луча (рис. 41, в). Линии в средней части рентгенограммы располагаются при этом в порядке возрастания углов θ от выходного отверстия к входному.

Схема 4 — съемка шлифа в цилиндрической камере. Образец в виде шлифа располагается наклонно или перпендикулярно по отношению к падающему рентгеновскому лучу в центре камеры.

Схема 5 — съемка в аксиальной цилиндрической камере. Образец располагается между рентгеновской трубкой и пленкой, находящейся на поверхности цилиндрической камеры, ось которой совпадает с осью первичного пучка рентгеновских лучей.

Схема 6 — фокусирующая съемка вогнутого образца в цилиндрической камере. Образец имеет вогнутую форму (вогнутый шлиф, фольга или порошок, наклеенный на изогнутую подложку) и находится в камере в симметричном (по ее оси) или асимметричном положении. Эта схема позволяет резко сократить продолжительность съемки и повысить четкость линий на рентгенограмме.

Схема 7 — прямая или обратная съемка на плоскую пленку. При прямой съемке («на просвет») тонкий образец располагается между рентгеновской трубкой и пленкой в кассете, при обратной съемке («на отражение») пленка в кассете располагается между трубкой и образцом в виде шлифа или порошка, наклеенного на картон.

Схемы съемки монокристаллов. При съемке монокристаллов можно выделить три схемы: съемка монокристалла с вращением или колебанием; съемка неподвижного кристалла «на просвет» (прямая съемка) в случае, если он прозрачен для рентгеновских лучей; съемка неподвижного кристалла «на отражение» (обратная съемка) в случае непрозрачного массивного образца. Особенностью схем съемки монокристаллов является необходимость определенной ориентации кристалла относительно направления первичного пучка рентгеновских лучей и определенной ориентации пленки относительно образца.

Методы и схемы съемки с дифрактометрической регистрацией. В отличие от методов с фотографической регистрацией с помощью камеры в дифрактометрах регистрация дифракционной картины осуществляется последовательно во времени. Пленку в дифрактометре заменяет щель счетчика,двигающегося по окружности вдоль дифрагированного пучка рентгеновских лучей, т. е. дифракционная картина получается постепенно, линия за линией по мере поворота счетчика. В связи с этим «экспозиция» отдельных линий (дифракционных максимумов) оказывается весьма малой и для получения достаточной интенсивности отражений необходимо использовать фокусирующие методы съемки.

Фокусировка в дифрактометрах осуществляется по методу изогнутого образца (схема Зеемана — Болина) или по методу плоского образца (схема Брэгга — Brentana). В первом случае фокус рентгеновской трубки, изогнутый образец и щель счетчика располагаются на одной окружности постоянного радиуса. Счетчик движется вокруг оси, проходящей через центр этой окружности. Во второй более распространенной схеме (рис. 42) фокусировки щель счетчика и рентгеновская трубка располагаются на окруж-

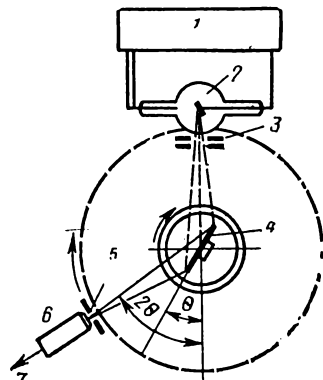


Рис. 42. Схема дифрактометрической съемки плоского образца:

1 — генераторное устройство; 2 — рентгеновская трубка; 3 — диафрагма первичного пучка; 4 — образец; 5 — диафрагма счетчика; 6 — счетчик; 7 — регистрирующее устройство

ности определенного радиуса, по которой движется счетчик, в центре которой находится вращающийся образец. В этой схеме используется плоский образец, поверхность которого во время съемки должна всегда оставаться касательной к окружности фокусировки, т. е. окружности, на которой в данный момент находятся фокус рентгеновской трубки, центр плоского образца и входная щель счетчика. Для этого необходимо, чтобы при повороте счетчика на угол 2θ образец повернулся на угол θ , т. е. чтобы угловая скорость вращения счетчика была вдвое больше угловой скорости вращения образца. На рис. 43 показан общий вид типичной рентгенограммы, снятой на дифрактометре.

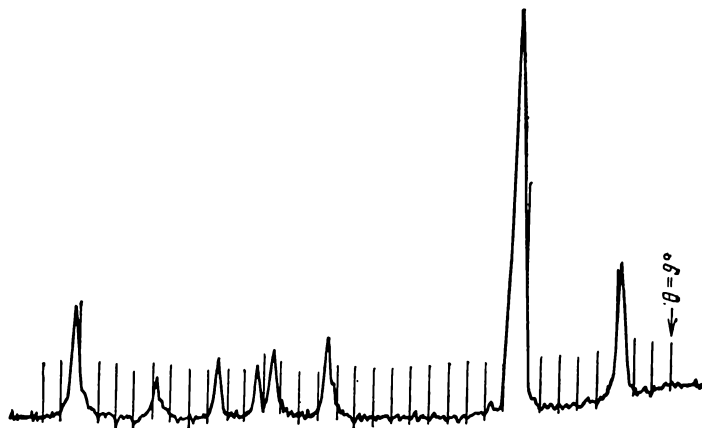


Рис. 43. Рентгенограмма кварца, снятая на дифрактометре

Выбор методов и схем съемки рентгенограмм. Выбор методов и схем съемки определяется прежде всего характером конкретной задачи рентгенографического анализа, формой и размером исследуемого образца, а также разрешающей способностью того или иного метода, т. е. возможностью данного метода дать достаточно большое для четкого разделения расстояние между двумя близко расположенными линиями на рентгенограмме.

Основным методом исследования структуры хорошо ограниченного кристалла являются методы вращения, колебания и развертки слоевых линий. Полные рентгенограммы вращения позволяют определить для веществ со сравнительно небольшой элементарной ячейкой пространственную группу симметрии. С помощью этого метода можно индифицировать рентгенограммы и определять параметры решетки. Рентгенографическое исследование монокристаллов — основной метод расшифровки их атомной структуры, т. е. определения координат атомов в пространстве.

Если объектом исследования служит плохо ограниченный кристалл или обломок кристалла, основным исходным методом съемки служит полихроматический метод Лауэ. Из лауэграмм и эпиграмм

определяются прежде всего сингония кристалла и направление кристаллографических осей, одновременно лауэграмма дает сведения о симметрии кристалла.

Исследование поликристаллических материалов методом порошка в подавляющем большинстве случаев не дает достаточных данных для расшифровки тонкой структуры кристаллических веществ, хотя в некоторых редких случаях по порошкограмме удается даже расшифровать атомную структуру вещества. Задача индирования рентгенограмм по методу порошка при неизвестных параметрах решетки однозначно решается только для кристаллов с высокой симметрией. Применение метода порошка для этой цели при низкой сингонии кристалла возможно в отдельных частных случаях при малых параметрах ячейки. Вместе с тем исследование поликристаллических материалов позволяет успешно решать целый ряд разнообразных задач. В табл. 11 приведены данные для выбора метода и соответственно схем съемки в зависимости от задачи рентгенографического анализа, параметров, анализируемых на рентгенограмме, и требований к характеру рентгенограмм.

Расшифровка рентгенограмм. Под расшифровкой рентгенограмм в простейшем случае понимается определение углов отражения θ и межплоскостных расстояний d , соответствующих дифракционным максимумам, и оценка их относительной интенсивности (I/I_1 или I).

Для определения углов отражения θ при фотографической регистрации излучения на фотопленке измеряется расстояние ($2L$, см. рис. 41) между серединой пары симметричных линий, откуда, зная диаметр камеры, по формулам* можно рассчитать величину θ . При дифрактометрической съемке угол θ вычисляют по реперным отметкам, проставляемым автоматически на диаграммной ленте при съемке рентгенограммы (см. рис. 43) через определенное число градусов (1; 0,5 и т. д.). Для этого измеряют расстояние между двумя соседними реперными отметками и находят, какому количеству угловых минут соответствует 1 мм диаграммной ленты (цена деления). Затем измеряют расстояние от максимума каждого пика до ближайшей реперной отметки с целым числом градусов, умножают эту величину на цену деления диаграммной ленты и, прибавляя (если расстояние измеряется до ближайшей предшествующей пику отметки) или отнимая (если расстояние измеряется до ближайшей следующей за пиком отметки) полученное значение к числу градусов указанной реперной отметки, вычисляют угол θ , соответствующий данному пику.

По найденным для каждого пика значениям θ и известной длине волны λ применяемого рентгеновского излучения определяют величины межплоскостного расстояния d , используя уравнение Вульфа — Брегга (величина n — порядок отражения, принимается в этом случае равной 1) или чаще соответствующие справочные таб-

* См., например, в кн.: С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М., Металлургия, 1970.

Задачи рентгенографического анализа	Параметры, анализируемые по рентгенограмме	Требования к характеру рентгенограмм	Схема съемки
Идентификация вещества по данным о межплоскостных расстояниях	Расположение линий (углы θ) на рентгенограмме и их интенсивность	Наличие набора линий в максимально возможном диапазоне углов θ . Желательно хорошее разрешение, особенно при большом числе фаз	Желателен образец в форме цилиндра (схемы съемки 1 и 3). При съемке шлифа рекомендуется схема 4 (при наклонном положении шлифа), съемка в фокусирующей камере и на дифрактометре
Точное определение размеров элементарной ячейки или межплоскостных расстояний, а также их изменений при какой-либо обработке	Межплоскостные расстояния с углом $\theta=60-85^\circ$ или линии с максимально возможным углом (для относительных измерений периодов кристаллов с кубической решеткой)	Наличие линий с максимально возможным углом θ (желательно $75-85^\circ$). Хорошее разрешение	При съемке цилиндрика — схемы 2 и 3. Желательна съемка в камере большого диаметра (86 или 114 мм). При съемке шлифа схемы 7 и 6 (при симметричном положении образца), а также съемка на дифрактометре. Расстояние от образца до пленки возможно больше
Определение микрорискажений и размера блоков мозаичной структуры	Ширина или профиль линий рентгенограммы	Наличие линий с малым и большим углами θ (иногда только с большими)	При съемке цилиндрика — схемы 1 и 2. При исследовании шлифа — наиболее желательна съемка на дифрактометре
Определение текстуры и ее расщифровка	Характер распределения интенсивности вдоль линий (колец) рентгенограммы	Наличие двух-трех полных колец со стороны малых углов, полученных с неподвижного образца при неподвижной пленке, или дифрактометрическая запись с теми же требованиями	Съемка на дифрактометре или съемка на фотопленку по схеме 5
Исследование рекристаллизации. Анализ зернистости	Характер распределения интенсивности вдоль линий (колец) рентгенограммы	Наличие нескольких линий на рентгенограмме, полученной от неподвижного образца на неподвижной пленке	Схема 7 — прямая съемка на плоскую пленку

Задачи рентгенографического анализа	Параметры, анализируемые по рентгенограмме	Требования к характеру рентгенограмм	Схема съемки
Фазовый анализ, изучение степени дальнего порядка и катионного распределения	Межплоскостные расстояния и интенсивности линий	Наличие набора линий в нужном интервале углов, возможность точного определения их интенсивности, не искаженной текстурой	Схемы съемки 1 и 3, наиболее желательна регистрация излучения с помощью счетчиков (съемка на дифрактометре)
Определение ориентировки и дифракционной симметрии кристалла	Расположение рефлексов на рентгенограмме, снятой с неподвижного монокристалла	Наличие на рентгенограмме рефлексов, дающих три — пять эллипсов или гипербол	Съемка неподвижного монокристалла
Определение периода идентичности и симметрии кристалла	Характер расположения рефлексов на рентгенограмме	Наличие по крайней мере двух слоевых линий	Съемка кристалла с вращением или качанием

* См. в кн.: С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. М. Скаков. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М., Металлургия, 1970.

лицы, в которых для различных длин волн рентгеновского излучения приведены значения d в зависимости от θ . Величину d можно также найти с помощью прозрачных линеек, на которых нанесены совмещаемые с реперными отметками на рентгенограмме значения углов θ и соответствующие им значения d .

Оценка относительной интенсивности дифракционных максимумов при фотографической регистрации проводится по степени почернения пленки, определяемой визуально или с помощью микрофотометров, принцип работы которых основан на измерении интенсивности проходящего через пленку пучка света с помощью фотоэлемента и связанного с ним гальванометра. Относительная интенсивность пиков при дифрактометрической регистрации оценивается по высоте данного пика от точки его максимума до линии фона. Существует несколько шкал относительной интенсивности. При использовании качественной шкалы самый сильный пик оценивается как о. с. (очень сильный) или о. о. с. (очень очень сильный), а остальные пики как ср. (средний), сл. (слабый), о. сл. (очень слабый) и т. д. При использовании количественной шкалы наиболее интенсивному пику присваивается максимальный балл 10 (десятибалльная шкала) или 100 (стобалльная шкала), а интенсивности остальных пиков выражаются меньшими числами в зависимости от отношения их высоты к высоте максимального пика.

§ 3. КАЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Задача качественного рентгенофазового анализа — определение (идентификация) природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждое индивидуальное кристаллическое соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором линий (дифракционных максимумов) и их интенсивностью. В настоящее время имеются достоверные рентгенографические данные о большом числе известных кристаллических соединений, эталонные рентгенограммы которых приводятся в различной справочной литературе или отдельных публикациях.

Сущность качественного рентгенофазового анализа сводится к сопоставлению экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей (I) линий с эталонными рентгенограммами. Если на полученной при исследовании образца рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы со значениями d и I , характерными для определяемого соединения, то это значит, что оно присутствует в исследуемом материале. Анализ, естественно, облегчается, если известен хотя бы приблизительно химический состав исследуемого материала или предполагаемый минеральный состав. В этом случае круг веществ, рентгенографические характеристики которых необходимо сравнить с полученной рентгенограммой, значительно сужается.

Идентификация фаз после получения рентгенограммы начинается с нахождения углов θ и соответствующих им величин межплоскостных расстояний, а также относительных интенсивностей каждой линии. Обычно значения d вычисляют с точностью $\pm 0,01 \text{ \AA}$ для углов $\theta < 60^\circ$ и $\pm 0,001 \text{ \AA}$ для $\theta > 60^\circ$. Интенсивность оценивается качественно или количественно, например, по десяти- или столбальной шкале. Полученные данные рекомендуется сводить в таблицу (табл. 12). Для анализа выбирают наиболее интенсивную линию на рентгенограмме исследуемого материала (при наличии нескольких таких линий с одинаковой интенсивностью берут линию с наименьшей величиной d). По справочным эталонным рентгенограммам отбирают соединения, имеющие интенсивную линию с аналогичным значением d . Затем выбирают еще 2—3 интенсивные линии и в случае их совпадения с одной из эталонных рентгенограмм сопоставляют все остальные линии. Если все линии эталонной рентгенограммы отвечают определенным линиям рентгенограммы исследуемого материала без существенных противоречий в их относительной интенсивности, первое соединение можно считать найденным. Из оставшихся на рентгенограмме линий опять выбирают наиболее интенсивную, и всю операцию повторяют. Анализ продолжается, пока все линии рентгенограммы не будут отнесены к определенным соединениям.

При идентификации фаз в ходе качественного рентгенографического анализа следует учитывать ряд обстоятельств, влияющих

на правильность и точность определения состава многофазовых смесей.

1. При сравнении величин d на полученной и эталонной рентгенограммах следует иметь в виду, что их значения в определенных пределах могут отличаться друг от друга. Это объясняется не только ошибками самого анализа, но и тем, что в справочной литературе приводятся данные, как правило, для чистых веществ, а в многофазовых смесях возможно образование твердых растворов, что связано с изменением величин межплоскостных расстояний. При отсутствии заметной растворимости с достаточной для практики точностью можно принять, что допустимые отклонения величин межплоскостных расстояний на рентгенограмме исследуемой смеси составляют $\pm 1\%$ от величины d на эталонной рентгенограмме.

2. Идентификация фаз считается надежной, если на рентгенограмме исследуемого материала наблюдается по крайней мере 3—5 наиболее интенсивных линий данного соединения, хотя в ряде случаев и этого может оказаться недостаточным.

3. Каждую фазу можно качественно идентифицировать данным методом рентгеновского анализа только при ее определенном минимальном содержании в исследуемой смеси. Это минимальное количество называется чувствительностью метода. Чувствительность зависит как от природы исследуемого вещества и состава смеси, в которой это вещество находится, так и от условий съемки. При дебаевском методе анализа линии клинкерных минералов на фотопленке наблюдаются достаточно отчетливо, когда их содержание в исследуемом материале составляет не менее: C_3S — 8%; C_2S — 10; C_3A — 6; C_4AF — 10; CaO — 2—3; MgO — 2—3%. Дифрактометрическая съемка вращающегося образца при правильно выбранном режиме позволяет существенно повысить чувствительность и обеспечивает идентификацию некоторых клинкерных минералов при их присутствии в количестве всего 2—3%.

4. При сравнении интенсивностей дифракционных максимумов исследуемой и эталонной рентгенограмм следует учитывать, что абсолютные величины; соотношения интенсивностей и характер пиков могут существенно изменяться в зависимости от состава смеси, размера кристаллов, условий съемки и т. д. Например, при совпадении линий двух фаз их интенсивности будут суммироваться и полученное значение интенсивности при данной величине d фактически ничему не будет соответствовать; при небольшом содержании той или иной фазы ее слабые линии вообще могут отсутствовать на рентгенограмме. Однако, хотя совокупность ряда неблагоприятных факторов и может вызвать изменения в соотношении интенсивностей линий, в общем случае, как правило, соотношения интенсивностей определяемой фазы на рентгенограмме исследуемой смеси и на эталонной рентгенограмме должны соответствовать друг другу.

В качестве примера рассмотрим качественный рентгенофазовый анализ цементной сырьевой смеси. Съемка проводилась на дифрактометре ДРОН-1,5. Полученная рентгенограмма с пронумерованными линиями приведена на рис. 44.

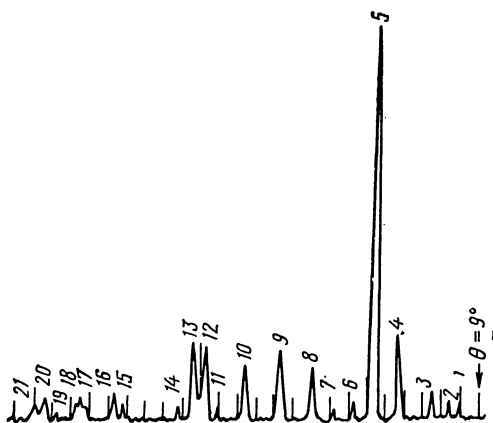


Рис. 44. Рентгенограмма цементной сырьевой смеси: цифры соответствуют номерам линий (табл. 12)

том их относительных интенсивностей), дение. Отсюда можно сделать вывод, что одной из фаз смеси является кальцит. Исключаем его линии из общего набора линий на полученной рентгенограмме. Из оставшихся линий выбираем наиболее интенсив-

В табл. 12 даны результаты расшифровки рентгенограммы, т. е. определения углов θ , значений межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей I по стобалльной шкале. Наиболее интенсивным на рентгенограмме был пик с $d=3,04$ Å. Поскольку известно, что исследуемый материал принадлежит к цементной сырьевой смеси, отбираем эталонные рентгенограммы минералов, обычно встречающихся в таких смесях, с максимально интенсивной линией с указанным значением d (с учетом возможного расхождения в значениях величин d в пределах $\pm 1\%$). К таким минералам, в частности, относится (CaCO_3) с наиболее интенсивной линией $d=3,035$ Å. Сопоставление всех остальных линий кальцита эталонной рентгенограммы с линиями, присутствующими на полученной рентгенограмме (с уче-

показывает их полное совпадение, что одной из фаз смеси является кальцит. Исключаем его линии из общего набора линий на полученной рентгенограмме (с уче-

Т а б л и ц а 12

№ линии	Угол, θ	d , Å	I	Идентифицируемая фаза (в скобках — интенсивности на эталонных рентгенограммах)		
1	10°00'	4,44	1	Кальцит (ср. с)	Кварц (с)	Галлуазит (с)
2	10°27'	4,25	3			
3	11°33'	3,85	10	Кальцит (о. о. с.)	Кварц (с)	Галлуазит (сл.)
4	13°19'	3,35	20			
5	14°42'	3,04	100	Кальцит (о. сл.)	Кварц (ср.)	Галлуазит (сл.)
6	15°45'	2,84	2			
7	16°42'	2,68	1	Кальцит (ср.)	Кварц (сл.)	Галлуазит (сл.)
8	18°00'	2,49	12			
9	19°48'	2,28	18	Кальцит (с.)	Кварц (сл.)	Галлуазит (сл.)
10	21°39'	2,09	14			
11	23°00'	1,97	1	Кальцит (с.)	Кварц (с.)	Галлуазит (сл.)
12	23°51'	1,93	18			
13	24°18'	1,87	18	Кальцит (с.)	Кварц (с.)	Галлуазит (сл.)
14	25°09'	1,81	2			
15	28°27'	1,62	3	Кальцит (о. сл.)	Кварц (сл.)	Галлуазит (о.с.)
16	28°48'	1,60	5,5			
17	30°30'	1,52	5	Кальцит (ср.)	Кварц (сл.)	Галлуазит (о.с.)
18	30°45'	1,51	4,5			
19	31°42'	1,47	1	Кальцит (сл.)	Карц. (сл.)	Галлуазит (о.с.)
20	32°25'	1,44	5			
21	32°54'	1,42	4	Кальцит (о. о. сл.)		

ную с $\alpha = 3,35$ Å, проводим аналогичную операцию и находим, что она принадлежит кварцу, так как остальные линии этого соединения на полученной и эталонной рентгенограммах хорошо совпадают. Оставшиеся линии с относительно небольшой интенсивностью характерны глинистому минералу галлузиту. Таким образом, анализируемая сырьевая смесь содержит CaCO_3 , SiO_2 и глину, причем сравнение интенсивностей линий этих фаз позволяет сделать вывод о преобладании в сырьевой смеси CaCO_3 , на основании чего можно предположить, что анализу подвергалась портландцементная сырьевая смесь.

§ 4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Количественный рентгенофазовый анализ, в задачу которого входит определение количественного содержания отдельных фаз в многофазовых поликристаллических материалах, основан на зависимости интенсивности дифракционных максимумов (отражений) от содержания определяемой фазы. С увеличением содержания той или иной фазы интенсивность ее отражений увеличивается. Однако для многофазовых препаратов зависимость между интенсивностью и содержанием данной фазы неоднозначна, поскольку величина интенсивности отражения определяемой фазы зависит не только от ее содержания, но и от показателя ослабления μ , характеризующего степень ослабления рентгеновского пучка при прохождении через данное вещество. Указанный показатель ослабления исследуемого вещества зависит от показателей ослабления и содержания всех фаз, входящих в его состав. Таким образом, любой метод количественного анализа должен тем или иным способом учитывать или исключать влияние изменения показателя ослабления при изменении состава препаратов, нарушающего прямую пропорциональность между содержанием данной фазы и интенсивностью ее дифракционного отражения.

Используется несколько методов количественного рентгенофазового анализа многофазовых препаратов, из которых наиболее распространенным и точным для порошковых материалов считается метод внутреннего стандарта (метод подмешивания).

Сущность этого метода заключается в том, что к исследуемому веществу примешивается точно известное количество эталонного вещества. Интенсивности отражений на рентгенограмме исследуемой фазы (I_i) и эталонного вещества ($I_{\text{ЭТ}}$) будут при этом соответственно равны:

$$I_i = k_i \left(x_i' / \rho_i \sum_{i=1}^n x_i \mu_i \right); \quad I_{\text{ЭТ}} = k_{\text{ЭТ}} \left(x_{\text{ЭТ}} / \rho_{\text{ЭТ}} \sum_{i=1}^n x_i \mu_i \right),$$

где x_i' и $x_{\text{ЭТ}}$ — содержание соответственно определяемой фазы после добавления эталонного вещества и эталона; k_i и $k_{\text{ЭТ}}$ — постоянные; ρ_i и $\rho_{\text{ЭТ}}$ — плотность фазы и эталона; $\sum_{i=1}^n x_i \mu_i$ — сумма произведений содержания всех n присутствующих в исследуемом образце фаз на их показатель ослабления. Поскольку $x_{\text{ЭТ}} = \text{const}$, отношение

$$I_i / I_{\text{ЭТ}} = k x_i, \quad (4)$$

т. е. отношение интенсивностей отражений данной фазы и эталона прямо пропорционально содержанию этой фазы. Линейная зависимость и исключение влияния на результаты определения величины показателя ослабления образца получаются в данном случае в результате того, что изменение поглощения рентгеновского излучения одинаково воздействует на интенсивность отражений от определяемой фазы и эталона, не меняя их соотношения. Для нахождения постоянной k в уравнении (4) готовят серию эталонных смесей с различным содержанием определяемых фаз и постоянным количеством эталона. На основе рентгенограмм этих смесей строят линейный градуировочный график зависимости содержания каждой фазы от соотношения $I_i/I_{\text{эт}}$. Процентное содержание фазы x_i находят после съемки рентгенограммы исследуемого образца непосредственно по этому графику или по формуле $x_i = a(I_i/I_{\text{эт}})$, где постоянная a находится по углу наклона прямой на градуировочном графике.

При проведении количественного рентгенофазового анализа следует придерживаться следующих правил:

1. Определение количества данной фазы проводится по интенсивности какой-либо одной характерной линии с известным значением d , называемой аналитической. При выборе аналитической линии желательно, чтобы она имела большую интенсивность. Однако, поскольку аналитические линии фаз при исследовании многофазовых препаратов не должны совпадать и накладываться друг на друга, выбор аналитических линий часто бывает ограничен и в качестве таковых приходится использовать и линии с небольшой интенсивностью, хотя это затрудняет анализ и приводит к уменьшению точности идентификации данной фазы. При исследовании многофазовых препаратов желательно, чтобы аналитические линии всех определяемых фаз располагались в достаточно узком интервале углов. Например, при исследовании портландцементного клинкера в качестве аналитических линий его основных минералов могут быть выбраны линии: для C_3S —3,02 Å; β - C_2S —2,878; C_3A — 2,70; C_4AF — 2,63 Å. Следует отметить, что сильная аналитическая линия 3,02 Å для C_3S накладывается на очень сильную линию 3,03 Å кальцита. Поэтому если клинкер подвергся в какой-то степени гидратации и сопутствующей ей карбонизации, то результаты рентгеновского анализа могут быть сильно искажены. В связи с этим по некоторым данным рациональнее для C_3S брать аналитическую линию с $d = 1,77$ Å.

2. В качестве внутреннего стандарта (эталонного вещества) следует выбирать вещество, которое прежде всего имело бы интенсивную линию, не накладывающуюся на аналитические линии определяемых фаз и лежащую вблизи них. Желательно, чтобы эталонное вещество имело показатель ослабления, близкий к показателю ослабления определяемых фаз. Количество добавки эталонного вещества обычно колеблется в пределах 10—20%.

3. Большое влияние на точность анализа оказывают размер кристаллов исследуемого вещества, тщательность его смешивания

с эталоном, наличие преимущественной ориентировки кристаллов отдельных фаз и т. д. Средние размеры кристаллов в порошкообразных препаратах по возможности должны находиться в пределах от 5 до 40 мкм. Для увеличения вероятности попадания кристаллов в отражающее положение плоские исследуемые образцы следует вращать вокруг нормали к их плоскости, в результате чего можно в несколько раз снизить ошибку в определении. Для исключения возможности появления преимущественной ориентировки размеры кристаллов должны быть по возможности меньше, а глубина кюветы держателя образца при дифрактометрическом методе — возможно большей. Удаление излишков вещества из кюветы должно производиться не уплотнением и заглаживанием, а срезанием лезвием. Методика смешивания исследуемого материала с эталоном должна безусловно обеспечивать высокую степень гомогенности препаратов.

4. Съемку порошкообразных дифрактограмм для каждого состава при построении градуировочного графика и каждого исследуемого состава рекомендуется производить несколько (3—4) раз с перенабивкой препаратов.

Приведем описание методики количественного рентгенофазового анализа содержания основных минералов (C_3S , β - C_2S , C_3A и C_4AF) в портландцементном клинкере, выполненного Ю. С. Малининым, В. П. Рязиным и О. С. Волковым (НИИЦемент).

Определение производилось на дифрактометре УРС-50И с фиксацией рентгеновского излучения счетчиком Гейгера — Мюллера и использованием фокусирующего кристалла — монохроматора (кварц). В качестве аналитических линий были выбраны; для C_3A — его самая интенсивная линия с $d=2,70$ А, для C_4AF — линия с $d=2,63$ А; для C_3S — линия с интенсивностью 7 по десятибалльной шкале с $d=3,02$ А. Большинство интенсивных линий β - C_2S накладывается на

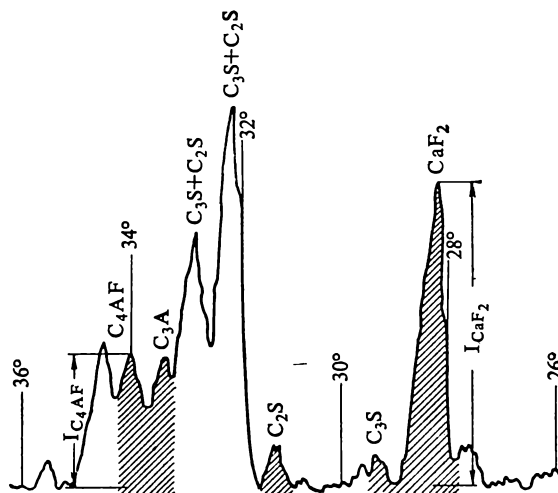


Рис. 45. Рентгенограмма смеси клинкерных минералов с эталоном CaF_2 (аналитические линии заштрихованы)

соответствующие линии других клинкерных минералов, поэтому в качестве аналитической для этого минерала была выбрана слабая линия с $d=2,86$ Å. Десять эталонных смесей с различным содержанием клинкерных минералов для построения градуировочных графиков изготовлялись из искусственно синтезированных минералов, измельченных до прохождения через сито № 006. Суммарная масса каждой смеси составляла 2 г, к каждой смеси добавлялось 0,5 г

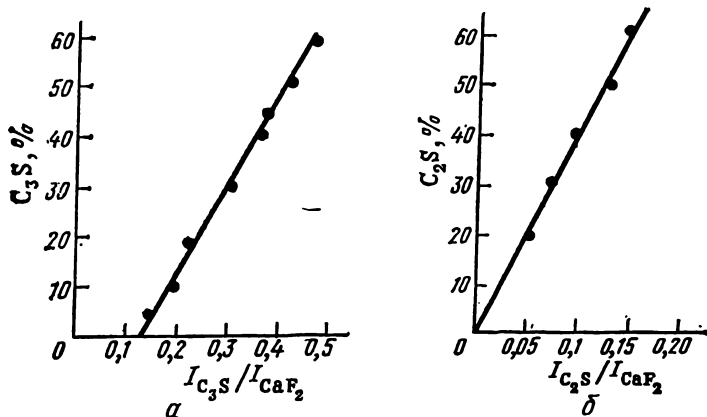


Рис. 46. Градуировочный график для определения содержания C_3S (а), C_2S (б) в клинкере

эталонного вещества, в качестве которого использовался флюорит (CaF_2), интенсивная линия которого с $d=3,16$ Å находится вблизи аналитических линий клинкерных минералов. Полученные смеси тщательно перемешивались в механической мешалке. Смеси в виде порошка набивались в кюветы из оргстекла диаметром 20 мм и глубиной 1 мм. Кюветы устанавливали для съемки на приставке, позволяющей вращать их вокруг нормали, перпендикулярной к поверхности образца. Съемку каждого образца производили четырехкратно с перенабивкой образцов в интервале углов от 26 до 36°.

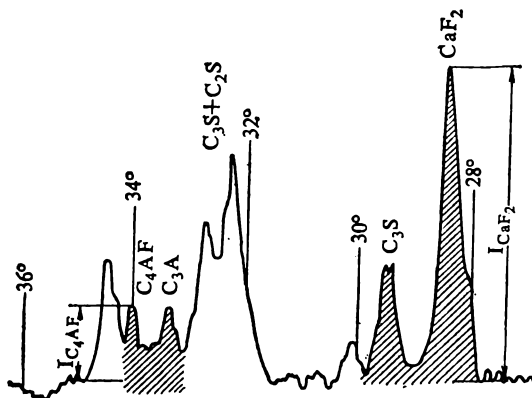


Рис. 47. Рентгенограмма смеси клинкера с эталоном (аналитические линии заштрихованы)

В результате съемки было получено 40 рентгенограмм, одна из которых показана на рис. 45. По результатам измерений интенсивности отражений были построены градуировочные графики, примеры которых для C_3S и C_2S приведены на рис. 46, где на оси ординат откладывалась массовая доля соответствующего минерала в эталонной смеси, выраженная в %, а на оси абсцисс — величины отношения интенсивности аналитических линий минерала и эталона — флюорита. С помощью этих графиков был проведен количественный фазовый анализ ряда клинкеров. Участок рентгенограммы одного из клинкеров с эталоном показан на рис. 47. Относительная ошибка измерений составляла 3%.

Сравнительная оценка результатов количественного фазового анализа различных клинкеров, полученных описанным рентгенографическим и петрографическим методами, показала удовлетворительное совпадение. Чувствительность метода в отношении C_2S недостаточна. Этот минерал может быть определен количественно достаточно точно в том случае, если его содержание в клинкере превышает 15%. Для получения надежных данных содержание C_3A и C_4AF должно составлять более 5%.

§ 5. ИНДИЦИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА РЕШЕТКИ И РАЗМЕРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Как уже указывалось, под индцированием рентгенограмм понимается определение индексов, соответствующих значениям межплоскостных расстояний, найденным в результате рентгенографического анализа.

Определение индексов производится различными методами и приемами, в частности аналитическими и графическими способами. Индцирование основывается на использовании так называемых квадратичных форм, представляющих собой для каждой сингонии аналитическую зависимость, связывающую значения индексов интерференции (hkl) с параметрами решетки (a, b, c), длиной волны рентгеновского излучения (λ) и синусом угла отражения (θ). Например, для кубической сингонии квадратичная форма имеет вид

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2),$$

для тетрагональной сингонии

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left(h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right),$$

для ромбической сингонии

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left(h^2 + k^2 \frac{a^2}{b^2} + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right)$$

и т. д. Из квадратичных форм следует, что каждому значению индексов должны соответствовать определенные значения $\sin \theta$ и, следовательно, величины d_{hkl} . Однако на рентгенограммах линии, отвечающие определенным значениям (hkl), могут отсутствовать вследствие закономерного погасания некоторых отражений, зависящего от симметрии кристалла и типа решетки.

Используя квадратичные формы, индцирование можно осуществить сравнительно легко, если известны параметры элементарной ячейки исследуемого вещества. Придавая в квадратичных формах индексам hkl различные значения, можно с учетом закономерных погасаний рассчитать величины межплоскостных расстояний, а затем, сравнив их с найденными по рентгенограмме величинами, придать каждому значению d соответствующий индекс. Следует отметить, однако, что даже при известных параметрах решетки индцирование сильно усложняется при пониженной симметрии

решетки и увеличении длины осей, поскольку в этом случае рентгенограмма будет состоять из большого числа линий, близко расположенных друг к другу. Индицирование усложняется, если параметры решетки неизвестны. В частности, для рентгенограмм поликристаллических веществ такая задача практически может быть решена лишь в случае высокосимметричных решеток — кубической, тетрагональной или гексагональной.

Индицирование рентгенограмм, определение типа решетки и размеров элементарной ячейки веществ с кубической решеткой. Индицирование веществ с кубической решеткой можно осуществлять как графическим, так и аналитическим методами. Рассмотрим аналитический метод.

С учетом закономерных погасаний для различных типов кубических решеток можно рассчитать индексы линий на рентгенограмме, характерные для данного типа решетки. В табл. 13 приведены эти индексы для десяти первых линий рентгенограмм веществ с различным типом кубических решеток.

Т а б л и ц а 13

Номер линии в порядке возрастания углов θ	Тип решетки					
	примитивная кубическая		объемноцентриро- ванная кубическая		гранецентрированная кубическая	
	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$h^2+k^2+l^2$	hkl
1	1	100	2	110	3	111
2	2	110	4	200	4	200
3	3	111	6	211	8	220
4	4	200	8	220	11	311
5	5	210	10	310	12	222
6	6	211	12	222	16	400
7	8	220	14	321	19	331
8	9	300, 221	16	400	20	420
9	10	310	18	411, 330	24	422
10	11	311	20	420	27	333, 511

Из квадратичной формы для кубической сингонии и формулы (3) Вульфа — Брегга следует:

$$\frac{\sin^2 \theta_k}{\sin^2 \theta_1} = \frac{d_{h_1 k_1 l_1}}{d_{h_k k_k l_k}} = \frac{h_k^2 + k_k^2 + l_k^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} = Q,$$

т. е. отношение Q квадрата синуса угла отражения какой-либо любой линии ($\sin^2 \theta_k$) на рентгенограмме к квадрату синуса угла первой линии ($\sin^2 \theta_1$) равно обратному отношению величин межплоскостных расстояний и соответствующему отношению сумм квадратов индексов. Для каждого типа решетки ряд указанных отношений Q для всех линий рентгенограммы в порядке возрастания углов θ , начиная с первой линии, должен представлять собой

строгую последовательность чисел (примеры которых приведены ниже):

Тип кубической решетки	$Q = \frac{h_k^2 + k_k^2 + l_k^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}$
Примитивная	1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 9; 10; 11
Объемноцентрированная	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 ...
Гранецентрированная	1; 1,33; 2,66; 3,67; 4; 5,33; 6,33; 6,67; 8; 9...

При индцировании для всех линий рентгенограммы кубического вещества находят ряд отношений $Q = \frac{\sin^2 \theta_k}{\sin^2 \theta_1}$. Сопоставляя сначала полученный ряд с известными рядами, устанавливают тип решетки исследуемого вещества. Затем находят индексы (hkl) каждой линии рентгенограммы, используя равенство $h^2_k + k^2_k + l^2_k = Q(h^2_1 + k^2_1 + l^2_1)$. В это равенство подставляют значение Q для данной линии и сумма квадратов индексов для первой линии ($h^2_1 + k^2_1 + l^2_1$), которая в соответствии с табл. 13 имеет для каждого типа решетки вполне определенное значение (например, для примитивной решетки — 1; объемноцентрированной — 2; гранецентрированной — 3).

В результате находят сумму квадратов индексов индцируемой линии ($h^2_k + k^2_k + l^2_k$), по которой с помощью табл. 13 находят значение индексов этой линии. Значения указанной суммы вследствие неточности расчета величины Q могут несколько отличаться (допустимые пределы $\pm 0,1$) от целых чисел. Для получения точного результата их округляют до ближайшего целого числа.

После индцирования параметр (a) элементарной ячейки исследуемого вещества кубической сингонии находят по формулам

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{или} \quad a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Для определения величины a по этим формулам можно воспользоваться какой-либо одной линией, однако лучше рассчитать размер элементарной ячейки по нескольким линиям с большими углами θ .

Индцирование рентгенограмм и определение размеров элементарной ячейки веществ с решетками средних сингоний. Индцирование рентгенограмм поликристаллических веществ, принадлежащих к средним сингониям — тетрагональной, гексагональной и тригональной (ромбоздрической), проводится, как правило, графически по различным типам номограмм (номограммы Хелла, Хелла — Девея, Банна, Бьерстрема и др.).

На рис. 48 приведена номограмма для индцирования рентгенограмм веществ гексагональной сингонии. На оси ординат отложены отношения длин осей c/a , а ось абсцисс представляет собой масштабную линейку, выражающую в соответствующем масштабе значения логарифма $\sin \theta$. Каждой кривой номограммы соответствуют определенные значения индексов, указываемые сверху номо-

граммы (на рис. 48 приведены индексы только некоторых кривых). Индексирование производится следующим образом. Значения $\sin \theta$ всех отражений на рентгенограмме умножаются на масштабный коэффициент (максимальное крайнее правое число на масштабной линейке), в данном случае на 2500. Полученные значения $2500 \sin \theta$ наносятся в виде штрихов на полосу бумаги в масштабе масштабной линейки оси абсцисс. Перевернув полосу на 180° (так как малым значениям hkl , кривые для которых расположены в правой части графика, должны соответствовать малые значения $\sin \theta$, расположенные на масштабной линейке слева), накладывают ее на номограмму параллельно оси абсцисс. Совместив штрих, соответствующий наименьшему значению произведения $2500 \sin \theta$ (нулевая отметка), с линией (00.1), перемещают полосу бумаги вверх, сохраняя при этом параллельность оси абсцисс, пока все штрихи на полоске не совместятся с кривыми номограммы, при этом нулевая отметка должна все время находиться на линии (00.1). Если все штрихи полоски не совпадут с кривыми, полосу смещают параллельно оси абсцисс таким образом, чтобы нулевая отметка совпала с линией (10.0), и всю операцию повторяют. Следует отметить, что каждая отметка должна совпасть с какой-либо кривой, но не каждая кривая попадет на отметку. Последнее означает, что линии с соответствующими индексами на рентгенограмме погашаются. После совпадения всех отметок с кривыми каждому значению $\sin \theta$ и, следовательно, d_{hkl} приписываются индексы hkl , соответствующие

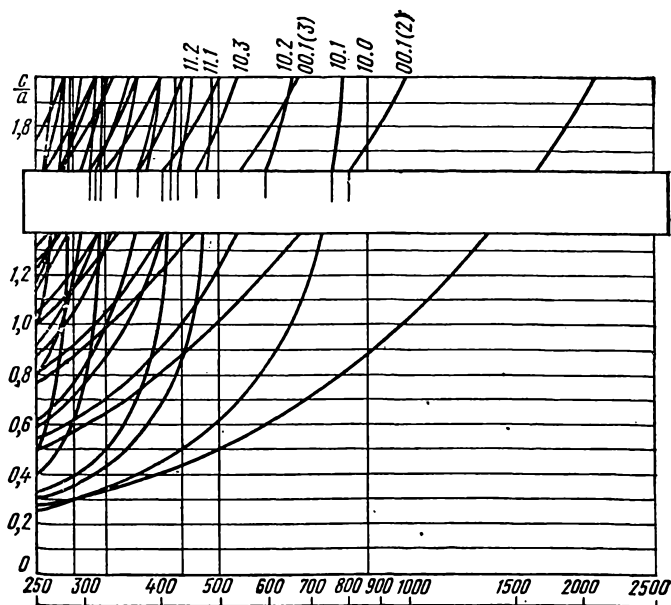


Рис. 48. Номограмма для индексирования рентгенограмм кристаллов гексагональной сингонии

той номографической кривой, с которой совпала отметка на полоске бумаги.

Параметры решетки a и c веществ средней сингонии после индцирования можно рассчитать из уравнений, выведенных на основе квадратичных форм, по межплоскостным расстояниям ($d_{h_1k_1l_1}$ и $d_{h_2k_2l_2}$) двух последних проиндцированных линий. Указанные уравнения, например, для тетрагональной и гексагональной сингоний имеют вид соответственно:

$$a^2 = \frac{A_1B_2 - A_2B_1}{\frac{B_2}{d_{h_1k_1l_1}^2} - \frac{B_1}{d_{h_2k_2l_2}^2}}; \quad c^2 = \frac{A_1B_2 - A_2B_1}{\frac{A_1}{d_{h_2k_2l_2}^2} - \frac{A_2}{d_{h_1k_1l_1}^2}},$$

(где $A = h^2 + k^2$; $B = l^2$);

$$a^2 = \frac{4}{3} \frac{A_1B_2 - A_2B_1}{\frac{B_2}{d_{h_1k_1l_1}^2} - \frac{B_1}{d_{h_2k_2l_2}^2}}; \quad c^2 = \frac{A_1B_2 - A_2B_1}{\frac{A_1}{d_{h_2k_2l_2}^2} - \frac{A_2}{d_{h_1k_1l_1}^2}}$$

(где $A = h^2 + hk + k^2$; $B = l^2$).

§ 6. ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

При решении целого ряда задач (определение типа твердых - растворов и концентрации в них компонентов, величины коэффициента термического расширения и т. д.) измерения параметров элементарной ячейки должны быть выполнены с максимально возможной точностью. Необходимое условие для этого — минимальная погрешность при измерении углов отражения и межплоскостных расстояний. Существуют различные методы прецизионного измерения параметров элементарной ячейки. При исследовании высокосимметричных веществ для этой цели можно использовать, например, метод графической экстраполяции. Этот метод основан на том, что большинство систематических ошибок, приводящих к смещению дифракционных линий от положения, соответствующего истинному углу отражения, уменьшается при увеличении угла θ . Следовательно, для прецизионного измерения параметров решетки необходимо использовать линии с максимально возможными углами θ . Однако линии с углами $\theta > 85^\circ$ очень широки, что снижает точность определения. Поэтому на практике для измерения используют линии с углами в области $60^\circ < \theta < 84^\circ$, а затем результаты определения по этим линиям параметров решетки графически экстраполируют до значений, соответствующих углу $\theta = 90^\circ$, что позволяет устранить или существенно уменьшить ошибки измерения.

Сущность метода графической экстраполяции заключается в том, что выбирается экстраполяционная функция $a = f(\theta)$, связывающая зависимость значения параметра элементарной ячейки a и угла θ . В зависимости от источника ошибок экстраполяционная функция может иметь различный вид. Например, для кубических

кристаллов при использовании дифрактометрической съемки для углов $\theta > 60^\circ$ с достаточной точностью можно использовать линейную зависимость $a = \cos^2 \theta$. Для прецизионного определения параметра кубической элементарной ячейки измеряется положение нескольких пиков под углами $\theta > 60^\circ$ и после индифференцирования для каждого из них по формуле $a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ вычисляют значение параметра элементарной ячейки a . Затем строится прямолинейный график зависимости a от $\cos^2 \theta$. Продолжая полученную прямую до пересечения с осью a ($\theta = 90^\circ$), находят величину параметра решетки, соответствующую углу $\theta = 90^\circ$, которая является прецизионно измеренным параметром элементарной ячейки.

§ 7. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Определение типа твердых растворов. Определение основано на сравнении числа частиц (атомов, молекул), приходящихся на элементарную ячейку чистого растворителя (матрицы) и твердого раствора. Например, если в результате расчета обнаружится, что количество частиц в элементарной ячейке растворителя и твердого раствора не изменяется, можно сделать вывод об образовании твердого раствора замещения: если число частиц в элементарной ячейке твердого раствора окажется больше, чем в растворителе, образуется твердый раствор внедрения.

Для расчета числа частиц определяют рентгеновским методом прецизионные значения параметров элементарной ячейки растворителя и твердого раствора, а также плотности этих веществ другим независимым методом (например, пикнометрическим). На основании этих данных число частиц N , приходящихся на элементарную ячейку, подсчитывается по формуле

$$N = \frac{\rho V}{m_{\text{ср}}},$$

где ρ — плотность, кг/м³; V — объем элементарной ячейки, м³, определяемый по результатам прецизионного измерения ее параметров; $m_{\text{ср}}$ — средняя масса частицы в элементарной ячейке, которая может быть найдена из выражения

$$m_{\text{ср}} = \sum C_i M_i m_p = \frac{100 m_p}{\sum p_i / M_i},$$

где C_i — атомная (молекулярная) доля компонента i с атомной (молекулярной) массой M_i ; p_i — содержание компонента i , %; m_p — масса протона ($1,66 \cdot 10^{-27}$ кг).

Данный метод определения типа твердого раствора применим, естественно, только к однофазным препаратам, когда достоверно известно, что все примесное вещество вошло в твердый раствор и не образует отдельной фазы, а изменение плотности связано только с образованием твердого раствора.

Определение пределов растворимости при образовании твердых растворов. Определение основано на зависимости параметров твердого раствора от содержания растворенного компонента. По правилу Вегарда параметры решетки твердого раствора изменяются линейно с изменением его состава (атомной долей компонентов). В действительности это часто не соблюдается, однако в относительно небольшом интервале концентраций указанную зависимость можно с определенным допущением считать линейной, т. е. принять

$$a = a_0 + kC,$$

где a — параметр решетки твердого раствора; a_0 — параметр решетки растворителя; C — концентрация растворенного компонента, %; k — коэффициент пропорциональности.

Определение пределов растворимости даже при небольших концентрациях растворенного вещества в растворителе становится возможным, если параметры решетки измеряются прецизионно. При этом исходят из того, что параметры решетки насыщенного твердого раствора не зависят от состава смеси компонентов, образующих твердые растворы. Другими словами в однофазной области чистого твердого раствора параметры решетки в пределах сравнительно небольших концентраций изменяются линейно, а после образования насыщенного при данной температуре твердого раствора (т. е. достижения предела растворимости) параметры уже не меняются.

Сначала строят график зависимости периода решетки от концентрации в твердом растворе растворенного компонента. Для этого два-три состава, например C_1 , C_2 и C_3 (рис. 49), находящихся при выбранной температуре t_2 заведомо в однофазной области чистого твердого раствора (α) компонента В в компоненте А, выдерживают при этой температуре до установления равновесия и затем резко охлаждают. После этого снимают рентгенограммы закаленных твердых растворов и производят прецизионное определение параметров их решетки (a_1 , a_2 и a_3), а также величины параметра

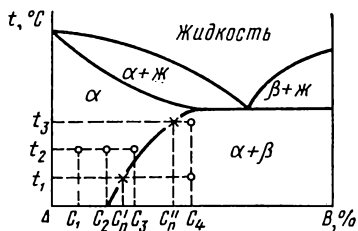


Рис. 49. Диаграмма состояния с твердыми растворами

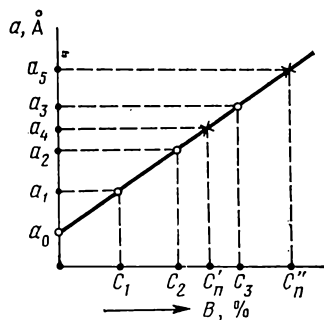


Рис. 50. График зависимости периода решетки твердого раствора от его состава

решетки чистого растворителя (a_0). По полученным данным строят график зависимости периода решетки твердого раствора от его состава (рис. 50).

Имея такой график, предел растворимости при любой температуре можно найти по рентгенограмме какого-либо одного состава. Для этого выдерживают при исследуемых температурах, например t_1 и t_3 (рис. 49), и затем подвергают закалке состав, например S_4 , лежащий в заведомо двухфазной области, т. е. содержащий заведомо большее, чем предел растворимости, количество растворенного компонента. Определив прецизионно периоды решетки a_4 и a_5 полученных твердых растворов, по графику (рис. 50) находят концентрации C_n' и C_n'' , соответствующие насыщенным твердым растворам, т. е. пределы растворимости при исследуемых температурах.

§ 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ И БЛОКОВ В МОЗАИЧНОЙ СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ, А ТАКЖЕ СТЕПЕНИ МИКРОИСКАЖЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

В зависимости от величины частиц в рентгенографическом анализе применяют различные методы определения их размеров. Для установления размера зерен при их величине $>0,1-1$ мкм используют зависимость между размером зерен и числом пятен на дебаеграмме. Определение величины частиц (зерен в поликристаллах, мозаичных блоков в кристаллах) от $0,2-0,3$ до $1-2$ мкм основано на эффекте экстинкции — уменьшении интенсивности линий рентгенограммы. Размер частиц (например, мозаичных блоков) величиной $<0,1$ мкм находят, используя эффект расширения (размытия) линий рентгенограммы.

1. При значительных размерах кристаллов дифракционные кольца на дебаеграммах получаются не сплошными, а точечными, состоящими из отдельных пятен (рефлексов). Определение степени дисперсности в этом случае основано на зависимости числа рефлексов в кольце от размера частиц. При использовании препаратов в виде шлифа размер частиц может быть установлен по методу эталона. По этому методу сначала снимается рентгенограмма эталонного образца из того же материала, что и исследуемый образец, но с известным размером зерен, который находится, например, с помощью микроскопического анализа. По числу N'_{hkl} пятен на кольце hkl эталонного образца определяют значение постоянной K :

$$K = N'_{hkl} L_{\text{эт}}^3,$$

где $L_{\text{эт}}$ — линейный размер зерен в эталонном образце. На рентгенограмме исследуемого образца подсчитывают число N_{hkl} пятен на том же кольце hkl , после чего средний линейный размер зерен L в исследуемом препарате определяют по формуле

$$L = \sqrt[3]{\frac{K}{N_{hkl}}}$$

2. Определение размера частиц величиной от 0,2—0,3 до 1—2 мкм, в частности определение размеров блоков в мозаичной структуре кристаллов основано на эффекте первичной экстинкции— уменьшении интенсивности линий на рентгенограмме достаточно крупных кристаллов за счет взаимодействия первичного пучка рентгеновских лучей с лучами, отраженными от атомных плоскостей кристалла. Уменьшение размера частиц приводит к ослаблению эффекта экстинкции. Например, для кристаллов с размером мозаичных блоков менее 0,2—0,3 мкм (такие кристаллы принято называть идеально мозаичными) эффект экстинкции полностью исчезает.

Размеры блоков мозаики по эффекту экстинкции находятся из зависимости, выведенной в динамической теории рассеяния рентгеновского излучения:

$$\frac{I}{I_{\text{эт}}} = \frac{\text{th}(nq)}{nq},$$

где I и $I_{\text{эт}}$ — соответственно интегральные интенсивности линии d_{hkl} с малыми индексами исследуемого образца и эталона; th — гиперболический тангенс; n — число параллельных отражающих плоскостей в одном блоке; q — отражающая способность, отнесенная к одной плоскости.

Величина q определяется расчетным путем; n при известном q определяется из произведения nq , а последнее находится по справочным таблицам или графикам зависимости nq от величины $\frac{\text{th}(nq)}{nq}$, которая равна соотношению экспериментально установленным интенсивностям $I/I_{\text{эт}}$. Размер блоков D вычисляется из выражения $D = nd_{hkl}$.

Эталонный образец изготавливается из исследуемого материала. Основные требования к эталону: размеры частиц должны быть достаточно малы (<0,2—0,3 мкм), чтобы не возникал эффект первичной экстинкции; расположение блоков должно быть достаточно беспорядочным, что исключает появление эффекта вторичной экстинкции, заключающегося в ослаблении интенсивности отражения за счет интерференции между волнами, дифрагированными соседними блоками, что происходит, если угол дезориентировки между блоками мал. При исследовании порошкообразных образцов эталон может быть приготовлен, например, интенсивным «наклепом» порошка в процессе продолжительного помола.

3. Определение размера частиц (блоков мозаики) величиной <0,1 мкм и степени микроискажений кристаллической решетки основано на измерении степени расширения (размытия) линий на рентгенограмме. Общая ширина линий рентгенограммы зависит, с одной стороны, от дисперсности частиц в образце и наличия в кристаллической решетке микроискажений (физическое уширение), с другой — от особенностей исследуемого образца и условий съемки (инструментальное или геометрическое уширение).

Сложность определения размера частиц и степени микроиска-

жений по величине уширения линий заключается в том, что из общей экспериментально найденной на рентгенограмме ширины линии необходимо исключить инструментальное уширение, а после этого разграничить уширения, вызванные, с одной стороны, дисперсностью частиц, а с другой — наличием в решетке микроискажений. Для определения величины инструментального уширения готовится эталон, в качестве которого используется исследуемый материал, подвергнутый полной рекристаллизации и отжигу с помощью термической обработки. Уширение линий рентгенограммы такого крупнозернистого материала, кристаллы которого лишены искажений, будет чисто инструментальным уширением. Поскольку, однако, инструментальная ширина линий не всегда арифметически складывается с истинно физическим уширением, давая общую результирующую ширину линий, для вычисления последнего пользуются поправочной кривой графика зависимости между величинами b/B и β/B , где b — инструментальное уширение, определяемое по рентгенограмме эталона; B — общая ширина линии исследуемого образца и β — истинное физическое уширение. По этому графику в зависимости от величины b/B находят величину β/B , затем β .

Выбор вида поправочной кривой определяется распределением интенсивности в интерференционных максимумах, т. е. формой пиков исследуемого образца и эталона, для описания которых подбираются соответствующие аппроксимирующие функции.

После того как найдено истинно физическое уширение, необходимо оценить, связано ли оно с дисперсностью частиц, микроискажениями решетки или обоими этими факторами одновременно. Для разделения этих факторов используют различную угловую зависимость уширения линий, связанного с дисперсностью и микроискажениями. Уширение β , связанное только с дисперсностью, обратно пропорционально $\cos\theta$, т. е. для двух линий $\beta_2/\beta_1 \approx \cos\theta_1/\cos\theta_2$, а уширение, вызванное только наличием микроискажений решетки, прямо пропорционально $\operatorname{tg}\theta$, т. е. $\beta_2/\beta_1 = \operatorname{tg}\theta_2/\operatorname{tg}\theta_1$. Если же уширение вызвано обоими указанными факторами одновременно, имеет место следующее неравенство:

$$\frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} < \frac{\beta_2}{\beta_1} < \frac{\operatorname{tg} \theta_2}{\operatorname{tg} \theta_1} .$$

Если на основании определения величины β_2/β_1 сделан вывод, что физическое уширение вызвано только дисперсностью частиц, их размер определяется по формуле

$$L_{hkl} = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$$

где L_{hkl} — средний размер частиц в направлении, перпендикулярном к плоскости отражения с индексом hkl ; β — величина истинного физического уширения линии исследуемого образца, выраженная в значениях угла θ ; λ — длина волны рентгеновского излучения.

Если уширение линии вызвано только наличием в кристаллической решетке микроискажений, характеризуемых отношением $\Delta d_{\max}/\bar{d}$ (Δd_{\max} — максимальное изменение межплоскостного рас-

стояния за счет деформации решетки; d — межплоскостное расстояние при отсутствии искажений в решетке), то их величина определяется по формуле

$$\Delta d_{\max}/d = \beta/4 \operatorname{tg} \theta_{hkl}.$$

В реальных веществах, как правило, уширение линий связано как с дисперсностью частиц, так и с микроискажениями. В этом случае задача раздельного определения этих уширений усложняется и может быть решена различными способами.

Истинное физическое уширение β связано с уширением m от дисперсности частиц и уширением n от наличия микроискажений выражением

$$\beta = \frac{mn}{\int N(x)M(x)dx},$$

где $N(x)$ и $M(x)$ — функции, описывающие угловое распределение интенсивностей (т. е. форму) пика за счет соответственно уширений, связанных с дисперсностью частиц и наличием микроискажений. Исследуя один и тот же материал в различных состояниях (с различным размером частиц и величиной микроискажений), можно графически получить эти функции, произвести графическое интегрирование и определить значения m и n , по которым затем, используя приведенные формулы, находят значения $\frac{\Delta d}{d}$ и L_{hkl} .

§ 9. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИ ВЫСОКИХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ, В ВАКУУМЕ И ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Рентгенографические исследования при высоких температурах используются для изучения высокотемпературных фазовых переходов, определения параметров решетки высокотемпературных полиморфных форм веществ в области их стабильного существования, качественного и количественного рентгенофазового анализа при высоких температурах, нахождения величины коэффициента термического расширения и т. д. Для исследования веществ при высоких температурах применяются специальные высокотемпературные камеры и приставки к дифрактометрам, причем для изучения испаряющихся или окисляющихся в обычной атмосфере веществ применяются вакуумные или заполненные инертным газом камеры и приставки. Основные требования к подобного рода устройствам: нагрев до достаточно высокой температуры, малый температурный градиент в нагреваемом объеме, постоянство и точное измерение температуры образца. Нагрев исследуемого образца может, например, производиться за счет его контакта с плоским нагревательным элементом; значительно лучшие результаты в отношении градиента температур получаются, если образец помещается внутри нагревателя цилиндрической или сферической формы с окнами для падающего и дифрагированного рентгеновских пучков. При необходимости съемки в вакууме или любой нужной атмосфере эти окна закрываются бериллием, пропускающим рентгеновское излучение.

Рентгеновская высокотемпературная установка УРВТ-1300 предназначена для исследования методом Дебая поликристаллических образцов в интервале температур от комнатной до 1300°C в вакууме и до 1100°C в воздухе или атмосфере инертного газа. С помощью установки УРВТ-1300 можно изучать высокотемпературные фазовые переходы, измерять параметры кристаллической решетки и коэффициент термического расширения и др. Нагревание образца в установке осуществляется электрической печью сопротивления.

Рентгеновская высокотемпературная приставка УРВТ-1500 используется для исследования фазовых переходов, определения параметров кристаллической решетки, коэффициента термического расширения и т. д. различных материалов на дифрактометрах УРС-50-ИМ и ДРОН-1 при температурах до 1500°C в вакууме и до 1200°C в воздухе или атмосфере инертного газа. Нагрев образца осуществляется электрической печью сопротивления. Приставка снабжена системой автоматического поддержания температуры и ее измерения (точность поддержания температуры $\pm 3^\circ\text{C}$, точность измерения $\pm 5^\circ\text{C}$).

Рентгенографический анализ при низких температурах применяется для изучения кристаллической структуры веществ, жидких или газообразных при обычной температуре, нахождения коэффициента термического расширения, уменьшения влияния тепловых колебаний при определении с повышенной точностью положения атомов и структуры монокристаллов и т. д. Для указанных целей используются низкотемпературные камеры и приставки для дифрактометров. Принципы охлаждения образцов могут быть различными, например обдувка парами сжиженных газов с достаточно низкой температурой кипения или газами, предварительно охлажденными до нужной температуры; охлаждение за счет обливания образца холодной легко испаряющейся жидкостью или контакта с металлической поверхностью или стержнем, охлаждаемым, например, жидким азотом, гелием и т. д.

Для съемки по фотографической методике употребляются различные по конструкции дебаевские камеры. Низкая температура достигается, например, за счет подачи в полость основания держателя образца жидкого кислорода, пары которого откачиваются насосом. Температура регулируется изменением скорости откачки и электроподогревом с помощью небольшого нагревателя, смонтированного на держателе образца. При работе на дифрактометрах ДРОН-1, УРС-50ИМ может использоваться низкотемпературная приставка УРНТ-180, позволяющая исследовать образцы в виде порошков и шлифов при температурах до -180°C . Образцы охлаждаются путем обдувки парами азота, точность измерения температуры $\pm 0,3^\circ\text{C}$. В низкотемпературной установке КРН-190, предназначенной для работы на дифрактометре ДРОН-1 при температурах до -190°C , образцы охлаждаются в вакууме за счет теплового контакта.

Рентгенографический анализ образцов под давлением проводится с использованием камер, в которых исследуемое вещество находится внутри конуса из бериллия, пропускающего рентгеновское излучение. Давление на образец подается специальными поршнями. Для усиления конструкции бериллиевый конус помещен в большой конус из стали, а последний — в стальную оправу. Рентгеновские лучи попадают на образец через щель и после рассеяния образцом фиксируются на фотопленке.

Электроннографический и нейтроннографический анализы

§ 1. ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Электроннографический анализ — один из методов изучения атомно-кристаллической структуры веществ, в котором используется дифракция потока движущихся электронов, обладающего волновыми свойствами. От рентгеновских лучей волны потока электронов отличаются меньшей длиной. При ускоряющем напряжении 30—100 кВ, которое применяют в электроннографах, длина волны потока электронов колеблется в пределах 0,07—0,04 Å, что в 20—30 раз меньше длин волн, используемых в рентгенографическом анализе. Кроме того, длина пробега электронного луча в исследуемом веществе по сравнению с рентгеновским меньше и обычно не превышает 100 Å, так как электроны сильно взаимодействуют с веществом и быстро поглощаются в кристаллах.

С помощью электроннографического анализа можно в принципе решать те же задачи, что и рентгенографическим анализом: исследование кристаллической структуры, проведение фазового анализа, определение межплоскостных расстояний и периодов решетки, определение текстуры и ориентировки кристаллов и т. д. Однако особенности волновых свойств пучка электронов обуславливают и определенную специфику их использования, а также преимущества и недостатки по сравнению с рентгенографическим методом исследования кристаллов.

Преимущество электроннограмм заключается прежде всего в том, что в связи с малой длиной волны и сильным взаимодействием электронов с веществом этим методом можно получить резкие и интенсивные рефлексы при меньших размерах кристаллов и меньшем количестве вещества, чем при рентгенографическом анализе. В рентгенографии, например, расширение линий начинается при размере частиц 500—900 Å, а в электроннографии оно становится заметным лишь при размерах 20—30 Å. Интенсивность электронного луча гораздо больше, а необходимая экспозиция гораздо меньше, чем рентгеновских лучей, что дает существенные методические преимущества. Интенсивность отражений при дифракции электронов обычно настолько велика, что позволяет визуальным на флюоресцирующем экране наблюдать дифракционную картину. Указанные особенности электроннографии делают ее особенно ценной, например, при исследовании зародышей новых фаз. Электроннография может использоваться также при изучении положений легких атомов в кристаллической решетке, хотя для этого более пригодна нейтроннография.

В связи с малой глубиной проникновения электронов в вещество электроннография обычно применяется для структурного анализа очень тонких пленок (толщиной порядка 0,01 мкм) и порошков, а также поверхностных слоев массивных образцов. В соответствии с этим существуют два метода электроннографической съемки — «на просвет» и «на отражение». В последнем случае электронный луч в отличие от рентгеновского направляется на образец под очень малыми углами, т. е. отражение проводят в пучке электронов, скользящих вдоль поверхности образца.

К недостаткам электроннографии относится невысокая точность при определении межплоскостных расстояний и периодов решетки по сравнению с точностью, достигаемой в рентгенографии. Следует отметить также, что в связи с существенным различием рентгеновских и электроннографических факторов данные, приведенные в справочниках об интенсивности рентгеновских дифракцион-

ных максимумов различных веществ, можно, как правило, использовать при электронографическом анализе лишь для грубой оценки соотношения интенсивностей соседних линий.

Электронографический анализ осуществляется на электронографах — электронно-оптических вакуумных приборах, которые могут работать и как электронные микроскопы, позволяя получать теневые электронно-оптические изображения, хотя их работа в этом режиме имеет вспомогательное значение. К таким приборам, например, относится электронограф ЭГ-100А. По ходу электронного пучка сверху он имеет следующие основные узлы: электронную пушку (источник электронов); двойную электромагнитную линзу; кристаллодержатель, позволяющий осуществлять различные перемещения образцов по отношению к пучку электронов; камеры образцов; проекционный тубус; фотокамеру с флюоресцирующим экраном для визуальной работы; низко- и высоковольтные блоки питания; пульт управления. В электронографе имеется устройство для исследования газов и паров различных веществ. Разрешающая способность прибора позволяет получать отдельные дифракционные максимумы при различии в межплоскостном расстоянии на 0,001 Å. Наблюдение дифракционной картины производится на флюоресцирующем экране или фотографическим методом. Электронографическая картина различна в зависимости от типа снимаемого объекта: точечная электронограмма образуется при съемке монокристаллов «на просвет» и «на отражение»; кольца на электронограмме образуются при исследовании поликристаллических веществ; дуги и кольца — от веществ, имеющих текстуру.

Трудности использования электронограмм для исследования различных веществ часто связаны со сложностью изготовления препаратов. Электронографические исследования проводят наиболее часто «на просвет» тонких порошков, напыляемых на подложку, и тонких пленок, получаемых, например, испарением и конденсацией веществ на подложку в вакууме. Исследование «на отражение» проводят на шлифах массивных образцов, обычно подвергаемых травлению, что создает тонкий рельеф, облегчающий формирование дифракционной картины, поскольку при этом происходит дифракция «на просвет» в тонких выступах.

§ 2. НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В нейтронографическом анализе для исследования веществ используются монохроматические пучки медленных нейтронов. Специфика использования нейтронографии для структурных и других исследований веществ обусловлена следующими особенностями рассеяния нейтронов в кристаллической решетке по сравнению с рентгеновскими лучами: нейтроны рассеиваются ядрами атомов, а рентгеновские лучи в основном электронами; рассеяние нейтронов не зависит от угла (направления) падения пучка, тогда как рассеяние рентгеновских лучей от него зависит; амплитуда рассеяния нейтронов не монотонно зависит от атомного номера элемента, а в случае рентгеновских лучей функция атомного рассеяния растет с ростом атомного номера; нейтроны обладают магнитным моментом; нейтроны глубоко проникают в массу исследуемого образца и слабо поглощаются веществом.

Указанные особенности поведения нейтронов при взаимодействии с веществом позволяют получать ценные результаты там, где не может быть использована рентгенография, и оба эти метода — нейтронографический и рентгенографический — прекрасно дополняют друг друга.

Отсутствие монотонной зависимости амплитуды рассеяния нейтронов от атомного номера обуславливает возможность использования нейтронографии для таких исследований, как определение изотопного

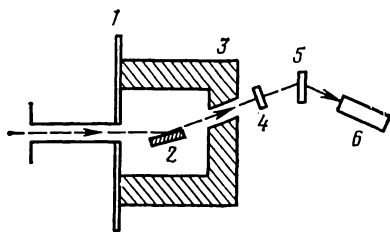


Рис. 51. Схема установки для нейтронографического анализа

состава кристаллов; структуры соединений, состоящих из элементов с близкими атомными номерами; положения легких атомов в структуре в присутствии тяжелых и т. д. Так, например, если на рентгенограмме соединения урана с бериллием (UBe_{13}) видны только пики урана, хотя его атомная доля в этом соединении едва превышает 7%, поскольку рассеяние рентгеновских лучей ураном несравненно выше, чем бериллием, то на нейтронограмме фиксируются и пики, вызванные рассеянием нейтронов на бериллии. Использование нейтронографии позволяет различать в структурах веществ такие, например, изотопы, как ^{54}Fe , ^{56}Fe и ^{57}Fe , ^{58}Ni и ^{60}Ni , 1H и 2H (D) и т. д. С помощью нейтронографического анализа устанавливается тип структуры и степень упорядоченности сплавов и твердых растворов, состоящих из элементов с близкими атомными номерами, чего не дает рентгенографический метод. Весьма перспективна нейтронография при изучении структур соединений, богатых водородом, в частности этим методом подробно исследована структура льда.

Взаимодействие нейтрона, имеющего магнитный момент, с магнитным моментом атомов и кристаллической решетки позволяет с помощью нейтронографии исследовать магнитные структуры веществ и их изменение в зависимости от температуры, поскольку, например, рассеяние нейтронов ферромагнитными веществами резко отличается от рассеяния парамагнитными, а также изучать наличие доменов — областей с определенным расположением магнитных моментов, поскольку наличие доменов вызывает рассеяние нейтронов под малыми углами.

Метод нейтронографии нашел применение при изучении текстуры тел больших объемов, детальном изучении дефектов кристаллов, структур аморфных веществ и т. д.

Принцип действия установок для нейтронографического анализа в общих чертах сводится к следующему (рис. 51). Пучок нейтронов, источником которых является атомный реактор, проходит биологическую защиту 1 и по трубе кадмиевого коллиматора попадает на монохроматизирующий кристалл 2 (например, меди, свинца и т. д.), помещенный в защитную камеру 3 из борированного парафина и свинца. Монохроматизированный пучок нейтронов попадает на образец 5 обычно в виде порошка в тонкой алюминиевой оболочке, слабо поглощающей нейтроны, и после отражения регистрируется счетчиком нейтронов 6. На пути луча перед образцом помещается контрольный счетчик 4. Вследствие того что нейтроны не действуют на фотопластинку, их регистрация проводится по сложной схеме, которая основана на фиксации вторичных электронов, возникающих при взаимодействии нейтронов с определенными веществами. Так, например, рассеянные образцом нейтроны могут бомбардировать двухслойный экран, состоящий из пластинки индия и обычной фотопластинки. Нейтроны выбивают из индия электроны, и последние экспонируют фотопластинку, фиксируя на ней дифракционную картину, создаваемую нейтронами.

Микроскопический анализ

Микроскопический анализ применяют для прямого или косвенного исследования самых различных процессов. Наиболее часто его используют для изучения формы и размеров кристаллов; процессов роста кристаллов и их разрушения; индентификации минералов путем измерения их оптических констант; установления некоторых кристаллохимических особенностей строения кристаллов (габитуса, спайности, трещиноватости, зональности, наличия включений, пористости и т. д.); фазовых превращений в веществах; процессов диффузии и т. д. При наличии возможности приготовления качественных микропрепаратов микроскопический анализ позволяет контролировать отдельные стадии любого процесса.

В последние годы технические возможности микроскопии значительно расширились в результате разработки методов, позволяющих проводить исследования при низких и высоких температурах,

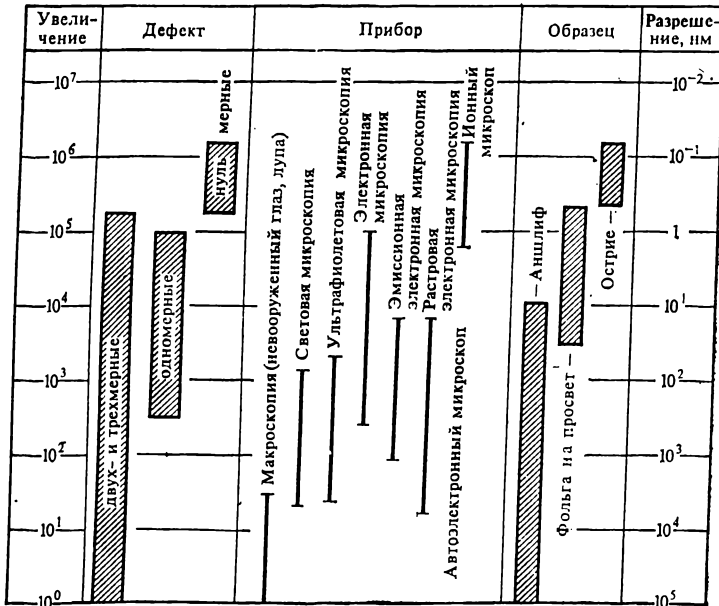


Рис. 52. Разрешающая способность различных микроскопов

в ультрафиолетовом и инфракрасном свете, при воздействии ультразвука и т. д.

Показателями совершенствования микроскопии являются увеличение и разрешающая способность. Использование нового вида электромагнитного излучения и новых способов получения изображения повысило разрешающую способность микроскопов от 0,1 мм для невооруженного глаза до 10^{-10} м (1 Å) для ионного проектора. Современные микроскопы позволяют исследовать различные виды дефектов в кристаллах (рис. 52).

§ 1. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ МИКРОСКОПЫ

Микроскоп МИН-8 предназначен для исследования прозрачных препаратов в проходящем свете.

Оптическая система микроскопа следующая: от источника света лучи идут в две собирательные линзы-конденсоры, позволяющие повысить освещение объекта. После конденсоров лучи попадают на призму, преломляются и проходят поляризатор. Поляризованный пучок света проходит один из трех сменных конденсоров и освещает исследуемый объект. От препарата лучи направляются в объектив, анализатор и окуляр. Между объективом и анализатором в систему могут вводиться компенсационные пластинки. Диафрагмы расположены около осветителя, под поляризатором, над ним и в насадке. Диафрагма около осветителя является полевой. Две диафрагмы в конденсаторе — апертурные для различных объектов; в насадке — для ограничения зерна минерала в коноскопическом свете.

На качество получаемого в микроскопе изображения влияет состояние всей оптической системы и в первую очередь объектива. В микроскопе имеется 5 объективов с различной разрешающей способностью. Окуляр микроскопа состоит из двух линз: нижней — коллектора, и верхней — глазной. Между ними расположена диафрагма, ограничивающая поле зрения. Глазная линза сфокусирована на диафрагму.

Оптическая система микроскопа обычно дает недостаточно плоское изображение, в связи с чем отчетливость картины по краям и в центре оказывается различной, особенно при больших увеличениях после фотографирования. Для устранения этого явления применяются специальные фотообъективы: в микроскопе МИН-8 окуляр $10\times$ позволяет получить практически плоское изображение.

При работе в коноскопическом свете между конденсором и объектом вводится линза Лазо, а в насадке — линза Бертрана. Фокусировка на резкость коноскопической картины производится передвижением окуляра.

При работе в отраженном свете на микроскоп устанавливается на место щипцового устройства осветитель ОИ-12 и объектив крепится непосредственно к осветителю. Окулярная насадка при этом разворачивается на 180° , т. е. располагается со стороны осветителя.

Световые лучи от лампы осветителя попадают на установленную под нужным углом стеклянную пластинку, которая направляет их на объект. Отраженные от объекта лучи идут далее по обычной оптической системе микроскопа.

При работе с фазово-контрастным устройством из системы микроскопа удаляется кронштейн с конденсором. На место снятого кронштейна устанавливается другой кронштейн, а в кольцо последнего — фазово-контрастное устройство КФ-1. Работа осуществляется на фазовых объективах, входящих в комплект КФ-1. Фазово-контрастное устройство позволяет определять показатели преломления мелкокристаллических веществ и изучать тонкие структуры материалов (глинистые минералы и т. д.). Поляризованный свет, необходимый для определения оптической плотности минералов, создается посредством накладного поляроида. Общее увеличение микроскопа составит $v = v_1 v_2$, где v_1 — увеличение, даваемое объективом; v_2 — увеличение, даваемое окуляром.

Поляризационный микроскоп Лейтц СМ-Люкс-Поль (ФРГ) предназначен для орто- и коноскопических наблюдений в проходящем свете. Лейтц-Ортолюкс-Поль БК — поляризационный микроскоп для бинокулярных исследований с орто- и коноскопическим ходом лучей; позволяет проводить оптические поляризационные измерения в проходящем или отраженном свете, а также исследования с универсальным поворотным столиком, в светлом поле, темном поле, при фазовом и интерференционном контрасте, осуществлять интерференционные измерения по методу Ямина — Лебедева. Имеют микротвердомер и приспособления для нагревания столика и микрофотографирования.

Микроскопы серии Mikroval (ГДР) — Amplival, Laboval и др., оснащены револьверным конденсором и позволяют применять светлопольный, темнопольный и фазово-контрастный методы.

§ 2. МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МИКРОСКОПЫ

К металлографической аппаратуре, предназначенной для исследования непрозрачных объектов в отраженном свете, относятся следующие приборы: вертикальные малогабаритные металлографические микроскопы; горизонтальные микроскопы для различных исследований веществ при больших увеличениях; специальные фотографические установки для изучения макроструктуры различных твердых предметов при небольшом увеличении; специализированные микротвердомеры.

К вертикальным металлографическим микроскопам относятся микроскопы МИМ-5, МИМ-6 и МИМ-7. Микроскоп МИМ-6 дает увеличение от 60 до 660 \times и предназначен для визуального наблюдения непрозрачных микропрепаратов в обычном и поляризованном свете, в светлом поле, в прямом и косом освещении и для фотографирования. Аналогичные определения можно делать и на микроскопе МИМ-7. Кроме того, микроскоп МИМ-7 позволяет проводить исследования в темном поле. Они представляют собой комбинацию фотокамеры и микроскопа.

Горизонтальный металлографический микроскоп МИМ-8М предназначен для точных работ. Весь прибор со-

стоит из четырех основных частей: осветительного устройства, центральной части микроскопа; фотокамеры и стола. В центральной части смонтирована вся основная оптическая аппаратура. При визуальном наблюдении можно достичь увеличения от 100 до 1350 \times , при фотографировании — от 45 до 2000 \times . Максимальный размер негативов, которые можно изготовить с применением камеры, равен 13 \times 18 см.

С помощью микроскопа МИМ-8М можно проводить исследования в светлом поле при прямом и косом освещении, а также в темном поле и поляризованном свете.

Для исследования в отраженном свете применяется целая группа рудных микроскопов.

У микроскопа Цейсса и Лейтца (ФРГ) детали конструкции и их расположение варьируют в зависимости от типа модели. Любой из упомянутых микроскопов может быть использован для исследования как в ортоскопическом, так и коноскопическом свете. При ортоскопическом наблюдении видимое изображение является истинным изображением полированной поверхности шлифа. При коноскопии наблюдается изображение верхней фокальной плоскости объектива.

Микроскоп Лейтц-металлюкс — многопозиционный микроскоп для исследований в отраженном свете ровных полированных аншлифов: можно производить исследования в светлом поле, темном поле, при фазовом и интерференционном контрасте, осуществлять микрофотографирование и интерференционные измерения. Снабжен микротвердомером. Возможно переоборудование микроскопа для наблюдений в проходящем свете.

Лейтц-металлоплан аналогичен микроскопу Лейтц-металлюкс, но дополнительно оборудован рефлексионной фотометрией, электронным анализатором изображения и приспособлением для телевизионной микроскопии.

Лейтц-ММ6 — стационарный микроскоп отраженного света с большим полем зрения для исследования ровных и полированных аншлифов в светлом поле, в темном поле, при фазовом и интерференционном контрасте и в поляризованном свете. Имеет микротвердомер. Снабжен системой автоматического микрофотографирования. Имеет проекционное устройство с линзой Френеля и матовым стеклом, диаметр изображения 34 см.

Лейтц-ММ 5 РТ — микроскоп отраженного света, предназначенный для исследований радиоактивных аншлифов в нагретых камерах (гамма-излучение, альфа-гамма-излучение).

§ 3. УНИВЕРСАЛЬНЫЕ МИКРОСКОПЫ

В последние годы создано большое число микроскопов, предназначенных для проведения исследований как в проходящем, так и отраженном свете, а также позволяющих проводить различные специальные исследования.

Микроскоп Ventival — прямой микроскоп отраженного света. В нем может быть осуществлено светлопольное и темнопольное освещение объекта, исследование в поляризованном свете и испытания на микротвердость (по Виккерсу и Кноопу). Этот микроскоп может применяться для исследования металлических и обычных шлифов, рыхлых, зернистых препаратов и поверхностных структур. Приспособления к микроскопу: устройство для определения микротвердости позволяет применять усилия до 160 г; оно оснащено алмазными инденторами в виде пирамиды с квадратным основанием или пирамиды с длинным ромбическим основанием. Последнее особенно подходит для определения твердости тонких слоев, хрупких предметов, склонных к образованию тре-

щин, а также для исследования зависимости микротвердости от направления нагрузки; маркир-аппарат — для нанесения маркировочных окружностей диаметром от 0,05 до 4 мм; поляризационное устройство — для обнаружения фаз; устройство для измерения и подсчета деталей структуры; предметный столик; микрофотонасадку для пленки 24×36 мм и пластинок 6,5×9 мм; экспозиционный автомат для автоматического регулирования выдержки при фотографировании.

Микроскоп Zetopan (Австрия) (с фотоавтоматикой) — для исследования в проходящем, отраженном и смешанном свете. Может содержать устройства для микротелевидения и микрокинематографии.

Diaran (Австрия) — микроскоп для изучения объектов в темном поле, при фазовом и аноптральном контрасте, в поляризованном свете, имеет устройства для микрофотографирования и микропроекции, для флуоресцентной микрокопии. Оборудован фотоавтоматикой.

Diaran-Pol и Lentoran-Pol и Univag (Австрия) — универсальные фотомикроскопы, предназначенные для всех известных методов исследования в отраженном и проходящем свете: в светлом поле, темном поле, поляризованном свете, при фазовом контрасте, флуоресценции, можно производить микрофотографирование, микрокиносъемку, микротелевидение, микропроектирование, спектральную микротометрию, испытание на микротвердость, вискозиметрическую микроскопию, измерение крупности зерна, интерферометрию. При исследовании применяют низковольтные лампы мощностью 30 Вт, низковольтные галогенные лампы 100 Вт, ксенонные излучатели высокого давления, ртутные газоразрядные лампы сверхвысокого давления, фотоосветительные устройства для микрофотографирования.

Некоторые универсальные микроскопы предназначены преимущественно для исследования в проходящем свете.

Лейтц-ортолюкс (ФРГ) — универсальный микроскоп для исследования в проходящем и (или) отраженном свете. В проходящем свете определения ведут в светлом и темном поле, при фазовом и интерференционном контрасте, при флуоресценции; осуществляют микрофотографирование. В отраженном свете с помощью иллюминатора изучают поверхности непрозрачных объектов. Имеется опакиллюминатор для просмотра ровных и полированных шлифов (металла, руд, керамики и др.).

Лейтц-ортоплан — универсальный микроскоп с большим полем зрения, отличается от Лейтц-ортолюкса возможностью дополнительного определения в проходящем свете микроскопной фотометрии, электронного анализа изображения и телевизионной микрокопии.

Лейтц-диаверт — обращенная микроскопная система для исследования жидкостей, осадков и т. д. в обычных лабораторных сосудах. Измерение можно проводить в светлом и темном поле, при фазовом контрасте и флуоресценции, предусмотрена микрофотография. Возможна перестройка в микроскоп отраженного света.

§ 4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРЕПАРАТОВ

При проведении микроскопических исследований в проходящем свете применяют или иммерсионные препараты, или тонкие прозрачные шлифы материала, а при исследованиях в отраженном свете — полированные шлифы.

Микроскопическому исследованию подвергается крайне малое количество вещества, но результаты анализа должны объективно характеризовать большие его партии. Поэтому отбор пробы для анализа — важная операция, которую нужно выполнять с тщательным соблюдением всех правил отбора средней пробы.

При исследовании полидисперсного и полиминерального порош-

ка зерна определенных фаз могут быть выделены при помощи специального приспособления. В пробирку с пробкой, имеющей два отверстия, вставляют стеклянную трубку Г-образной формы и стеклянную трубку с резиновым наконечником. Когда нужное зерно найдено (при посредстве, например, лупы), тонкий кончик изогнутой трубки подносится вплотную к зерну и осторожным всасыванием вытягивается в склянку.

При исследовании только зернистых минералов предварительно делят частицы по плотности осаждением из водных или неводных суспензий. Твердые материалы перед исследованием растирают в порошок, величина зерен при этом не должна превышать 75 мкм. Пробы измельчают в агатовой, муллитовой или глиноземистой ступке. При изучении незнакомого материала следует избегать вращательных движений пестика при измельчении, так как это приводит к округлению зерен и уменьшению видимости отдельных особенностей строения кристаллов.

Иммерсионные препараты. Среднюю пробу материала массой до 100 г дробят в чугунной ступке до зерен размером 2—3 мм, после чего отбирают навеску около 0,5 г, которую тонко истирают в агатовой ступке (до частиц размером менее 75 мкм).

В центр чистого предметного стекла помещают 10—20 мг порошка (на кончике ножа) и прикрывают его покровным стеклом площадью 0,3—1,0 см². Чтобы на покровном стекле не оставались отпечатки пальцев, его необходимо держать за уголки. Под покровное стекло вводят каплю иммерсионной жидкости, которая быстро растекается и равномерно смачивает порошок. Если наблюдается избыток жидкости вокруг покровного стекла, то его оттягивается фильтровальной бумагой. Для равномерного распределения порошка в жидкости покровное стекло осторожно перемещают на 1—2 мм в разных направлениях.

При изучении процесса гидратации вяжущих веществ препараты готовят аналогичным образом, только вместо иммерсионной жидкости используют дистиллированную воду. Для предохранения препарата от высыхания края покровного стекла покрывают расплавленной менделеевской замазкой, добиваясь плотного ее прилегания к предметному стеклу. В качестве замазки можно применять обычный пластилин, а также клей типа БФ, который наносят в 5—6 слоев. На предметное стекло наклеивают бумажную этикетку с номером препарата и датой изготовления препарата.

Прозрачные шлифы. Прозрачный шлиф представляет собой тонкий слой материала (0,015—0,03 мм), вклеенный при помощи пихтового бальзама между предметным и покровным стеклами. Обдирку и шлифовку проб твердых тел производят на шлифовальной станке.

Следует иметь в виду, что даже при квалифицированном изготовлении шлифов возможны такие дефекты: неодинаковая толщина слоя материала (большая в центре и меньшая по краям), неровная поверхность шлифа — наличие царапин, борозд, а также остаточных зерен абразивных порошков.

Очень пористые малопрочные материалы при шлифовке подвергаются частичному разрушению: из слоя шлифа выкрашиваются твердые зерна и кристаллы, деформируются слабые участки и т. п. Чтобы предотвратить это, такие образцы проваривают (один или несколько раз) в канифоли, канадском бальзаме или сере. Для этого в фарфоровый тигель помещают канифоль или бальзам, добавляя небольшое количество ацетона и смесь подогревают на песчаной бане до получения однородного расплава. В расплав погружают образец и проваривают 60 мин при $t \approx 100^\circ\text{C}$. Образец пропитывается расплавом и заметно упрочняется.

При изготовлении шлифов из материалов, изменяющих свой состав и структуру при нагревании, проварку заменяют «холодной цементацией» (пропитывают образцы раствором канифоли в ортоксилоле при температуре ниже 50°C в течение 1—2 ч). При приклеивании такого образца к предметному стеклу и покрывании другой стороны шлифа покровным стеклом ни пластинка, ни шлиф не нагреваются, разогревается лишь бальзам (до $50\text{—}60^\circ\text{C}$), шлифование образца проводят с перерывами, чтобы опять-таки избежать перегрева.

Полированные шлифы. Полированный шлиф представляет собой кусочек материала ($d \sim 2\text{—}30$ мм), одна плоскость которого тщательно отполирована.

Приготовленный шлиф промывают в нейтральной жидкости и подсушивают на воздухе. Он не должен содержать включений Ct_2O_3 , следов керосина, царпин, его поверхность должна быть совершенно плоской без наклона к краям.

Прозрачно-полированные шлифы. Выбранную плоскость кусочка материала обрабатывают по схеме приготовления полированного шлифа. Полученный шлиф приклеивают полированной поверхностью к предметному стеклу с помощью бальзама. Обратную сторону сошлифовывают по схеме приготовления прозрачного шлифа до толщины около 0,04 мм, т. е. несколько большей, чем обычно. Затем приклеивают по отшлифованной поверхности новое предметное стекло. Первое предметное стекло, закрывавшее полированную поверхность шлифа, снимают, растворяют бальзам в растворителе и протирают поверхность шлифа сукном.

Применение прозрачно полированных шлифов позволяет один и тот же участок объекта просматривать и в проходящем, и в отраженном свете.

Микросрезы материала. Из относительно мягких материалов прозрачные пластинки для исследования под микроскопом в проходящем свете можно приготовить в виде срезов толщиной от 1 мкм и выше, получаемых на специальном приборе — микротоме. При помощи ультрамикротомы изготавливают срезы толщиной менее 1 мкм.

Мелкозернистые препараты (метод «чешуек»). Сухой мелкозернистый материал (глины, трепела и т. п.) шлифуется на стеклянных пластинках, смоченных амилацетатом. Затем зерна материала на стекле покрывают пироксилином, и препарат высушивается. Об-

разовавшаяся пленка удаляется с пластины и закрепляется в подходящей цементирующей среде, например канадском бальзаме. Этот метод позволяет наблюдать неагрегированные кристаллики глины.

§ 5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕПАРАТОВ

Определение линейных размеров. Размеры кристаллов, зерен, пор, трещин и т. п. определяют с помощью окуляр-микрометра. Последний представляет собой стеклянную пластинку, на которой нанесена линейная шкала или сетка, вкладываемую в окуляр микроскопа (рис. 53). Цена деления окуляр-микрометра определяется отдельно для каждого объектива. Для этого на столик микроскопа помещают объект-микрометр (стеклянную пластинку, на которой выгравирован 1 мм, разделенный на 100 частей, т. е. цена деления 0,01 мм) и устанавливают его шкалу параллельно шкале окуляр-микрометра. Определяют визуально число делений объект-микрометра, приходящихся на 10 или 100 делений окуляр-микрометра. Так как цена делений объект-микрометра известна (0,01 мм), то можно вычислить цену деления окуляр-микрометра.

Пример. При объективе 20× на 84 деления объект-микрометра приходится 100 делений окуляр-микрометра. Тогда на одно деление шкалы окуляр-микрометра приходится $(100 : 84 = x; x = 0,84)$ 0,84 деления шкалы объект-микрометра, что составляет $0,84 \cdot 0,01 = 0,0084$ мм.

По такому же принципу градуируют окулярную шкалу и в металлографическом микроскопе, только в этом случае используется непрозрачный объект-микрометр.

Для определения размера зерна или кристалла измеряемое зерно располагают так, чтобы первое деление шкалы окуляр-микрометра совпадало с одним из краев зерна. Затем подсчитывают число делений, укладываемых в среднем его поперечнике, и умножают полученную величину на цену деления окуляр-микрометра. Если зерно имеет округлую форму, то измеряют только его диаметр, у зерен вытянутой формы — длину и ширину, а у зерен неправильной формы — средний размер поперечника. Точность получаемых данных зависит от количества проведенных измерений — чем их больше, тем точность выше.

Подсчет количества минералов ведут двумя методами: линейным и по площади.

Линейный метод основан на использовании шкалы окуляр-микрометра: подсчитывают количество делений, приходящихся на до-

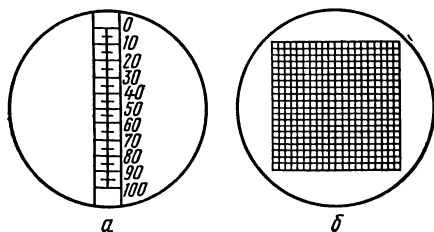


Рис. 53. Линейный и сетчатый окуляр-микрометры:

а — линейный; б — сетчатый

лю кристаллов того или иного минерала в шлифе. Для повышения точности подсчета на шлиф при помощи тонкого пера наносят в разных направлениях ряд линий (до 20), по которым и проводят измерение. Полученные данные суммируют для каждого минерала в отдельности и, пересчитав на 100%, вычисляют процентное содержание каждого минерала.

Чтобы обеспечить точность вычислений до 1%, необходимо провести подсчеты такого количества отрезков, чтобы суммарная длина их в 100 раз превышала средний диаметр кристаллов подсчитываемых минералов. Если образец материала отличается большей неравномерностью структуры, то количество подсчетов увеличивают. Для более точного подсчета минералов широко пользуются различными способами механической записи числа делений, принадлежащих тому или иному минералу.

Метод подсчета содержания минералов по площади предусматривает применение сетчатого окуляр-микрометра. Передвижением шлифа на столике микроскопа устанавливают его так, чтобы сетка окуляра перекрывала его верхний левый угол. Считают число полных клеток, приходящихся на доли кристаллов данного минерала, а также доли неполностью занятых клеток (на глаз). Затем шлиф перемещают в горизонтальном направлении, занимают сеткой соседний (с первым) его участок и снова подсчитывают количество квадратов, приходящихся на долю каждого минерала, и т. д., до тех пор, пока вся площадь шлифа не будет просчитана. Практически подсчет проводят в 30—40 квадратах.

Пример. Вся площадь сетчатого окуляр-микрометра состоит из 400 клеток (20×20). Если на долю одного минерала приходится 84 клетки, то его содержание на данном участке шлифа равно $x = \frac{84 \cdot 100}{400} = 21\%$.

Подобным же образом вычисляется содержание и всех остальных минералов. Вычислив процентное содержание каждого минерала на всех участках шлифа, находят среднее значение искомой величины.

Точность подсчета минералов сетчатым методом ниже, чем линейным, но этот метод требует меньшей затраты времени.

Фотографирование микроструктуры препаратов ведут с помощью съемных микрофотонасадок с применением в качестве фотоматериала и пластинки, и пленки. Фотонасадка крепится при помощи специального хомута на окулярной трубе микроскопа, она имеет специальное диоптрийное устройство, позволяющее получать на фотопластинке (пленке) столь же резкое изображение, как и при визуальном наблюдении. Экспозиция при фотографировании подбирается опытным путем в зависимости от чувствительности фотопластинки, освещенности препарата, вида светофильтра и т. п.

При использовании фотонасадки с размером изображения 9×12 масштаб получаемого фотоснимка равен общему увеличению системы применяемых объективов и окуляров (объектив $40\times$, окуляр $10\times$, общее увеличение $40\times \cdot 10\times = 400$). При камере размером $6,5 \times 9$ масштаб фотоснимка будет в 2 раза меньше, т. е. 200.

В общем случае увеличение на микрофотографии определяется делением размера кристалла по фотоснимку (определенного линейкой) на истинный размер того же кристалла, предварительно измеренный под микроскопом с помощью окуляр-микрометра.

Качество изображения может быть улучшено за счет спектрального изменения светового потока в микроскопе, достигаемого применением светофильтров. Контрастные фильтры позволяют повышать контрастность окрашенных объектов: кристаллы, имеющие одинаковую с фильтром окраску, будут иметь светлый оттенок, а кристаллы, окрашенные в цвет, дополнительный к цвету фильтра, — в темный тон. При использовании контрастных светофильтров целесообразно применение панхроматических фотоматериалов. Для уменьшения силы светового потока (яркости изображения) в соответствии с чувствительностью фотоматериала применяют различные компенсационные фильтры: светоослабляющие, фильтры дневного света, теплозащитные и специальные желто-зеленые фильтры. Все эти фильтры обладают небольшим собственным поглощением света, поэтому при цветной микрофотографии их следует применять с учетом этого обстоятельства. Для выделения из видимой части спектра нужного излучения применяют избирательные фильтры — синий, зеленый, желтый, оранжевый и красный. Эти фильтры используют в специальной флуоресцентной микроскопии. Зеленые фильтры, устраняющие остаточную аберрацию ахроматических объективов, называются корригирующими фильтрами и применяются для повышения контрастности изображения. Синие фильтры повышают разрешающую способность микроскопов.

Исследование материалов в проходящем свете проводят на прозрачных шлифах и на порошках с иммерсионными жидкостями. Определяют форму кристаллических разрезов, окраску кристаллов, плеохроизм, спайность, двойное лучепреломление, погасание, оптическое напряжение в кристаллах и т. д.

Рельеф кристаллов. При просмотре шлифа под микроскопом часто можно наблюдать, что одни кристаллы в нем кажутся выпуклыми, а другие — плоскими, а весь шлиф в целом имеет неровную поверхность. Наблюдаемая неровность поверхности является кажущейся, и она обусловлена разницей в показателях светопреломления кристаллов различных минералов. Кристаллы с большим показателем преломления обладают резким положительным рельефом (выпуклостью). Если кристаллы в шлифе имеют близкие показатели светопреломления, как, например, кристаллы алита и белита в клинкере, геленита и моноалюмината кальция в глиноземистом шлаке и т. п., то относительный рельеф этих минералов выражен слабо. Наоборот, кристаллы шпинели, сульфида кальция, СаО в этих продуктах имеют высокий рельеф.

Показатель светопреломления определяют иммерсионным методом. Исследуемый порошок помещают в иммерсионные жидкости с различными показателями преломления и при больших увеличениях наблюдают линию Бекке, которая возникает на границе раздела двух прозрачных сред в виде светлой полосы. Медлен-

но поднимая тубус микроскопа, можно видеть перемещение этой светлой полосы в сторону вещества с большим показателем светопреломления.

Иммерсионные жидкости выпускаются химической промышленностью в виде стандартного набора из 98 жидкостей с показателями преломления 1,408—1,780. Различие в показателях светопреломления жидкостей соседних номеров не превышает 0,004, поэтому при помощи указанного набора можно определять показатели преломления твердых тел с точностью до 0,002. Показатели преломления иммерсионных жидкостей со временем изменяются, поэтому ежегодно их проверяют на рефрактометре. Иммерсионные жидкости с показателями преломления 1,74—2,06 также выпускаются промышленностью, но в меньшем количестве. Они готовятся на основе нодистого метилена, серы и желтого фосфора (отношение 5 : 40 мас. ч.), сильно ядовиты и склонны к самовоспламенению, что требует очень осторожной с ними работы. Для определения показателей светопреломления более 2,1 применяют сплавы на основе пиперина и смеси нодидов мышьяка и сурьмы, а около 2,7 — сплавы на основе серы и селена.

Следует иметь в виду, что неправильная ориентировка разрезов кристаллов может привести к ошибкам в показателях преломления.

Показатели, определяемые в сходящемся свете. При работе в сходящемся свете конический пучок лучей, проходя через кристалл, создает интерференционные картины, которые можно отличать одну от другой. Пользуясь этим, сходящийся свет используют для определения осности кристалла (одноосный или двухосный), его оптического знака (положительный или отрицательный), величины угла оптических осей и некоторых других показателей.

Исследования материалов в отраженном свете проводят на полированных или прозрачно-полированных шлифах. Если полированные шлифы хорошо приготовлены и протравлены, то в отраженном свете можно распознавать минералы по окраске после травления.

При исследованиях в отраженном свете можно полнее и с большей объективностью, чем в проходящем свете, изучить кристаллическую структуру материалов. Это обусловлено тем, что в полированных шлифах просматриваются разрезы кристаллов, располагающиеся лишь в одной плоскости, тогда как в проходящем свете изучается слой материала толщиной до 300 мкм, в котором кристаллы часто накладываются друг на друга, в связи с чем возникают ошибки в определении границ зерен. В отраженном свете весьма отчетливо просматриваются плоскости двойникования, становятся контрастными края кристаллов и дефекты их поверхности и выявляется макроструктура зерен по фигурам травления. При применении косо́го освещения и проведения исследования в темном поле можно получить и некоторые дополнительные данные о строении отдельных кристаллов и зерен. В отраженном свете более точны и количественные определения содержания отдельных фаз.

В полированных шлифах можно объективнее характеризовать пористость материала, поскольку при их изготовлении не наблю-

дается выкрашивания зерен, образования трещин и т. п., что происходит при изготовлении прозрачных шлифов. В полированных шлифах отчетливо наблюдаются поры размером около 0,005—0,008 мм и выше.

Основными кристаллооптическими свойствами, определяемыми в отраженном свете, являются величины показателей отражения и двупреломления, которые используются при геолого-минералогическом описании пород.

Полированные шлифы можно травить одним сильно действующим травителем для выявления одной или двух интересующих фаз, но применяется и последовательное травление несколькими травителями. Так, можно вначале протравить шлиф дистиллированной водой для выявления свободных CaO и MgO , затем воздействовать на него 10%-ным раствором NH_4Cl для выявления алита и белита и, наконец, 10%-ным водным раствором KOH для выявления стекловидной фазы.

Изучение твердых тел методом реплик. Пластические реплики с твердых тел позволяют изучать состояние поверхности изделий. В качестве материала, пригодного для снятия реплик, применяют коллодий. Коллодиевые реплики получают простой заливкой изделия раствором этого вещества. Реплики легко снимаются с поверхности, не деформируясь. В случае пористых материалов последние можно растворять в подходящих кислотах. Разрешение под микроскопом повышается с помощью «оттенения» реплики перед исследованием при помощи испарения металла в вакууме и нанесения его атомов под углом на поверхность реплики.

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНЫХ ОКСИДА И ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Свободные CaO в клинкере и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в затвердевшем цементе можно определить по методу Уайта, основанному на взаимодействии кальция с фенолом, приводящим к образованию отчетливо наблюдаемых под микроскопом фенолятов кальция. Жидкость Уайта представляет собой раствор фенола в нитробензоле (1 1); в ее состав целесообразно вводить также 2—3 капли дистиллированной воды.

Тонкоизмельченный материал помещают в очень небольшом количестве на предметное стекло, смешивают с каплей фенолнитробензольной жидкости и смесь покрывают покровным стеклом. При наличии в исследуемом материале свободных CaO или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в препарате уже через несколько минут после его приготовления начинают расти игольчатые кристаллы фенолята кальция. При этом если в материале присутствует свободный гидроксид кальция, то феноляты кальция имеют вид отдельных крупных кристаллов; в случае же наличия CaO феноляты кальция образуют перистые или сферолитовые скопления. Количество свободной извести подсчитывается по числу гнезд или отдельных кристаллов фенолятов

кальция, образующихся на определенной площади препарата. Полученные результаты сравниваются с данными изучения эталонных образцов, содержащих известное количество СаО или Са(ОН)₂. Этот метод дает достаточную точность при содержании извести около 1%. При анализе материалов, содержащих большое количество свободной извести, для повышения точности подсчета гнезд фенолятов кальция к исследуемому веществу необходимо для добавления добавлять инертные материалы (например, кварц). Микрхимическая реакция Уайта очень чувствительна, она позволяет определить до 0,1% свободного оксида кальция.

При определении Са(ОН)₂ в цементном камне необходимо после измельчения обезводить образец путем выдерживания в течение нескольких часов в абсолютном спирте и промывания серным эфиром (так же, как при приготовлении образцов для дифференциально-термического анализа).

Препараты просматривают при больших увеличениях (объективы 40^x или 60^x) с включенным анализатором. При наличии в клинкере значительного количества СаО феноляты появляются через 5—10 мин, а при небольшом ее содержании — лишь через 30—60 мин. Препараты из цементного камня следует просматривать через 20—30 мин после приготовления. Если выключить анализатор, то кристаллы фенолятов кальция практически сливаются с жидкостью — это их отличительный признак.

§ 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ

Микротвердость — это показатель, количественно характеризующий степень сопротивления материала вдавливанию в него твердого штампа. Величина микротвердости зависит от структуры кристалла (табл. 14) — типа и силы химических связей между ионами, координационных чисел, вида и количества дефектов в решетке и т. д.

Для определения микротвердости кристаллов или зерен наиболее широко используется микротвердомер конструкции М. М. Хрущева и Е. С. Берковича (ПМТ-3). Измерение производят на полированных шлифах, приготовленных по обычной методике.

Т а б л и ц а 14

Минералы	Шкала Мооса	Число твердости Н, МПа	Минералы	Шкала Мооса	Число твердости Н, МПа
Тальк	1	23,5	Ортоклаз	6	7 799
Гипс	2	353	Кварц	7	10 987
Кальцит	3	1 069	Топаз	8	13 999
Флюорит	4	1 854	Корунд	9	20 209
Апатит	5	5 258	Алмаз	10	98 689

Шлиф-образец закрепляют с помощью пластилина и ручного пресси́ка на планке предметного столика так, чтобы поверхности шлифа и столика были параллельны. Шлиф перед испытанием не протравливается, так как травление искажает результаты. В качестве объекта измерения выбирают большие кристаллы (около 100 мкм), не содержащие значительных дефектов (пор, трещин, включений). Выбранный груз (от 2 до 200 г) помещают на утолщенную часть штока и производят накол кристалла медленным (10—15 с) перемещением рукоятки против часовой стрелки. При этом шток опускается на поверхность кристалла и алмазная пирамида под действием груза вдавливается в тело материала. По истечении выдержки (5 с) пирамида возвращается в исходное положение, а на поверхности кристалла образуется соответствующий отпечаток. Затем шлиф-образец посредством поворота предметного столика возвращают в поле зрения микроскопа и измеряют диагонали отпечатка (рис. 54). Микротвердость характеризуется числом твердости, представляющим собой отношение нагрузки к поверхности полученного отпечатка:

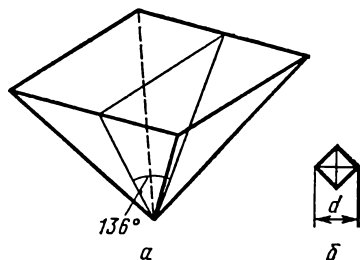


Рис. 54. Алмазная пирамида (а) и форма ее отпечатка (б)

$$H = 18\,188 \frac{P}{d^2} \text{ МПа,}$$

где H — число твердости, МПа; P — нагрузка на острие алмазной пирамиды; g ; d — длина диагонали отпечатка, мкм.

Пример. Кристалл гидроокиси кальция размером 120 мкм; нагрузка на пирамиду $P=100$ г, длина отпечатка $d=50$ мкм, твердость $H=727,9$ МПа.

Для повышения точности данных проводится до 20 параллельных определений на разных кристаллах.

§ 8. МЕТОДЫ СПЕЦИАЛЬНОГО МИКРОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В настоящее время, когда описаны уже все основные составляющие вяжущих материалов, дальнейшее применение петрографии в этой области развивается по двум направлениям: 1) использование накопленного материала для точной идентификации состава технических продуктов и организации непрерывного петрографического контроля и 2) разработка новых оригинальных методов микроскопического исследования в поляризованном свете, а также конструирование новых микроскопов и применение уже известных для решения некоторых принципиальных и важных в теоретическом и практическом отношении задач химии вяжущих материалов.

С помощью микроскопа изучают кинетику протекания физико-химических процессов при высоких (до 2000°C) и низких (до —185°C) температурах, для некоторых специальных целей применяют ультрамикроскоп, ультрафиолетовую, инфракрасную и ультразвуковую микроскопию. Применяется цветное микрофотографирование.

Специальные виды микроскопии в видимых лучах. В связи с тем что вязущие вещества состоят из кристаллов, мало отличающихся друг от друга по цвету и рельефу, границы между ними весьма слабо различимы. Для повышения контрастности изображения применяют специальные виды микроскопии: получение темнопольного изображения; стереоскопического изображения в бинокулярных микроскопах; цветное изображение в ультрафиолетовой области; фазовоконтрастную микроскопию, интерферометрию, телевизионную микроскопию.

Темнопольная микроскопия осуществляется в темном поле микроскопа при косом освещении — эти приемы позволяют увеличить контраст изображения вследствие образования видимой тени (свет от излучателя падает на плоскость объекта под таким углом, что его зеркальное отражение не попадает в объектив и поле зрения выглядит темным). В темном поле можно качественно отметить неровности (ступени, сколы и т. д.) на поверхности объекта высотой до 1—1,5 нм. В темном поле повышается и разрешающая способность микроскопа.

Телевизионная микроскопия осуществляется путем соединения оптической системы микроскопа с телевизионной трубкой. Свет, отраженный от объекта, попадает на фотокатод передающей телевизионной трубки. Возникающее на фотокатодe напряжение усиливается и подается в систему управления яркостью свечения экрана приемной трубки. При этом сканирование приемной и передающей трубок синхронизировано. В связи с наличием усилителей даже весьма слабые отражения света от кристаллов объекта могут быть преобразованы в более сильные сигналы, что позволяет повысить контрастность изображения. В телевизионном микроскопе облегчается количественный подсчет различных элементов микроструктуры изучаемого объекта.

Фазовоконтрастная микроскопия предназначена для исследования таких элементов микроструктуры, которые изменяют не интенсивность прошедшего или отраженного света, т. е. амплитуду его колебания (как обычно происходит), а лишь фазу его колебания. Изменение фазы колебания света разными участками объекта не может быть замечено глазом или заснято на фотопластинку. К числу таких объектов микроструктуры, называемых «фазовыми», относятся: при прохождении света через объект — ступеньки на поверхности, разнотолщинные участки, различие участков по коэффициенту светопреломления; при отражении света от объекта — ступеньки на поверхности и различие участков по коэффициенту отражения света. Оптическая система фазовоконтрастного устройства микроскопа позволяет преобразовать фазовые ко-

лебания света в амплитудные и создать соответствующее видимое рельефное изображение картины. В микроскопах с фазовоконтрастным устройством можно различать неровности микроструктуры размером 20—50 Å, а при применении специальных методов декорирования — и более мелкие.

Отечественной промышленностью выпускаются фазовоконтрастные устройства КФ-3 для металлографического микроскопа МИМ-8 и КФ-4 и КФ-5 — для микроскопов проходящего света. В универсальном микроскопе МИМ-9 имеется встроенное фазовоконтрастное устройство.

Интерференционный микроскоп применяют для исследования поверхностей стекла, трещин, линий скольжения, измерения толщины тонких пленок и т. п.

Принцип работы микроскопа основан на разделении светового луча на два (и более) с последующим схождением их в один после прохождения одной ветвью объекта. Разделение и восстановление интерферирующих световых пучков может производиться с помощью зеркальной системы оптическим или дифракционным методом.

Микроинтерферометр Линника типа МИИ-4, предназначенный для непрозрачных объектов, имеет следующий ход лучей (рис. 55). Параллельный пучок лучей от коллиматора разделяется пластинкой 3 на два пучка одинаковой интенсивности. Пучок сравнения попадает на зеркало 7 и отражается вновь на пластинку 3. Другой пучок попадает на объект и также отражается; отраженный пучок света несет информацию о состоянии отражающей поверхности. На пластинке 3 оба пучка соединяются снова в один пучок и интерферируют в фокальной плоскости линзы 4. Получаемую интерференционную картину наблюдают через окуляр. По профилю полос на интерференционной картине можно измерять глубину трещин, ступенек и т. д. Микроскоп МИИ-4 позволяет определять толщины от 0,03 до 1 мкм и фотографировать изображение.

Многолучевые интерференционные микроскопы основаны на том же принципе, но разделение одного пучка на несколько пучков усложняет их конструкцию и повышает разрешающую способность.

К металлографическим микроскопам выпускается интерференционное устройство МИО-1.

Метод интерференционного контраста в отличие от фазового контраста не дает ореолов на элементах структуры; позволяет вы-

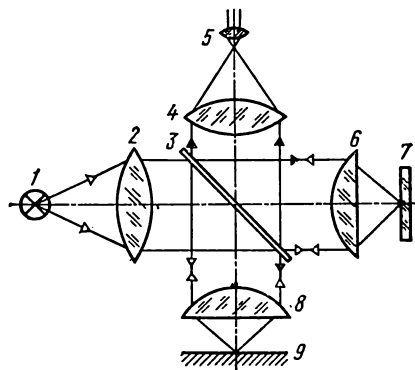


Рис. 55. Принципиальная схема микроинтерферометра типа МИИ-4:

1 — источник света; 2 — коллиматор; 3 — стеклянная пластинка; 4 — линза; 5 — окуляр; 6 и 8 — объективы; 7 — эталонное зеркало; 9 — объект

являть детали микроструктуры как с малыми, так с большими градиентами показателей светопреломления и толщины.

Инфракрасный микроскоп. С помощью инфракрасной микроскопии изучают объекты, которые практически непроницаемы для лучей видимой части спектра, но прозрачны для инфракрасных лучей. Прозрачными для инфракрасного света являются преимущественно проводниковые и полупроводниковые соединения (Si, Zn, Te, опаловые стекла, хромовая руда и т. д.).

На практике используют как инфракрасные микроскопы (МИК-4), так и инфракрасные насадки к обычным микроскопам (насадки: НИК-1 упрощенная и НИК-3 универсальная). Объекты освещают инфракрасным светом длиной волны до 1,2 мкм с помощью ксеноновой газоразрядной лампы или лампы накаливания. При указанных длинах волн можно применить обычную стеклянную оптику и фотоматериалы. В микроскопе МИН-4 визуально наблюдают и фотографируют объекты в проходящих поляризованных инфракрасных лучах. Инфракрасное изображение может быть преобразовано в видимое с помощью специального преобразователя. Увеличение микроскопа изменяется от 44 до 5260 \times .

Препараты для исследования готовят специально. Так, например, полированную пластинку кремния травят в HF для снятия оксидного слоя, а затем осаждают на ней тонкий слой меди из 5%-ного раствора CuSO₄; отжигают образец при 950°C в водороде (300—900°C). В процессе отжига медь концентрируется на дислокациях. При изучении пластинки кремния под инфракрасным микроскопом видны дислокации, декорированные медью.

Метод инфракрасной поляризационной микроскопии применяют для исследования распределения остаточных внутренних напряжений в кристаллах, связанных с дислокациями; для контроля напряжений в спаях кремния с металлами; для анализа типа дислокаций в кристаллах (в поляризованном инфракрасном свете вокруг дислокаций выявляются розетки напряжений).

Люминесцентный микроскоп. Он предназначен для изучения веществ, которые при воздействии на них внешней энергии (энергии возбуждения) испускают излучение и начинают светиться — флюоресцировать. Источниками возбуждения свечения могут быть нагрев, охлаждение, α -, рентгеновское излучение и т. п.

Излучение от источника (рис. 5б) проходит светофильтр 2 для выделения возбуждающего излучения, а собственная флюоресценция образца 5 наблюдается после светофильтра 4 в окуляр 6.

Отечественные люминесцентные микроскопы МЛ-3, МЛД-1, МЛ-2 имеют также осветители для люминесцентной микроскопии. Для количественных измерений в лучах флюоресценции имеется фотометрическая насадка МФЭЛ-1, а также микроспектрофлюолиметр МЛИ-1, позволяющие наблюдать интенсивность флюоресценции микроструктур объекта.

В микроскопах МЛ-2 и МЛ-3 флюоресценция возбуждается ультрафиолетовым излучением; они снабжены также фазовоконтрастными устройствами К-4 и КФ-5.

При помощи люминесцентного анализа можно определять химический состав вещества в отдельных очень малых его участках, выявлять мелкие включения, изучать процесс превращения вещества.

Ультрафиолетовая микроскопия. Ультрафиолетовая микроскопия основана на том, что большинство металлов и минералов иначе отражают лучи в ультрафиолетовой области спектра, чем в видимой области. Причем для ряда веществ эти различия оказываются столь значительными, что это позволяет ожидать существенного повышения их фазового разграничения при изучении в ультрафиолетовом микроскопе.

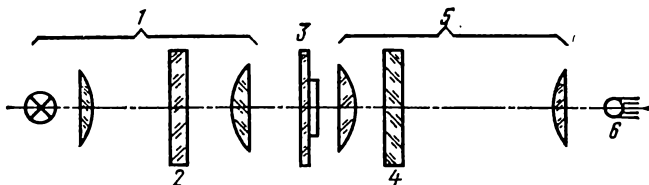


Рис. 56. Принципиальная схема люминесцентного микроскопа:

1 — осветительная система; 2 — светофильтр; 3 — объект; 4 — запирающий светофильтр; 5 — наблюдательная система; 6 — окуляр

Изображение препарата в ультрафиолетовых лучах, создаваемых ртутно-кварцевой лампой, выделяется из общего потока лучей светофильтром и проектируется объективом микроскопа и добавочным проекционным объективом на тонкий флюоресцирующий экран, на котором оно рассматривается в свете флюоресценции через второй микроскоп — окуляр, снабженный обычной стеклянной оптикой. В качестве первого объектива микроскопа применяются сменные ультрафиолетовые ахроматические объективы различных увеличений.

В зависимости от того, из какого вещества приготовлен флюоресцирующий экран, в поле зрения микроскопа можно наблюдать различную цветную картину. Отфильтровывая от общего ультрафиолетового излучения лампы только те лучи, которые отразились от данного минерала, и изготавливая экран двухслойным, можно в поле зрения оптического микроскопа видеть три различных цвета, например синий, зеленый (люминесцентные) и красный (вследствие использования прямого красного света источника).

Большие перспективы для повышения точности фазового анализа в ультрафиолетовых лучах имеют исследования травлений шлифов. В этом случае с выбранного места шлифа делается первый снимок в лучах видимой или ультрафиолетовой области спектра. Затем шлиф подвергается травлению, после чего делается второй снимок того же места в лучах того же спектрального состава. Затем шлиф травится другим травителем, действующим на другие его составляющие, и делается третий снимок. На цветной микро-

фотографии, получаемой при рассматривании трех таких серых снимков с помощью специального прибора (хромоскопа), останутся бесцветными (белыми, светлыми и черными) только те места шлифа, коэффициент отражения которых не изменился за время между отдельными снимками, т. е. те, на которые не подействовал примененный травитель. Остальные места шлифа окажутся цветными.

Метод ультрафиолетовой микроскопии позволяет решить целый ряд задач в области фазового анализа клинкеров и цементов. В частности, при использовании последовательного цветного травления можно установить распределение в отдельных кристаллах алита и белита примесей и более отчетливо выявить зональность их строения. Аналогичного рода задачи важны для цемента, гипса, извести и других материалов.

Для микроспектрофотометрических исследований в ультрафиолетовой области спектра применяются микроскопы МУФ-3, МУФ-5 и МУФ-6. Ультрафиолетовая микроскопия имеет примерно в два раза большую разрешающую способность (до 0,1 мкм), чем обычная микроскопия.

Ультразвуковой микроскоп. В ультразвуковом микроскопе в качестве излучения используются ультразвуковые волны. Это позволяет наблюдать мельчайшие предметы и неоднородности в любой упругой среде, проницаемой для ультразвуковых волн (прозрачной и непрозрачной для света). Разрешающая способность микроскопа определяется длиной волны ультразвука и равна 10—15 мкм. Принципиальная схема ультразвукового микроскопа приведена на рис. 57.

Узкий пучок ультразвуковых лучей, излучаемых пьезоэлектрической кварцевой пластинкой, «освещает» рассматриваемый предмет. Отраженные от предмета ультразвуковые лучи попадают в акустическую собирательную линзу, в фокусе которой установлен приемник, представляющий собой пьезоэлектрическую (например, кварцевую) пластинку. Приемная пластинка является основанием (дном) катодной трубки. Узкий пучок катодных лучей внутри катодной трубки падает на внутреннюю поверхность приемной пластинки и выбивает с ее поверхности вторичные электроны, собираемые на аноде. Под действием зарядов, образованных на внутренней поверхности приемной пластинки в результате облучения ее ультразвуком, вторичная электронная эмиссия с поверхности

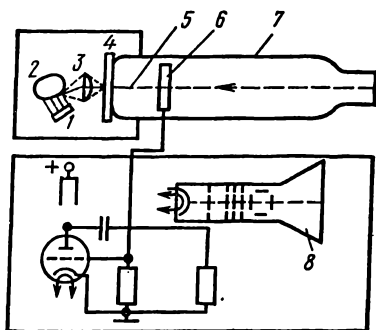


Рис. 57. Принципиальная схема получения видимого изображения в ультразвуковом микроскопе:

1 — кварцевая пластинка; 2 — образец; 3 — собирательная линза; 4 — приемник; 5 — пучок лучей; 6 — анод; 7 — катодная трубка; 8 — модулирующее устройство катодной трубки

пластинки будет претерпевать некоторое возмущение. Изменения вторичной эмиссии, сказывающиеся на величине тока анода, могут быть усилены с помощью специального усилителя и переданы на модулирующее устройство катодной трубки (передающей). Тогда интенсивность катодного луча в трубке будет меняться в соответствии с изменением вторичной эмиссии приемника. Если осуществить синхронное движение по строкам и кадрам катодных лучей, то на экране катодной трубки будет получаться видимое изображение распределения электрических зарядов на приемной пластинке.

Пьезоэлектрические заряды выступают на поверхности кварцевой пластинки в тех же точках, в которых имеется деформация пластинки. Поэтому картина распределения пьезоэлектрических зарядов на поверхности кварцевой пластинки в точности соответствует ультразвуковому полю в фокальной плоскости линзы, действующему на кварцевую пластинку. Так как конфигурация ультразвукового поля за фокальной плоскостью соответствует изображению рассматриваемого предмета, то на экране трубки можно видеть непосредственно изображение предмета.

Ультразвуковое поле чрезвычайно чувствительно к мельчайшим неоднородностям в среде. Например, граница двух жидких сред, отличающихся на незначительную величину по волновым сопротивлениям, дает уже заметное отклонение ультразвуковых волн и становится видимой на экране микроскопа. Если в небольшой области жидкую среду нагреть на несколько градусов выше окружающей среды, то потоки, распространяющиеся от мест с большей температурой, будут также хорошо видны на экране. Очень хорошо видны на экране микроскопа пузырьки воздуха, каверны, поры, инородные включения в массу основного вещества. Все эти факторы типичны для цементного камня и бетона, в силу чего метод ультразвуковой микроскопии должен найти широкое применение в исследовании вяжущих материалов.

Ультрамикроскоп. Ультрамикроскоп используется для наблюдения весьма малых частиц порядка 0,002 мкм. Особенность его — в наличии длиннофокусного объектива и в применении бокового освещения образца. Исследуемый образец в виде раствора или суспензии заливают в кювету, помещают на предметный столик микроскопа и освещают сбоку сильным источником света. Если в испытуемом растворе отсутствуют частички, то свет от источника света проходит горизонтально, минуя объектив микроскопа. Если же в растворе имеются какие-либо частички, то рассеянный частичками свет, попадая в объектив, образует в поле зрения микроскопа светлые пятнышки на темном фоне, позволяющие наблюдать положение и перемещение частиц, но не воспроизводящие их формы.

С помощью ультрамикроскопа можно исследовать процесс гидратации вяжущих материалов при большом водоцементном отношении (в суспензиях), процессы диффузии растворяющихся компонентов в водной среде, кристаллизацию насыщенных и пересыщенных растворов.

Стереоскопический микроскоп. Стереоскопический микроскоп характеризуется наличием двух объективов и двух окуляров, что позволяет достигать четкой нормальной видимости при увеличении порядка от 10 до 110 раз. Можно изучать препараты любых размеров в проходящем и отраженном свете.

При использовании аппаратов «ФЭД» и «Зоркий» на бинокулярном микроскопе можно фотографировать. Фотоаппарат с объективом, установленным на «бесконечность», с помощью специальной эбонитовой втулки монтируется на одном из окуляров микроскопа. С помощью другого окуляра осуществляется наводка на резкость, после чего производится съемка.

Микрокиноустановка МКУ-1. Для микрокиносъемки необходим ряд специальных условий: яркая освещенность объекта, возможность постоянного регулирования резкости и т. п. Микрокиноустановка МКУ-1 состоит из микроскопа МБИ-5, киносъемочной камеры КСМ-2, механизма времени, пульта управления и осветительного устройства. Пределы увеличения микроскопа: 5—3600 раз при визуальном наблюдении и от 500 до 100 000 раз и более при проектировании изображения на экран. Механизм времени позволяет вести непрерывную съемку со скоростью от 75 кадров в 1 с до одного кадра через 3 с. При покадровой съемке интервал времени между двумя отдельными съемками может регулироваться в пределах от 2,5 с до 3 ч 20 мин. Установка снабжена часами, циферблат которых фотографируется на каждом кадре.

Первые исследования процессов гидратации различных модификаций гипса и C_3A , проведенные О. М. Астреевой, В. И. Гусевой и Н. С. Поповым, позволили проследить за характером роста кристаллов в твердеющих системах в зависимости от влияния различных факторов: водоцементного отношения, времени гидратации, наличия поверхностно-активных добавок и т. д.

Высокотемпературные микроскопы позволяют проводить исследования в проходящем и отраженном свете при температурах от 30 до 3000°C. Нагревательная часть микроскопа состоит из печей камер с нихромовой (до 1000°C) и платинородиевой (до 1600°C) нагревательными спиралями, более высокие температуры достигаются в вакуумных печах с графитовыми, вольфрамовыми и молибденовыми нагревателями. В микроскопах используются длиннофокусные объективы или осуществляется специальная тепловая защита (промежуточная линза) короткофокусных объективов. Исследования можно проводить в любой газовой атмосфере.

Быстрорегулируемая нагревательная камера *Vacuum Therm 2* (Австрия) применяется в соединении с универсальным фотомикроскопом *Diapad* для исследования материалов при высоких температурах (до 1800°C) в образцах любой формы и в любой атмосфере. Возникающие при этом явления могут непрерывно фотографироваться или сниматься на киноплёнку.

Микроскоп *Thermorag* (Австрия) с нагревательным и холодильным микроскопом Кофлера предназначен для определения температуры плавления, идентификации фаз, термоанализа органических веществ в интервале температур от -50 до +350°C при минимальном количестве вещества до 1 мг. Нагревательный столик позволяет при минимальном количестве вещества определять

(при $T \approx 250^\circ\text{C}$) в течение нескольких секунд температуры плавления и размягчения материалов (смола, глазури и т. п.).

Микроскопные нагревательные столики (ФРГ) для изучения температурных превращений органических и неорганических объектов входят в комплект микроскопов Диалюкс, Ортолюкс, Ортоплан. Нагревательные столики имеют следующие интервалы температур измерения: от -20 до 180°C ; от -25 до 350°C , от 20 до 1350°C (модель 1350), от 20 до 1750°C (модель 1750). Измерения можно проводить в проходящем и отраженном свете.

Исследования при высоких температурах проводят на обычном поляризационном микроскопе, оборудованном высокотемпературной камерой, нагревателем образца в которой служит платиновая проволока, согнутая в форме кольца. Образец плавится прямо в петле проволоки.

Разработана серия специальных высокотемпературных микроскопов для исследования микроструктуры металлов и сплавов под нагрузкой. Микроскопы конструкции института машиноведения АН СССР — ИМАШ-5С-65, ИМАШ-9-66, ВМД-1, ВМС-1 и другие предназначены для прямого наблюдения, фотографирования и киносъемки микроструктуры образцов, нагретых до 1500 — 2000°C в вакууме или защитной газовой среде. Увеличение микроскопов от 90 до $650\times$ при визуальном наблюдении. Микроскопы снабжены устройством для создания деформаций сжатия и растяжения образцов.

Известны и иностранные микроскопы такого же назначения: НМ-4 (Япония), оЕС-NSP (США) и др.

Низкотемпературный микроскоп — микроскоп, имеющий устройство для глубокого охлаждения образца. Из серийных приборов охлаждаемые камеры установлены на микроскопах НМ-4 (Япония), Термопан (Австрия) и некоторых других. Созданы конструкции охлаждаемых камер (до -196°C), приспособленные к обычным металлографическим и поляризационным микроскопам. Институтом машиноведения АН СССР разработаны конструкции низкотемпературных микроскопов для исследования изменения структуры материалов в процессе их одноосного статического нагружения и удара.

Конструкция охлаждаемых камер и способ охлаждения образца в них изменяются в зависимости от целей исследования, чем и объясняется их разнообразие. Для достижения определенных низких температур в качестве охлаждающих сред обычно применяют сжиженные газы: до $-81,5^\circ\text{C}$ фреон 13; до $-151,8$ криптон; до $-185,7$ аргон; до $-192,2$ воздух; до $-195,5^\circ\text{C}$ азот. Наиболее удобным и безопасным является применение жидкого азота.

Автоматические анализаторы. Известны конструкции оптических микроскопов, укомплектованные вычислительными машинами для количественной характеристики элементов структуры исследуемого объекта.

Вычислительная машина для анализа изображений (Quantimet 720, Австрия). Электронные вычислительные устройства для анализа изображений дают возможность автоматически непосредственно под световым микроскопом производить исследование избранных частиц. Каждая частица воспринимается в отдельности, учитывается, измеряется и классифицируется.

В качестве светового микроскопа применяется исследовательский микроскоп — вариант прибора Zetopan, дающий возможность проводить исследование в проходящем или отраженном свете в светлом и темном поле, при фазовом контрасте, поляризации света и флюоресценции. С помощью прибора можно идентифицировать частицы, определить их количество, площадь и длину, про-

известны их классификацию по длине, площади и форме, можно различать серые тона в изображении. Время анализа изображения менее 0,1 с.

Автоматический структурный анализатор (Eriquant, ГДР). Прибор позволяет проводить количественную регистрацию составных частей структуры — размер, количество, форму и расположение кристаллов в образцах металлов, сплавов, порошковых и пылевидных препаратах, керамике, строительных материалах, полимерах, минеральных пробах на основе стереометрических закономерностей. Анализатор позволяет измерять стереометрические величины — фазовую долю, количество зерен и распределение частиц по размерам. Микроскоп оборудован сканирующим столиком.

Электронный анализатор изображения (Zeitz — Т. А. С.) — система текстурного анализа для исследования макро- и микроскопических изображений с помощью телевизионной техники. Прибор осуществляет автоматический подсчет фаз.

Электронно-микроскопический метод анализа

Современные электронные микроскопы имеют полезное увеличение до 300 000 раз, что позволяет видеть частицы размером $(3—5) \cdot 10^{-10}$ м ($3—5$ Å). Такое глубокое проникновение в мир малых частиц стало возможным в результате использования в микроскопии электронных лучей, волны которых во много раз короче волн видимого света.

Электронные микроскопы бывают просвечивающие, отражательные, эмиссионные, зеркальные, растровые, теневые, автоэлектронные, эмиссионные. Они отличаются друг от друга источниками свободных электронов, характером взаимодействия электронного пучка с веществом, методами регистрации дифрагированных электронов.

Электронные микроскопы по разрешающей способности делятся на три класса: 1-й класс — разрешение 0,5—1,5 нм [микроскопы УЭМБ-100, УЭМБ-100Т, УМБ-100, ЭМ-7, ЖЕМ-5У и НИ-10 (Япония), BS-413 (Чехословакия) и др.]; 2-й класс — разрешение 2—3 нм (микроскопы ЭМ-5, ЖЕМ-Т4, ТЕСЛА-ВС-242) и 3-й класс — разрешение 5—15 нм [микроскопы УЭМ-100, ЭМ-3, НМ-3 (Япония)].

Оптическая схема электронного микроскопа близка к схеме обычного светового. Катод, представляющий собой вольфрамовую проволоку, при накаливании испускает электроны. В результате разности потенциалов между катодом и анодом, равной нескольким десяткам киловольт, электроны со значительной скоростью движутся к аноду и проходят через отверстие в магнитную линзу. Линза фокусирует пучок электронов в плоскости объекта. Электроны, прошедшие сквозь объект, попадают во вторую магнитную линзу, которая создает в плоскости увеличенное изображение объекта. Чтобы сделать это электронное изображение видимым, в данной плоскости устанавливают флуоресцирующий экран. Получаемое видимое изображение объекта называют промежуточным. Часть электронов, несущих определенную часть общего изображения, проходит через отверстие в центре экрана и при помощи третьей магнитной линзы фокусируется в увеличенном виде в плоскости. В плоскости конечного изображения также имеется флуоресцирующий экран, превращающий электронное изображение в световое. Под флуоресцирующим экраном помещается кассета с обычной фотографической пластинкой, которую можно заэкспонировать.

Вся система микроскопа находится в колонке под вакуумом, равным $1,33 \cdot 10^{-2}$ — $6,66 \cdot 10^{-3}$ Па. Общее увеличение микроскопа равно произведению увеличений, даваемых линзами.

Препарат, подлежащий исследованию под микроскопом просвечивающего типа, должен быть прозрачным для электронов. Поглощение электронов недопустимо, так как может вызвать перегрев и разрушение препарата. Электроны, проходя сквозь препарат, соударяются с атомами вещества и вследствие этого рассеиваются. Угол, на который отклоняются при этом электроны, изменяется в зависимости от плотности и толщины препарата. Тонкие участки препарата меньше рассеивают электроны, поэтому проходящий через них плотный пучок частиц вызывает интенсивное свечение этих мест объекта на экране. Наоборот, толстые и плотные участки препарата рассеивают значительную часть проходящих через них электронов на большие углы, в результате этого они отсекаются апертурной диафрагмой объективной линзы и не попадают на экран. Такие участки препарата на экране имеют серую и темную окраски.

§ 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Различают прямые и косвенные методы исследования. К прямым методам относятся светлопольный и темнопольный способы работы на просвет, а к косвенным — исследование способом реплик.

Прямые методы применимы при исследовании объектов, которые можно получить в виде мелких частиц или тонких слоев порядка 10^{-5} мм (субмикрористаллы, коллоиды, глины, дымы и др.).

При работе по светлопольному методу часть электронов беспрепятственно проходит через апертурную диафрагму объективной линзы и в виде прямого неотклоненного луча падает на флюоресцентный экран. Электроны же, попавшие при прохождении объекта на плотные кристаллические участки и рассеянные последними, до флюоресцирующего экрана не доходят и в создании конечного изображения не участвуют. Лучи, беспрепятственно дошедшие до экрана, обуславливают возникновение на нем светлого фона, окаймляющего темные места — участки, отвечающие по форме плотным частичкам объекта. При светлопольном методе достигается максимальное увеличение для данного микроскопа.

При работе по темнопольному методу через апертурную диафрагму проходят лишь электроны, рассеянные образцом, при этом на экране наблюдается темное поле, окаймляющее светлые участки, отвечающие по форме плотным («рассеивающим») частицам объекта. Особенность темнопольного метода — повышенная контрастность изображения. Пользуясь темнопольным методом, можно более отчетливо определить принадлежность рассматриваемого материала к кристаллическому или аморфному классу веществ, что весьма важно при распознавании гидратированных новообразований и компонентов смеси. Он позволяет установить связь между электронно-микроскопическим изображением данного участка объекта и его электронограммой.

При параллельном применении темнопольного и светлопольного электронно-микроскопического и электронно-графического методов исследования было доказано, что интенсивные и резкие изображения деталей структуры на темнопольной картине создаются электронами от определенных кристаллографических плоскостей. Перемещая диафрагму контраста в горизонтальной плоскости, можно выделить из всего поля электронограммы отражение лишь от определенных кристаллографических плоскостей и приписать полученному темнопольному изображению соответствующие кристаллографические индексы. Разрешающая способность темнопольного метода составляет около 50 Å.

Косвенные методы широко распространены в электронной микроскопии; при этом исследуется не сам объект, а копия (слепок) с его рельефа — отпечаток, реплика.

Интерпретация изображения, являющаяся одним из наиболее сложных вопросов в электронно-микроскопическом исследовании, еще более затрудняется при использовании косвенных способов. Затруднение частично устраняется, если при помощи специальной методики производить развертку реплики, позволяющую контролировать изучаемый микроучасток. Подлежащий исследованию шлиф просматривается в обычном световом микроскопе, и нужное место очерчивают алмазным отметчиком. С размеченного шлифа приготавливают реплику обычными методами.

Специальные методы исследования под электронным микроскопом существенно расширили возможности этого прибора.

Панорамная съемка требует выполнения большого числа снимков (иногда более 100) с одного препарата при постоянных условиях. Наблюдаемые в электронный микроскоп детали структуры часто не укладываются в поле зрения, поэтому, рассматривая снимки, сделанные с отдельных разрозненных участков препарата, бывает трудно правильно расшифровать наблюдаемую картину. Если же заснять значительную площадь препарата, сделав серию перекрывающихся снимков, и затем смонтировать эти снимки в одну панораму, то картина становится яснее.

Стереомикроскопический метод позволяет определить структуру поверхности исследуемого материала, высоту и ориентацию отдельных аморфных и кристаллических фаз, характер расположения кристаллов и т. п. Электронно-микроскопическая фотография стереоскопической структуры объекта получается фотографированием его под различными углами и последующего совмещения двух снимков в стереоскопе. Для фотографирования определенных участков объекта под различными углами применяют специальные стереопатроны, которые позволяют наклонять препарат по отношению к оси микроскопа. При рассмотрении двух стереомикрофотографий в стереокомпараторе можно получить не только качественную пространственную структуру объекта, но и определить размеры отдельных элементов сложного рельефа.

Существуют также устройства для получения стереоскопической структуры объекта непосредственно на экране микроскопа.

Так, при освещении неподвижного объекта электронным пучком, отклоняющимся в двух направлениях, возникающие изображения направляются на отдельные места экрана и при длительном послесвечении последнего позволяют получить стереоэффект.

Метод электронно-микроскопической стереоскопии развит в работах Шпыновой Л. Г. по изучению структуры цементного камня.

Фазово-контрастная микроскопия используется для повышения контрастности изображения. В световой микроскопии высокая контрастность объекта обуславливается окрашиванием отдельных его составных компонентов (поляризационная окраска и окраска, возникающая в результате травления препарата) и оптическим эффектом на границе раздела фаз. В электронном микроскопе повысить контрастность изображения этими способами возможно. Контрастность изображения в электронном микроскопе определяется степенью различия в рассеянии электронов отдельными составными частями (кристаллами и т. п.) препарата. Часто недостаточная контрастность отдельных фаз объекта не позволяет в полной мере использовать разрешающую способность электронного микроскопа.

Для повышения контрастности изображения в электронном микроскопе пользуются оттенением объекта, сущность которого состоит в том, что на исследуемый прозрачный препарат или его отпечаток в вакууме под острым углом напыляется тонкий слой металла с большим атомным номером (например, хром, золото, уран и т. д.). Напыленный слой металла распределяется на поверхности препарата неравномерно: возвышенные места поверхности покрываются больше, чем трещины. В результате на фотографии получается более отчетливая черно-белая картина объекта.

Контрастность изображения повышается при работе без пленки-подложки, т. е. при нанесении материала непосредственно на сетку. Усиливается контрастность отдельных фаз и при искусственном их «окрашивании» путем введения в объект частичек некоторых металлов, дающих иное рассеяние электронов, чем сама фаза.

Метод муара — косвенный метод структурного анализа. Пользуясь им, можно исследовать структуру кристаллических тел и, в частности, характер распределения различного рода дислокаций в кристаллических решетках. Основан он на явлении интерференции электронных лучей, дифрагированных от двух наложенных друг на друга кристаллических решеток с близкими кристаллографическими параметрами. Интерферирующие лучи образуют сложную картину (муаровые узоры), которую, однако, можно расшифровать, зная показатели одной из кристаллических решеток.

Метод ионного травления состоит в том, что тщательно отполированная поверхность исследуемого образца подвергается бомбардировке в вакууме теми или иными положительными ионами: инертного газа, кислорода, ртути и др. Ионный распылитель

представляет собой стеклянный цилиндр, в котором помещены два электрода: исследуемый образец (катод) и анод из соответствующего материала. После создания требуемого вакуума к электродам прикладывается разность потенциалов, газ в камере ионизируется и положительные ионы от анода устремляются к катоду. Ударяясь о поверхность катода, они вызывают распыление исследуемого вещества. С помощью ионной бомбардировки могут выполняться следующие задачи: 1) очистка поверхности шлифа от загрязнений, возникающих при шлифовке и полировке, а также удаление оксидной пленки (особенно важно при электронографировании); 2) ионное травление поверхности с выявлением границ кристаллов и внутренней структуры последних. Степень распыления материала зависит от энергии связи атомов в решетке, от типа последней и т. п. В общем случае, чем меньше энергия химической связи в решетке, тем интенсивнее происходит распыление. Поэтому в первую очередь выявляются границы раздела между кристаллами (зернами), дефекты кристаллов, и лишь после этого появляются фигуры травления, характеризующие внутреннее строение кристаллической решетки; 3) использование ионной бомбардировки для изменения структуры поверхностного слоя вещества (инициирование рекристаллизации, окисления, восстановления и т. п.).

Ионное травление применимо к любым минералогическим объектам.

Метод декорирования заключается в том, что на поверхность (обычно свежий излом) конгломерата или монокристалла способом вакуумного распыления наносится небольшое количество вещества, не образующего с исследуемым материалом химического соединения. В результате напыленное вещество, количество которого обычно меньше, чем нужно для образования сплошной мономолекулярной пленки, концентрируется только на активных участках поверхности объекта (дефектах, узлах и т. п.), образуя зародыши кристаллов и делая эти участки видимыми («декорируя» их). Наиболее широкое распространение получило декорирование минералогических объектов золотом. Последовательность операций при декорировании, например, конгломерата каолинита следующая: конгломерат разламывают в руках для обнажения свежей поверхности, один из кусочков материала помещают в вакуумную установку и нагревают до 300—450°C в течение 15—30 мин для очистки поверхности от примесей и приставших частиц; через несколько минут после прекращения нагрева без нарушения вакуума производят распыление золота, а затем на поверхность наносят угольную пленку (реплику), которую отделяют растворением образца в плавиковой кислоте.

Зерно клинкера расклевывают, желательнее в высоком вакууме. Затем образец нагревают в вакуумной установке до температуры 300—500°C и на его поверхность напыляют слой золота или другого драгоценного металла толщиной пленки 0,5—1 нм. После этого обычным путем напыляется опорная угольная реплика, которая отделяется от объекта вместе с декорирующими кристалли-

ками золота. После соответствующей очистки реплика готова для просмотра в электронном микроскопе.

Методика позволяет выявить точечные дефекты, точки выхода дислокаций, одномерные нерегулярности, например ступени скола, кристаллические поверхности, которые могут обладать различными характеристиками особенностями расположения ионов, что определяет количество, а при определенных условиях и форму выделяющихся кристалликов золота.

§ 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕПАРАТОВ

Особенности работы электронного микроскопа ставят ряд требований, которым должны удовлетворять исследуемые препараты — объекты. Препараты должны быть прозрачными для электронов, не должны ионизироваться под воздействием электронного луча и не должны разрушаться в вакууме и под действием электронов.

Приготовление прозрачных препаратов. Способы препарирования объектов определяются типом исследуемого вещества, а также целью и задачами опыта. Толщина прозрачного препарата должна быть около 0,01 мкм для плотных объектов при ускоряющем напряжении 50—100 кВ.

Сетки и диафрагмы. Препарат исследуемого материала вносят в микроскоп на сетке или диафрагме, которые помещают в патрончик объектодержателя. Обычно применяют плетеную медную сетку с 10 000 отв/см², из которой специальным пробойником вырезают кружки необходимого диаметра. Реже применяют диафрагму, представляющую собой круглую металлическую пластинку диаметром 2 или 3 мм, в центре которой имеется отверстие диаметром 0,1—0,2 мм.

Пленки-подложки. При прямом методе исследования объект помещают на пленку-подложку, роль которой аналогична предметному стеклу в световой микроскопии. Пленки должны быть достаточно прочными и не иметь заметной собственной структуры при применении увеличений. Приготавливаются они как из органических, так и неорганических веществ: коллодия, формвара, цапонлака, кварца, оксида алюминия, угля, металлов и т. п.

Органические пленки более просты в изготовлении, чем неорганические. Их готовят путем нанесения вещества на поверхность дистиллированной воды, налитой в сосуд диаметром около 170 мм. Чаще всего применяют 1,5%-ный раствор коллодия или нитроклетчатки в амилацетате. Вследствие небольшого поверхностного натяжения капля быстро растягивается по поверхности воды. Через несколько минут после испарения амилацетата пленка высыхает. Толщина пленки зависит от размера капли и не должна превышать $2 \cdot 10^{-8}$ — $3 \cdot 10^{-7}$ м. Для 1,5%-ного раствора лака такая пленка получается при объеме капли, равном примерно 0,05 см³. Пленку подхватывают на вырубленные металлические сетки, осто-

рожно срезая иглой по краям излишки пленки. Сетку с пленкой подсушивают в течение 1 ч под стеклянным колпаком на фильтровальной бумаге.

Неорганические пленки готовят методом испарения — конденсации или напыления в вакууме.

Угольные пленки получают методом испарения угля в вакууме. Для этого два спектрально чистых угольных стержня диаметром 8—9 мм приводят в соприкосновение и пропускают через них ток силой 20—50 А. На расстоянии 9—10 см от точки соприкосновения стержней под углом 90° устанавливают пластинку из каменной соли (слюды или стекла). Через 20 с напыления пластинку с напыленной пленкой берут пинцетом за боковые стороны и осторожно опускают в дистиллированную воду под углом 30° к поверхности. По мере опускания пленка постепенно отделяется, всплывает на поверхность воды и вылавливается на сетку. Толщина угольной пленки должна составлять 5—20 нм.

Кварцевые пленки готовят также напылением в вакууме на рентгеновскую пленку. Испарение кварца производят на вольфрамовой спирали при температуре около 1700°C. Толщина кварцевой пленки должна составлять 10—20 нм. Отделение кварцевой пленки-подложки от рентгеновской также осуществляют методом растворения последней в ацетоне.

Аналогичным образом, но при несколько иных электрических параметрах готовят пленки из титана и некоторых других металлов.

Дырчатые пленки-подложки получают из органического материала и металлов. Органические пленки готовят на предметном стекле, помещенном сначала в сосуд с 2%-ным раствором формвара в этилендихлориде, а затем перенесенном в другой сосуд, в который вдувается влажный воздух. Пузырьки воздуха проникают в размягченную формварную пленку и сильно утончают ее в этих местах. При снятии пленки со стекла (путем погружения стекла в воду) она прорывается в местах, где были сорбированы пузырьки воздуха, с образованием различных по размеру дыр. Протравливая стекло (делая его поверхность шершавой), можно получить пленки с круглыми отверстиями величиной до 0,5—1,0 мкм. При необходимости такие сетки можно укреплять напылением на них в вакууме слоя металла или угля. Металлические дырчатые пленки (сетки) готовят на основе дырчатых органических пленок путем напыления на последние металла с последующим отделением сетки растворением пластиковых подложек.

Ценность дырчатых пленок заключается в том, что участки препарата, расположенные над дырками, дают изображения более высокого разрешения, чем участки над материалом пленки.

Нанесение объекта на пленку-подложку делается несколькими способами.

1. Частицы напыляются на пленку-подложку сжатым азотом или диоксидом углерода при помощи специального распылителя или в виде аэрозолей. В последнем случае небольшое количество

порошка (сотые доли грамма) вдувается под стеклянный колокол. Для улавливания фракций различной дисперсности сеточки с пленкой-подложкой помещают под вакуумный колпак через различные промежутки времени. Напыление можно производить и в электрическом поле раздвижного плоского конденсатора, к горизонтально расположенным пластинам которого подводят напряжение от выпрямителя. На нижнюю пластину конденсатора ставят бюкс высотой 0,03—0,05 м с небольшим количеством порошка (0,1—1,0 г). Для равномерного напыления бюкс накрывают сеткой, применяемой для приготовления препаратов. На сетку накладывают пленки. При включении индуктора заряженные частички порошка летят вверх и осаждаются на пленках тонким слоем.

2. Порошок смешивают с какой-либо жидкостью и готовят раствор, суспензию или взвесь. Каплю такой суспензии с помощью пипетки наносят на подложку, высушивают под стеклянным колпаком, и препарат исследуют под микроскопом. В этом случае исключается агрегация частиц порошка, что может быть при изготовлении препарата методом напыления.

3. Исследуемый порошкообразный препарат включают в пленку-подложку. Для этого порошок тщательно перемешивают в определенном соотношении с 1—2%-ным раствором коллодия в амил-ацетате; капля полученной суспензии помещается на поверхность дистиллированной воды, растекается, и после высыхания образующаяся пленка помещается на сеточке. После подсушки под стеклянным колпаком препарат исследуют.

4. Препарат готовят без пленки-подложки, что способствует повышению контрастности изображения. При этом методе частички материала наносят непосредственно на сетку методом напыления или в виде суспензии. Без подложки удаётся препарировать волокнистые частицы и дымы, первые из которых, переплетаясь, перекрывают ячейки сетки, а вторые удерживаются из-за высокой дисперсности на поверхности проволоки сеток.

Препарат из вязущих материалов. Подлежащий исследованию вязущий материал измельчают в ступке до полного прохождения через сито с $10\,000\text{ ств/см}^2$ и далее в зависимости от цели исследования тем или иным из изложенных способов приготавливают из него прозрачный препарат. Реплики делают со свежих сколов образцов.

При исследовании препаратов, склонных к агрегации и структурообразованию (гидратированные вязущие материалы, глины, высокодисперсные материалы и т. д.), необходимо предусмотреть искусственное разрушение агрегатов. Для дезагрегирования материалов применяют следующие методы: сильное разведение их жидкостью (до $T : Ж = 1 : 1000$); обработка суспензии ультразвуком с последующим отстаиванием; введение в суспензии веществ, вызывающих их химическую пептизацию, смешивание (растирание) порошка с лаком, «растягивание» капли полученной суспензии на поверхности воды.

В качестве жидкой фазы при приготовлении препаратов из гидратированных цементов, глин, песков и т. п. используют воду. Вещества, реагирующие с водой: негидратированный цемент, известь, гипс и т. п. — рекомендуют готовить с применением этилового спирта, бензола, толуола и других органических растворителей.

Приготовление реплик с поверхностей массивных объектов. Реплику готовят из материала, который не имеет при данном увеличении собственной структуры, прозрачен для электронов и не разрушается под их воздействием в вакууме. Слепки должны быть тонкими и точными. Существует много методов и материалов для приготовления реплик, в исследованиях же строительных материалов наиболее широкое распространение получили следующие.

Одноступенчатые реплики. При исследовании вяжущих веществ отпечатки рельефа поверхности получают преимущественно с помощью лака, кварца и угля.

Лаковые реплики. На тщательно подготовленную поверхность образца наносят при помощи стеклянной палочки каплю лака, которая при покачивании образца растекается, образуя пленку. Избыток лака отбирают фильтровальной бумагой. Целесообразная толщина пленки $(5-7) \cdot 10^{-8}$ м (500—700 Å). Пленку высушивают на воздухе в вертикальном положении, после чего ее отделяют от поверхности образца. Для этого на пленку наносят по каплям подогретый на водяной бане 10—20%-ный раствор желатины в воде, который постепенно (через 10—12 ч) затвердевает, образуя жесткую корочку. После этого корочку желатины с прочно сцепившейся с ней лаковой пленкой отделяют от поверхности образца растворением в горячей дистиллированной воде. При этом реплику помещают в воду желатиновым слоем вниз. Длительность полного отмывания пленки не менее 30—40 мин, затем лаковую пленку осторожно вылавливают сеточкой и переносят во второй сосуд с подогретой водой, где она промывается. Промытую пленку-реплику вылавливают сеточкой и высушивают под стеклянным колпаком на фильтровальной бумаге.

Хорошие реплики получают и при применении вместо лака 1%-ного раствора коллодия в амилацетате или 0,5—1%-ного раствора формвара в диоксане.

Угольные реплики аморфны, химически малоактивны, прочны, что очень ценно. При их изготовлении объекты с тщательно подготовленной поверхностью укрепляют с помощью пластилина на предметном стекле так, чтобы препариремая поверхность была параллельна плоскости стекла. Предметное стекло помещают в установку для напыления и размещают его так, чтобы препариремая поверхность образцов находилась под углом 10—45° по отношению к напылительному устройству и на расстоянии от центра последнего около 10 см. Оптимальный угол напыления изменяется в зависимости от размера частиц и характера рельефа исследуемой поверхности. В качестве напылителя используют два спектрально чистых угольных стержня диаметром 8—9 мм, которые приводят в соприкосновение двумя острыми концами лишь после достижения

требуемого вакуума под колоколом. При токе силой порядка 30 А длительность напыления составляет около 20 с. Толщина угольной пленки-реплики должна составлять 10—30 нм. Отслоение угольной пленки от поверхности образца производят с помощью желатины в той же последовательности, что и при изготовлении лаковой реплики. Возможно и растворение образца в соответствующем растворителе.

На свежий скол образца напыляется угольная или платиноугольная пленка. После напыления образец помещают на поверхность слабого раствора HCl и выдерживают до тех пор, пока он не станет прозрачным. Для растворения оставшегося слоя образец помещают на поверхность слабого раствора HF. Если сверху пленка не мокрая, то ее вылавливают на сетку и промывают в воде. Затем сушат над нагретой поверхностью так, чтобы реплика не растрескалась. Если же сверху пленка мокрая, то, чтобы избавиться от этих продуктов растворения, необходимо предварительно высушенную (чтобы ее не разорвало) реплику поместить в петролейный эфир, а затем ацетон. После того как реплика высохнет, она готова для электронно-микроскопического исследования.

Кварцевые реплики приготавливают из-за их высокой контрастности, хотя способ их получения не легкий. Тонкомолотый кварц смешивают с 10%-ным раствором коллодия в амилацетате (для повышения клейкости массы) и помещают в держатель нагревателя-испарителя установки для напыления. Препарируемую поверхность образца устанавливают горизонтально над испарителем. Кварц нагревают до 1700°C двухступенчато, что обеспечивает более равномерное его испарение. Оптимальная толщина кварцевой реплики 20—30 нм. Отслаивают ее от поверхности образца также с помощью желатины.

Двухступенчатые отпечатки более точно и с бóльшим контрастом воспроизводят глубокий рельеф поверхности, чем одноступенчатые. Их снимают обычно с объектов, имеющих грубую пористую поверхность, с которых первичную реплику снимают с повреждениями. Существует целый ряд комбинаций органических и неорганических веществ; используемых для приготовления отпечатков: полистирол — кварц, метилметакрилат — кварц, коллодий — кварц, серебро — кварц и др.

Вначале на поверхности образца формируют сравнительно толстую первичную пленку. Отмытую от эмульсии рентгеновскую пленку (методика НИИНСМа) выдерживают в течение 5—10 с в химически чистом ацетоне, после чего прикладывают к препарированной поверхности образца. Затем на пленку помещают 2—3 слоя сухой рентгеновской пленки, также отмытой от эмульсии, и слой пористой резины. На полученное многослойное покрытие устанавливают груз 0,2—0,5 кг (чем мельче рельеф, тем больше груз) и выдерживают до полного высыхания первичного слоя, после чего покрытие снимают и первичный слой механически отделяют от поверхности образца. На полученную органическую реплику по описанной методике напыляют кварцевую или угольную пленку тол-

щиной до 12—15 нм. Отделяют кварцевую пленку от рентгеновской пленки-реплики растворением последней в ацетоне. Для того чтобы тонкая кварцевая пленка при этом не разрушилась, ее с поверхности укрепляют парафиновой пленкой, которая затем легко растворяется в толуоле. В итоге получают вторичную кварцевую пленку-реплику с первичной органической реплики.

Пластмассы, используемые для получения реплик тиснения, должны сохранять при комнатной температуре приданную им форму. Необходимая пластичность материала обеспечивается нагревом (термопластичная тисненная реплика) или смачиванием его поверхности соответствующим растворителем.

На исследуемую поверхность образца можно наносить вначале мономерное хорошо полимеризующееся органическое соединение (например, эфиры метакриловой кислоты), которое в процессе полимеризации (полимеризованные реплики) затвердевает, образуя прочную пленку-реплику.

Реплики с извлечениями. Методика позволяет проводить электронно-микроскопическое изучение скола цементного камня и электронно-графическое исследование извлеченных частиц.

Рентгеновскую пленку отмывают от эмульсии, нарезают и заливают ацетоном. Полученный раствор наливают слоем высотой в несколько миллиметров в чашку Петри и оставляют на 10—20 ч для полного высыхания и образования пленки. Вырезают маленький кусок пленки, наносят на него каплю ацетона для размягчения, отсасывают ацетон и проверяют иглой, насколько размягчена пленка (пленка должна быть полусухой). К свежему сколу прикладывают пленку размягченной стороной и держат в таком положении в течение нескольких минут. Отдирают пленку от скола и изучают ее под обычным световым микроскопом, проверяя, есть ли на пленке извлечения. Затем напыляют на пленку под углом слой угля, а затем и золота. После напыления пленка с извлечениями и напыленными слоями угля и золота помещается на сетку и вместе с сеткой осторожно приводится в соприкосновение с ацетоном. Реплика находится в ацетоне до полного растворения пленки. Частички материала, оставшиеся на реплике, подвергаются исследованию.

Реплики с порошков. Порошки материалов наносят на стеклянную пластинку, покрытую тонким слоем 5%-ного раствора коллодия. При этом стремятся, чтобы частички смачивались раствором на $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ своей высоты. После застывания коллодия порошок (если он растворим) растворяют в воде или другом растворителе и с коллодиевого отпечатка получают углеродную или кварцевую реплику.

По другому методу вначале приготавливают пленку-подложку: на тонкую пластинку из монокристалла NaCl под прямым углом напыляют угольный порошок, а затем слой золота толщиной до 5 нм; пластинку опускают (под углом) в воду для растворения соли; отделившуюся угольно-золотую пленку вылавливают на сетку и затем из нее вырubaют мелкие сетки для просмотра под микро-

скопом. Исследуемый порошок истирают в агатовой ступке в виде спиртовой суспензии; каплю суспензии помещают на стеклянную пластинку и после ее растекания платиновой петлей из нее берут небольшую пробу, которую помещают на угольно-золотую пленку-подложку.

Реплика с суспензии. На поверхность чистого стекла наносят мазок суспензии и другим стеклом размазывают по поверхности. На этот мазок напыляют угольную реплику. Отделяют реплику от стекла и пасты двумя способами:

1) стеклянную пластинку с напыленным слоем вводят в плавиковую кислоту (под углом) и постепенно реплика отделяется от поверхности стекла; затем реплику отмывают в HCl, HF и далее в воде с последующей сушкой;

2) реплику на стекле разрезают на мелкие квадраты; в чашку с чистой водой вносят несколько капель плавиковой кислоты; стекло с нарезанной репликой помещают на дно чашки с водой и через некоторое время куски реплики всплывают на поверхность.

Реплики с волокон. На предметное стекло наносят каплю лака и после кратковременного высушивания вдавливают в слой волокно. После полного испарения из лака растворителя волокно осторожно удаляют, а реплику исследуют.

По другой методике на газопроницаемую пластинку помещают волокна, которые покрывают слоем полистирола толщиной 0,1—0,5 мм, а затем резиновой прокладкой. Пластинку помещают в сосуд, соединенный с форвакуумным насосом. При откачке воздуха из сосуда внешнее атмосферное давление плотно прижимает полистирол к волокнам, формируя реплику. В сосуд можно заливать жидкости с разной температурой, создавая необходимые параметры процесса: температуру, давление, среду и др.

Изучение ультратонких срезов. Метод реплик, передавая строение только видимой, геометрической поверхности частицы, не дает представления о ее внутренней структуре, которая может заметно отличаться от строения видимой поверхности вследствие прошедших реакций гидратации и гидролиза. Метод получения ультратонких срезов с поверхности твердого тела (толщиной около 0,1 мкм) позволяет восполнить этот пробел и изучить и внутреннюю, и внешнюю истинную физическую структуру частиц. Для приготовления срезов применяют специальные приборы — микротомы и ультрамикротомы, в которых режущим инструментом является равномерное и точно движущийся нож из алмаза или зеркального стекла.

Микротом Reichert Om U2 (Австрия) позволяет получать срезы толщиной 0,1—20 мкм (и менее) и площадью от 4 до 25 мм². Получаемые срезы могут быть объектами исследования в электронном и световом микроскопах. Микротом имеет устройство для охлаждения объектов до —150°С и получения срезов с замороженных образцов.

Получение прицельных реплик. Образец клинкера или цементного камня готовят в виде узкой пластинки (толщиной 2—3 мм), торцовая поверхность которой шлифуется и травится

так, как это принято при петрографических исследованиях. Часть поверхности аншлифа откальвается таким образом, чтобы поверхности аншлифа и излома находились под углом $>90^\circ$. Дальнейшие операции заключаются в просмотре в отраженном свете на твердомере типа ПМТ-2 контактной зоны между изломом и аншлифом, выборе на поверхности аншлифа участка, переходящего в излом, и нанесении на выбранный участок аншлифа меток. В связи с тем что механические метки алмазной пирамидкой твердомера трудноразличимы на реплике, необходимы дополнительные метки красящим веществом. В соответствии с этим выбранный участок (кристалл) оконтуривается с помощью уколов алмазной пирамидкой, на которую предварительно наносится слой лессировочной масляной краски типа «краплак». Окончательные тонкие отметки делают непосредственно на кристалле алмазной пирамидкой без краски. Размеченный образец фотографируют, после чего от него вновь откальвают участок, включающий аншлиф с отметками и смежную с аншлифом поверхность излома. На поверхности аншлифа и излома под вакуумом наносится угольная реплика, которая затем отделяется от образца.

Полученная реплика промывается в дистиллированной воде. Для помещения реплики отмеченным участком на отверстие поддерживающей сетки используется микроскоп, по оптической оси которого расположена трубка с приклеенной объектной сеткой. Над трубкой помещается столик с отверстием, в котором находится угольная реплика. Для крепления реплики в отверстия столика переносят в сосуд с водой, на поверхности которой находится тонкая коллодиевая пленка. На пленку помещают 2—3 капли воды, куда переносится угольная реплика, затем воду отсасывают, а пленку с репликой переносят на отверстие столика. Под микроскопом по отметкам краской находят нужный участок реплики, горизонтальными перемещениями столика выводят этот участок на ось микроскопа, а подъемом трубки вводят в соприкосновение поддерживающую сетку и коллодиевую пленку с репликой так, чтобы отмеченный участок оказался в отверстии сетки. После высушивания препарата и промывки в ацетоне осуществляется электронно-микроскопическое исследование.

Избирательное травление и растворение минералов. Путем обработки поверхности шлифа (или скола) растворами определенных солей удастся селективно растворить кристаллы одного минерала, не затрагивая кристаллов других минералов. Так, при обработке поверхности скола клинкера метиловым эфиром салициловой кислоты растворяются кристаллы C_3S и C_2S и сохраняют первоначальную форму кристаллы алюминатов и алюмоферритов кальция. При частичном растворении кристаллов алита и белита удается вскрыть их тонкую внутреннюю структуру — двойниковую текстуру, сростки и др.

При травлении 3%-ным водным раствором HNO_3 в сканирующем микроскопе хорошо выявляются особенности макростроения белита, а кристаллы алита остаются малоизмененными.

Изменение образца при приготовлении. При уменьшении толщины препарата (шлифовки, полировки и т. п.) могут быть частично релаксированы дислокации, поэтому дислокационная структура тонких и толстых объектов часто бывает различной (в процессе приготовления пластинок из стали перемещается, например, до 20% дислокаций). Нагревание образца в процессе полировки часто приводит к определенным фазовым превращениям вещества в поверхностном слое (отжиг части точечных дефектов, образование гидридов в токе водорода и т. п.). Могут происходить различные изменения в пленке образца и при переносе ее из камеры предварительного приготовления в вакуумную систему, и при пребывании в условиях глубокого вакуума.

При промывке угольных реплик в плавиковой кислоте на них очень часто возникают скопления кристаллов шарообразной формы нерастворимых в воде фторидов (видны как темные округлые пятна).

Под воздействием электронных лучей и нагревания в репликах (особенно коллодиевых пленках) могут появляться трещины, складки и происходить химические процессы взаимодействия с исследуемым веществом.

С ростом количества операций по препарированию увеличивается количество возможных ошибок. Так, в двух- и многоступенчатых репликах дефекты возникают чаще, чем в простых одноступенчатых репликах.

При подготовке на воздухе препаратов, содержащих кристаллогидраты, а также и безводных минералов клинкера (C_3S , C_2S , C_3A и др.) возможна их карбонизация, искажающая результаты исследований.

Изменение образца при исследовании. В электронном микроскопе под действием электронного луча объект нагревается, и его температура зависит от толщины препарата и скорости отвода теплоты. Температура разогрева металлов составляет 40—90°C, а неметаллические неорганические и органические вещества разогреваются и до более высоких температур.

В процессе облучения объекта электронами может происходить взаимодействие части падающих электронов с электронами в материале, что вызывает ионизацию вещества, следствием которой может быть разложение некоторого количества малоустойчивых веществ (LiF и т. п.), возникновение новых точечных дефектов на дислокациях или передвижка старых дефектов.

На поверхности образца могут появляться загрязнения, возникающие в результате разложения углеводородов под действием электронного излучения. Источником углеводородов являются масло и смазка вакуумной системы. Слой примесей на объекте растет достаточно быстро: при вакууме $133,3 \cdot 10^{-5}$ Па скорость роста составляет 0,05—0,3 нм/с. Эффект загрязнения можно свести к минимуму быстрым исследованием свежесколотых поверхностей.

Исследование динамики процессов. Для получения информации об изменениях, происходящих в системе во времени, необходимо

разделить исследуемый процесс на отдельные этапы и для соответствующего состояния вещества на каждом этапе подобрать наиболее подходящую методику препарирования. При выборе методики надо учитывать скорость протекающего процесса и время приготовления препарата. Иногда время препарирования должно измеряться несколькими секундами.

Например, при исследовании процесса гидратации цемента возможно более тонкий слой цементного теста наносят на предметные стекла, которые помещают в эксикатор, атмосфера которого насыщена водяными парами и свободна от CO_2 . Через нужный интервал времени извлекают одну пластинку и замораживают в жидком азоте. После этого пластину с образцом подвергают вакуумной сушке в установке для вакуумного напыления. Откачку воздуха следует производить как можно быстрее, чтобы препарат не успел оттаять и испарение воды происходило из твердой фазы. Далее с образца снимают ту или иную реплику. На электронно-микроскопических снимках можно зафиксировать нужные стадии процесса, поскольку реакции гидратации минералов цемента имеют относительно небольшую скорость протекания.

При большой скорости протекающих процессов нельзя получить последовательную серию снимков. Г. Шиммель описывает способ препарирования быстротекающих процессов (например, образования ступенек скольжения) путем декорирования ступенек скольжения напылением через движущиеся щели.

Определение размера зерен. С помощью электронного микроскопа весьма точно определяют размеры зерен в диапазоне 0,005—1 мкм. Однако из-за ограниченного числа частиц в исследуемом препарате нельзя уверенно говорить, что проведенные измерения характеризуют средний диапазон распределения зерен в материале.

Выбор метода препарирования определяется величиной зерен и свойствами материала.

При применении метода сухого препарирования исследуемый порошок наносят на объектную диафрагму с пленкой в сухом виде. Применяют следующие способы нанесения: диафрагму с пленкой-держателем осторожно опускают в исследуемый порошок, который налипает на пленку (при больших частицах возможно фракционирование); получают аэрозоль вещества при помощи специального распылителя, а затем улавливают частицы на пленке диафрагмы.

При применении влажного препарирования исследуемый материал суспензируется в жидкости, в которой он должен быть нерастворим. Каплю суспензии наносят платиновой петлей на пленку объектной диафрагмы и высушивают методом сублимационной сушки (замораживание и испарение в вакууме).

На полученных электронно-микроскопических снимках определяют диаметр зерен и число зерен данного диаметра. Подсчитывают обычно очень небольшое число зерен по отношению к их общему количеству, что может быть источником ошибок. При этом сначала строят интегральную кривую распределения: для каждого дискретного диаметра зерен (ось абсцисс) по ординате откладывают

ют количество зерен (в %) бóльшего диаметра, т. е. используют понятие ситового анализа: если каждому диаметру по абсциссе соответствует диаметр ячейки какого-либо сита, то по ординате откладывают количество частиц, прошедших через это сито. Кривую распределения частиц по размерам получают путем дифференцирования интегральной кривой.

При определении размера зерен данным методом необходимо определять погрешность измерений.

Повышение контрастности. Контрастность рельефа реплик обычно невелика, что снижает четкость изображения деталей поверхности в электронном микроскопе и разрешение последнего. Контрастность реплик повышают путем оттенения деталей их рельефа металлами, напыляемыми на поверхность реплики под углом, т. е. методом косоугольного напыления металлов.

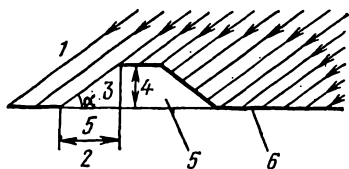


Рис. 58. Схема образования тени при косом напылении металла в вакуумной установке для напыления:

1 — молекулярный пучок; 2 — длина тени (l); 3 — угол напыления (α); 4 — высота выступа (h); 5 — объект; 6 — подложка

Реплику укрепляют на штативе под углом $10-45^\circ$ (подбирают экспериментально). В нагреватель, представляющий собой лодочку из тантала или спиральный конус из вольфрамовой проволоки, помещают 5—8 мг распыляемого металла (золота, хрома и т. д.) и накрывают его пластинкой с отверстием. Расстояние от реплики до нагревателя 5—6 см. При нагревании в вакууме металл испаряется, причем атомный поток его движется прямолинейно и конденсируется на всех стоящих на пути предметах. В результате на тех участках реплики, которые расположены перпендикулярно атомному потоку, быстро набирается толстый слой металла, участки же реплики, загороженные от потока выступами, практически не покрываются металлической пленкой. В результате на изображении возникают «тени» (рис. 58) и «полутени». Следовательно, напыление позволяет сильно повысить контрастность рельефа реплик. Зная длину тени, можно вычислить глубину рельефа или высоту h различных уступов на реплике по уравнению

$$h = \frac{l}{M} \operatorname{tg} \alpha,$$

где l — длина «тени», м; α — угол напыления; M — применяемое увеличение.

Выбор оптимального увеличения микроскопа. Оптимальным является увеличение, позволяющее рассмотреть у изображения все необходимые детали. Полезное увеличение микроскопа достигает $200\,000\times$, однако таким увеличением редко приходится пользоваться, так как оно не позволяет получить четкого и контрастного изображения. При исследовании вязких веществ и вообще строительных материалов обычно пользуются увеличениями до $15\,000\times$, причем реплики изучают при меньших увеличениях, чем суспензии.

Для того чтобы обеспечить большую сохранность препарата в условиях вакуума и воздействия электронов, целесообразно добиваться в электронном микроскопе в 3—4 раза меньшего увеличения, чем требуется, а затем увеличивать изображение, обычным оптическим путем (при фотопечати). Применение небольшого электронного увеличения позволяет, кроме того, расширить поле зрения, т. е. включить в изображение большее число деталей картины. А методом оптического фотоувеличения достигается затем необходимая разрешающая способность.

Для составления более объективной характеристики изучаемого объекта обычно делают несколько электронно-микроскопических снимков, причем фотографируют не случайные места препарата, а взаимосвязанные в том или ином направлении, т. е. производится панорамная съемка.

Характеристика некоторых электронных микроскопов просвечивающего типа. УЭМ В-100 Т — универсальный электронный микроскоп просвечивающего типа I-го класса с предельным разрешением 0,8 нм. Увеличение плавно изменяется от 300 до 200 000×. Позволяет проводить исследования в светлом и темном поле.

ЭВМ-100 Л. С помощью этого микроскопа исследуют объекты на просвет; получают светлопольные и темнопольные изображения; производят дифракционные исследования участков объектов на просвет; микродифракционные исследования объектов с локальностью 1—2 мкм. При эксплуатации микроскопа могут использоваться следующие приставки. ГС-3 — приставка для нагрева образца (до +30°C); ПРОН-3 — приставка для нагрева образца (до 1000°C) и его растяжения (максимальная нагрузка до 0,08 кг); КДУ-1 — комплект для дифракционных исследований; РУЭМ-1 — устройство для определения параметров решетки монокристаллов методом дифракции рентгеновских лучей на просвет и отражение. Микроскоп имеет без приставок предельное разрешение 0,3 нм, диапазон увеличений 300—300 000× и работает при ускоряющих напряжениях в 50, 75, 100 кВ.

ЭММА. Электронный микроскоп и микроанализатор ЭММА кроме задач, которые решаются с помощью электронного микроскопа, позволяет произвести рентгеновский анализ исследуемого вещества по всем элементам, начиная от магния и кончая ураном. В электронном микроскопе и микроанализаторе могут использоваться приставки ПРОН-2 и держатель объекта ДО-2. Электронный микроскоп и микроанализатор ЭММА имеют без приставок предельное разрешение 7 Å; вместе с устройством рентгеновского микроанализатора предельное разрешение 5 нм.

Н-500 (Япония). Просвечивающий электронный микроскоп обеспечивает предельное разрешение 0,14 нм при изображении плоскости кристаллической решетки и 0,3 нм по точкам; имеет увеличение от 100 до 800 000 раз, работает при ускоряющем напряжении до 125 кВ. У микроскопа имеются приставки для охлаждения и нагревания до 800°C. Вместе с приставкой HSE-2 микроскоп может работать и как сканирующий, при этом достигается разрешение в режиме растрового просвечивания 3 нм и режиме вторичной электронной эмиссии 7 нм. При использовании микроскопа совместно с многими рентгеновскими спектрометрами можно проводить микроанализ.

JEM-100 С (Япония). Просвечивающий электронный микроскоп обеспечивает предельное разрешение 0,14 нм при изображении плоскости кристаллической решетки и 0,3 нм по точкам; работает при ускоряющем напряжении до 100 кВ. Дает возможность получать микродифракцию с участка размером до 20 нм. Вместе с приставкой ASID-4D может работать и как сканирующий, при этом достигается более высокое разрешение, чем у предыдущего микроскопа: в растрово-просвечивающем режиме 0,15 нм и в режиме вторичной электронной эмиссии 3 нм.

EM-301 (Голландия). Просвечивающий электронный микроскоп обеспечивает предельное разрешение 0,3 нм по точкам и 0,8 нм при работе с гонно-

метром, увеличение до 500 000 раз; работает при ускоряющем напряжении до 100 кВ. У микроскопа имеются приставки для охлаждения до -170°C и нагревания до 1100°C . Вместе с соответствующей приставкой микроскоп может работать как сканирующий, при этом достигается разрешение в растрово-просвечивающем режиме 3 нм и в режиме вторичной электронной эмиссии 100 нм. Микроскоп используется совместно с рентгеновскими микроанализаторами. Изображение, получаемое в электронном микроскопе, дублируется на телевизионном экране, который повышает степень увеличения изображения и помогает рассмотреть его более тщательно.

Э л ь м и с к о п 1202 (ФРГ). Просвечивающий электронный микроскоп обеспечивает предельное разрешение 0,2 нм при изображении плоскости кристаллической решетки и 0,3 нм по точкам; работает при ускоряющем напряжении до 100 кВ, имеет увеличение от 200 до 50 000 \times . Приставки к микроскопу: для просвечивающей растровой микроскопии, стереустройство, устройство для нагревания, охлаждения и растяжения объекта и др.

Вариант микроскопа «Эльмископ 51А» для предварительных исследований характеризуется увеличением 1250—12500 \times и разрешением 3,5 нм.

§ 3. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Электронный микрокристаллохимический анализ. Микрокристаллооптический анализ (использование светового микроскопа) достаточно широко распространен в микрохимии и применяется для качественного анализа. Базируясь на реакциях образования характерных кристаллических осадков, с помощью микрокристаллического метода можно по внешнему виду кристаллов делать заключения о наличии искомых ионов. Наименьшая предельная концентрация ионов, обнаруживаемая обычным микрокристаллооптическим методом, зависит от типа ионов и достигает для отдельных из них 10^{-6} моль/л. Использование для соответствующего анализа кристаллов электронного микроскопа повышает почти на два порядка разрешающую способность системы и значительно понижает наименьшую предельную концентрацию ионов, которая может быть обнаружена визуально.

Методика приготовления препаратов для исследований в электронном микроскопе несколько отлична от стандартных и основана на диффузии ионов через поры пленки.

В кристаллизатор наливают исследуемый раствор и на его поверхность наносят каплю 1,5%-ного раствора коллодия в амилацетате, которая, растекаясь, образует тонкую пленку. На полученную пленку наносят каплю реагента, который, взаимодействуя с исследуемым раствором, обусловит появление характерных кристаллов. Кристаллы образуются на верхней или нижней поверхности пленки в результате диффузии ионов через пленку. Длительность опыта — от нескольких минут до нескольких часов. Затем пленка переносится в дистиллированную воду или в раствор данной соли и промывается 2—3 раза. Промытая и высушенная пленка, на которой остались только кристаллики исследуемого соединения, наносится, как обычно, на объективные сетки и рассматривается в электронном микроскопе.

Для обнаружения ионов магния наиболее подходящий реактив — насыщенный раствор гидрофосфата натрия, насыщенный

хлористым цезием. Кристаллы, образующиеся при действии этого реактива на растворы соли магния, имеют форму шестиугольных пластин типа пластинчатых гидроалюминатов кальция.

В качестве реактива для обнаружения сульфат-ионов используют раствор хлористого бария. Образующиеся кристаллы $BaSO_4$ имеют форму ромбов.

Трехвалентное железо выявляется в присутствии желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$.

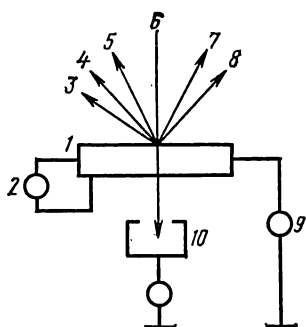


Рис. 59. Физические явления, возникающие в результате взаимодействия электронного пучка с исследуемым веществом:

1 — инфракрасное излучение; 2 — световое излучение; 3 — рентгеновское излучение; 4 — наведенная ЭДС; 5 — образец; 6 — электроны, прошедшие через образец; 7 — заряды, поглощенные образцом; 8 — вторичные ионы; 9 — вторичные электроны; 10 — начальный электронный пучок

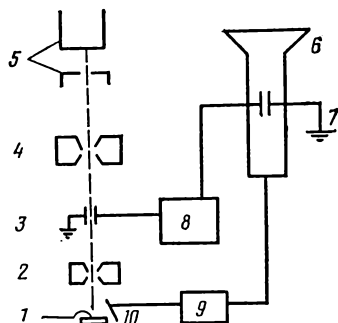


Рис. 60. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа:

1 — образец; 2 и 4 — магнитные линзы; 3 — отклоняющая катушка; 5 — источник электронов; 6 — кинескоп; 7 — отклоняющая катушка; 8 — генератор; 9 — усилитель; 10 — электрод-коллектор для вторичных электронов

Ионы марганца обнаруживаются при действии на содержащий их раствор красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Образующиеся кристаллы имеют кубическую форму.

Растровая сканирующая электронная микроскопия. Растровый электронный микроскоп (РЭМ) — прибор, в основу работы которого положен телевизионный принцип развертки тонкого пучка электронов (или ионов) на поверхности непрозрачного исследуемого образца. Пучок электронов, падающий на поверхность образца, взаимодействует с веществом, следствием чего является возникновение целого ряда физических явлений (рис. 59). Регистрируя соответствующими датчиками то или иное излучение (например, вторичные электроны) и подавая сигналы на кинескоп, получают рельефную картину изображения поверхности образца на экране.

Принципиальная схема растрового (сканирующего) электронного микроскопа (РЭМ) показана на рис. 60. Пучок электронов

проходит систему из двух магнитных линз 2 и 4 и фокусируется в плоскости образца 1. Возникающие при этом вторичные электроны в результате приложенной разности потенциалов втягиваются в коллектор 10 и разгоняются до энергии 6—10 кВ. Попадая в сцинтиллятор, электроны вызывают его свечение, которое передается по светопроводу на фотокаатод умножителя, формирующего видеосигнал. Возникший видеосигнал после прохождения усилителя 9 модулирует ток в луче кинескопа 6. Развертка электронного луча 5 по образцу (в растр) осуществляется отклоняющей катушкой 3, а в электронно-лучевой трубке — отклоняющей катушкой 7. Синхронизация отклонения лучей осуществляется с помощью генератора пилообразных сигналов 8.

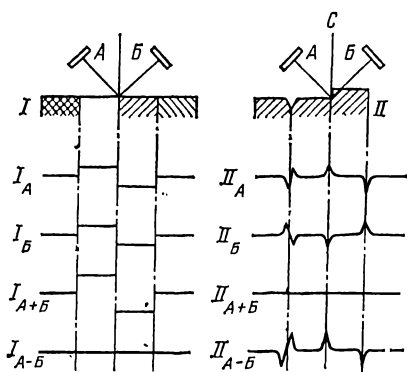


Рис. 61. Принципиальная схема получения изображений распределения элементов и микрорельефа поверхности в отраженных электронах по методу сканирования:

I — образец материала, состоящий из четырех частей разного химического состава; *II* — образец однородного по химическому составу материала, но имеющий выступы на поверхности; I_A , I_B , II_A , II_B — сигналы соответственно от детекторов, I_{A+B} , II_{A+B} — сложение величин сигналов, I_{A-B} , II_{A-B} — вычитание величин сигналов

стью специальных парных детекторов отраженных электронов по принципу, изображенному на рис. 61. Образец *I* состоит из нескольких частей разного химического состава. Детекторы *A* и *B*, расположенные симметрично к падающему пучку электронов *C*, будут фиксировать равное количество отраженных электронов и давать синхронные сигналы на регистрирующую систему (линии I_A и I_B). При движении пучка на экране получится изображение, согласующееся с характером изменения химического состава материала. Наоборот, образец *II* химически однороден, но имеет неровную поверхность. Это приводит к несимметричному отражению электронов от разных точек поверхности. Следовательно, в детекторы *A* и *B* будут попадать разные количества отраженных электронов и их выходные сигналы будут различными по фазе (линии II_A и II_B). При вычитании этих сигналов будет исключаться влияние химического состава вещества и полученная разность (линия II_{A-B}) даст изображение микрорельефа поверх-

ности. При сложении же сигнала (линия I_{A+B}), наоборот, будет исключаться влияние рельефа поверхности и получаемое изображение будет характеризовать неравномерность химического состава вещества.

Разрешающая способность РЭМ зависит от сечения электронного луча, сканирующего по образцу: чем тоньше луч, тем больше увеличение. Наилучшее достигнутое разрешение на РЭМ-50 10 нм, т. е. почти в 10 раз меньше обычного электронного микроскопа 1-го класса. Однако большим достоинством РЭМ является чрезвычайно высокая глубина резкости, достигающая 0,6—0,8 мм. Это позволяет изучать в РЭМ поверхность массивных объектов.

Исследуемый образец не требует какой-либо специальной подготовки: он помещается в прибор в том состоянии, которое необходимо по замыслу опыта.

Локальный рентгеноспектральный анализ. Получил широкое распространение растровый электронный микроскоп (РЭМ) для построения изображения при использовании рентгеновского излучения (см. рис. 59).

Метод локального рентгеноспектрального анализа заключается в том, что тонко сфокусированный пучок быстрых электронов направляется на поверхность объекта и возбуждает рентгеновский спектр элементов, находящихся в данной точке. Возникшее рентгеновское излучение анализируется с помощью одного или нескольких спектрометров по длинам волн и их интенсивности, и это позволяет производить качественный и количественный анализ материала в месте падения пучка электронов.

Рентгеновский микроанализатор MAP-1 (MAP-2) представляет собой двухтумбовый стол, в котором размещены основные узлы и системы: 1) электронно-оптическая система, состоящая из электронной пушки и электромагнитных конденсаторной и объективной линз, собирающих электроны в узкий пучок; 2) вакуумная система, состоящая из колонны, в которую вмонтированы электронно-оптическая система и держатель образцов, а также соответствующих насосов; 3) два рентгеновских спектрометра; 4) оптический микроскоп; 5) механическое устройство для перемещения образца. В MAP-1 используется неподвижный электронный луч, относительно которого механическим способом перемещается образец.

Исследуемый образец материала шлифуют и полируют до получения плоского и ровного шлифа. Качество полированного шлифа проверяют под микроскопом. Поскольку клинкер и другие вяжущие материалы — диэлектрики, на поверхности их шлифов электроны создают отрицательные заряды, вследствие чего падающий на поверхность электронный пучок начинает «скакать», в беспорядке по поверхности, что затрудняет проведение анализа. Поэтому на поверхность полированного шлифа в вакууме напыляют слой хрома толщиной 5—10 нм, который предотвращает скопление поверхностного заряда, но вместе с тем не затрудняет доступ электронного зонда к поверхности образца.

Вместо хрома можно применять также алюминий, серебро,

медь. Приготовленный таким образом препарат изучают под оптическим микроскопом (МИМ-7), выбирая наиболее характерные участки, не содержащие крупных пор. Затем образец зажимают в одном из гнезд специального держателя, который позволяет отмечать координаты выбранных для анализа участков, и вводят вместе с держателем через шлюз в камеру объекта микроанализатора. Держатель имеет девять гнезд для образцов и механизм для перемещения препарата в двух взаимно перпендикулярных направлениях и в вертикальном — для наводки на резкость. При проведении локального химического анализа вдоль выбранного направления предусмотрено автоматическое перемещение образца со скоростями 10, 20, 50 и 100 мкм/мин. С помощью оптического микроскопа по известным координатам находят на препарате участки, предназначенные для анализа. Микроскопом фокусируют электронный зонд в нужной точке на поверхности образца. Диаметр электронного пучка — «зонда» — около 1 мкм, исследуемой площади — не менее 2 мкм, что соответствует микрообъему около 10 мкм³. Образец в этой своего рода рентгеновской трубке становится антикатодом и испускает характеристические рентгеновские лучи, которые попадают в спектрометры. Спектрометры устанавливаются в положение, обеспечивающее выделение из общего рентгеновского спектра характеристических лучей той длины волны, которые характеризуют определяемый элемент. Далее эти лучи попадают в счетчик квантов Гейгера — Мюллера, сигналы от которого подаются на регистрирующее устройство и записываются в виде диаграммы. Микроанализаторы имеют два идентичных и симметрично расположенных относительно точки падения «зонда» спектрометра, что позволяет одновременно определять два элемента. Диапазон анализируемых длин волн равен 0,077—1,27 нм, что достаточно для проведения качественного и количественного анализов всех элементов от магния (№ 12) до урана (№ 92).

Чувствительность MAP-1 по паспорту 0,1%, однако пределы чувствительности таких приборов достигают сотых долей процента. Определяемое в точке количество элемента при такой чувствительности около 10⁻¹⁰ мг. Точность определения в среднем 5%.

Для проведения количественного химического анализа в исследуемом многокомпонентном образце и эталоне; представляющем собой чистый элемент, в одних и тех же условиях измеряют интенсивность рентгеновской характеристической линии данного элемента. Отношение интенсивностей этих линий дает приближенные данные о количестве элемента в материале. Для повышения точности данных в полученные результаты нужно внести обязательные поправки, учитывающие особые условия нахождения элемента в многокомпонентном образце по сравнению с чистым эталоном. Это составляет разницу в поглощении рентгеновского излучения в анализируемом образце и эталоне, дополнительное возбуждение определяемого элемента в образце характеристическим излучением других элементов и т. п. Отсутствие точных данных о величине коэффициентов поглощения рентгеновского излучения такими эле-

ментами, как O, Si, Al, Mg, не позволяет определять их количественное содержание в материалах с большой точностью.

Наиболее надежный метод количественного анализа — метод построения градуировочных кривых в координатах «содержание элемента — отношение интенсивностей линии элемента в образце и эталоне». Однако для построения таких графиков нет еще достаточного количества опытных данных по приготовлению эталонных веществ со строго гомогенным распределением элемента по всему объему пробы.

Некоторые конструкции рентгеновских микроанализаторов позволяют получать изображение распределения элементов на поверхности образца с помощью характеристических рентгеновских лучей. Для этого электронный зонд, падающий на образец, специальной электромагнитной системой отклоняется так, что пробегает по некоторой площади (метод сканирования). Время, затрачиваемое электронным зондом для пробега одного растра, равно 8 с, число строк — 400. Возможные увеличения: 300^x, 600^x, 1200^x и 2400^x. Спектрометр прибора настраивается на характеристическую линию определенного элемента. Рентгеновские кванты, попадающие в спектрометр, преобразуются счетчиком в электрические импульсы, которые модулируют электронный луч телевизионной трубки. В результате каждому зарегистрированному кванту соответствует яркая точка на экране. Поскольку развертка электронного зонда синхронна с разверткой электронно-лучевой трубки, то светящиеся точки располагаются на экране в соответствии с характером распределения элементов на анализируемой площади.

Лазерный микрозонд. Источником лазерного луча являются ксеноновая лампа и стекло с добавкой неодима. Диаметр зонда 10 нм, а диаметр кратера на объекте 35—100 нм. Поэтому объектами исследования лазерным пучком должны быть крупные кристаллы. Метод дает плохо воспроизводимые результаты из-за большого диаметра кратера.

Ионный микрозонд. Ионный поток имеет диаметр 10 нм. Масс-спектрограммы дают возможность контролировать движение, например, кислорода в твердофазовых реакциях.

Виды растровых микроскопов. РЭМП (РЭМП-1; РЭМП-2; РЭМП-3). Растровый электронный микроскоп РЭМП-2 позволяет получать фотоснимки изображения поверхности объекта с экрана кинескопа. Микроскоп имеет предельное разрешение 0,5 мкм; увеличение 5000^x, размер исследуемого образца 10×10×3 мм.

РЭММА. Растровый электронный микроскоп и микроанализатор позволяет: фотографировать изображения поверхности объекта с экрана кинескопа и светового микроскопа; проводить визуальный осмотр исследуемого участка с помощью зеркального микроскопа и на основании визуального осмотра выбирать место проведения локального анализа химического состава исследуемого вещества; выполнять локальный анализ химического состава исследуемого вещества и определять процентное содержание последнего.

Автоскан (Autoscan) (ФРГ). Растровый электронный микроскоп работает при ускоряющих напряжениях до 30 кВ; при этом достигается предельное разрешение 7 нм в растрово-просвечивающем режиме и 10 нм в режиме вторичной электронной эмиссии; увеличение от 7 до 240 000 раз. У микроскопа

имеются приставки для охлаждения до -150°C и нагревания до 1100°C . Микроскоп может использоваться совместно с рентгеновским микроанализатором.

Stereoscap 180 (Англия). Растровый электронный микроскоп работает при ускоряющих напряжениях до 60 кВ, при этом достигается предельное разрешение 7 нм в растрово-просвечивающем режиме и 10 нм в режиме вторичной электронной эмиссии. У микроскопа имеются приставки для нагревания до 400°C и деформации образца. Микроскоп может использоваться вместе со спектрометром.

В микроскопе стереоскан S4 гарантированное разрешение 15 нм.

SEM A (США). Растровый электронный микроскоп, работающий при ускоряющих напряжениях до 50 кВ и имеющий предельное разрешение 10 нм в режиме вторичной электронной эмиссии. Микроскоп может использоваться вместе с рентгеновским микроанализатором.

Cwixscap-50 A (США). Растровый электронный микроскоп. При ускоряющем напряжении 15 кВ имеет разрешение 5 нм, а при 1 кВ ~ 25 нм. Микроскоп имеет максимальное увеличение в 220 000 раз. У микроскопа имеется приставка для нагревания; изображение можно наблюдать на телевизионном экране.

J S M - 2 (Япония). Растровый электронный микроскоп с разрешающей способностью в 25 нм, увеличением от 100 до 100 000 \times и ускоряющим напряжением 5—50 кВ.

HFS - 2 (Япония). Растровый электронный микроскоп работает при ускоряющих напряжениях до 25 кВ, при этом достигаются следующие предельные разрешения и максимальные увеличения: в растрово-просвечивающем режиме 3 нм и 500 000 раз; в режиме вторичной электронной эмиссии 3 нм и 250 000 раз. Сканирующий электронный микроскоп используется вместе с рентгеновским микроанализатором и имеет предельное разрешение 7 нм и максимальное увеличение 200 000 раз.

RSEM (Голландия). Растровый электронный микроскоп работает при ускоряющих напряжениях до 50 кВ, при этом достигается предельное разрешение 10 нм как при растрово-просвечивающем режиме, так и в режиме электронной эмиссии. Микроскоп имеет телевизионное изображение и может использоваться совместно с рентгеновским микроанализатором.

Камебакс (Франция). Растровый электронный микроскоп и микроанализатор фирмы «Самеса». Разрешающая способность микроскопа 7—10 нм, увеличение — от 30 до 240 000 \times .

Микроскопы других марок: серия растровых микроскопов фирмы «Мини-СЭМ» (Япония) с разрешающей способностью от 10 до 25 нм (настольный); Leitz-AmR- (ФРГ), ряд микроскопов фирмы Hitachi (Япония).

I X A - 3 A (Япония). Рентгеновский микроанализатор; электронно-оптическая система состоит из электронной пушки и фокусирующей электромагнитной линзы. Благодаря высокостабильным источникам питания эта система дает возможность получить стабильный во времени и, следовательно, пригодный для продолжительных измерений пучок электронов диаметром менее 1 мкм, интенсивность которого можно регулировать от 0 до 10^{-5} А. Ускоряющее напряжение меняется ступенями через пять киловольт от 0 до 50 кВ.

Микроанализатор снабжен двумя идентичными вакуумными спектрометрами, расположенными симметрично относительно точки падения электронов на образец, поэтому можно одновременно анализировать два различных элемента, а также отличать влияние микрорельефа от микрохимических неоднородностей образца, что особенно существенно ввиду сравнительно малого угла выхода рентгеновских лучей — 20° . Увеличение 300—2400 \times .

Отражательный электронный микроскоп. На поверхность непрозрачного образца в отражательном микроскопе направляется под углом (α_1) пучок электронов, который частично отражается и одновременно возбуждает вторичные излучения. В формировании изображения участвуют те электроны, которые отражаются от поверхности образца под углом наблюдения (α_2), а также рассеян-

ные и вторичные электроны, вылетающие под этим же углом. Отраженные и рассеянные электроны имеют разную энергию и несут информацию о весьма тонких деталях строения поверхности образца. При этом чем меньше угол падения первичного пучка, тем более тонкие детали структуры удастся выявить. Обычно сумма $\alpha_1 + \alpha_2 = 8-15^\circ$, а разрешающая способность микроскопа около 60 нм. В связи с падением пучка электронов под углом к поверхности наблюдается искажение масштаба изображения, что является недостатком микроскопа.

Изображение в отраженных электронах можно получить и в микроскопах просвечивающего типа (например, УЭМВ-100), если в их конструкции предусмотрена возможность наклона осветителя или отклонения пучка электронов.

Эмиссионный электронный микроскоп. В эмиссионном микроскопе изображение объекта создается электронами, испускаемыми поверхностью самого объекта. Эмиссия электронов с поверхности образца инициируется нагреванием последнего (термоэлектронная эмиссия), бомбардировкой поверхности электронами или ионами (вторичная электронная эмиссия) и облучением фотонами (фотоэлектронная эмиссия). Испускаемые поверхностью электроны собираются линзой (иммерсионным объективом) ускоряются и направляются на экран. Вследствие того что разные участки поверхности объекта имеют различную эмиссионную способность, на экране возникают участки неодинаковой яркости, что и является изображением реальной поверхности. На яркость изображения влияет также и рельеф поверхности.

Разрешающая способность эмиссионных микроскопов составляет 15—60 нм и изменяется в зависимости от способа возбуждения эмиссии. Так, эмиссионный микроскоп EF2=Z6 (ГДР) при увеличении 200—3000 \times имеет разрешение при термоэмиссии 15 нм и при вторичной эмиссии электронов 30 нм. Объект в микроскопе разогревается до 2500 $^\circ$ C. Напряжение на объекте 20—40 кВ.

На образовании эмиссии электронов методом бомбардировки поверхности сканирующим пучком электронов с получением соответствующего телевизионного изображения основан метод растровой электронной микроскопии.

Зеркальный электронный микроскоп. Изображение в микроскопе создается «зеркалом», состоящим из анода, иммерсионной линзы и объекта (под потенциалом катода). Пучок электронов, идущий от анода, рассеивается поверхностью зеркала в зависимости от отражательной способности разных ее участков. Рассеивание электронов происходит вблизи поверхности образца, несущей контактную разность потенциалов. Контактные разности потенциалов обусловлены неоднородностью состава и рельефа образца, поэтому видимое изображение на экране картины рассеянных электронов отображает строение поверхности. Разрешение зеркального микроскопа является функцией напряжения поля у поверхности образца и составляет около 100 нм. Так, зеркальный микроскоп JEM-M1 (Япония) имеет разрешение 100 нм при увеличении 1000 \times . Микро-

скоп предназначен для исследования поверхности токопроводящих материалов; токонепроводящие материалы можно изучать после напыления на них тонкого слоя металла.

Другие микроскопы. Автоэлектронный и ионный эмиссионные микроскопы-проекторы применяются для исследования металлов.

Электронная микроскопия используется при изучении формы и строения кристаллов при высоких (до 2000°C) и низких (до —180°C) температурах. Проведение таких исследований привело к необходимости создания специальных нагревательных и охлаждающих устройств, а также к видоизменению методик препарирования объектов.

Электронный микроскоп сверхвысокого напряжения. При исследовании в электронном микроскопе тонких шлифов «на просвет» получают иную информацию, чем при изучении реплик с поверхности. Так, в просвечивающей микроскопии выявляют контрастные следы, обуславливаемые полисинтетическими двойниками, различными дефектами и напряжениями, изменением состава материала (при распаде твердых растворов) и т. п. Такие исследования возможны в микроскопах сверхвысокого напряжения.

При напряжении 1000 кВ и увеличении 30 000^x в просвечивающем микроскопе при исследовании очень тонкого препарата (пропускающего электроны) клинкера наблюдали очень тонкие особенности структуры кристаллов: блоки (субзерна) в кристаллах алита; двойники в кристаллах белита; напряжения и различные дефекты в кристаллах. Препарат готовился по методике: полирование образца до толщины 10 мкм, затем полировка на клин и ионное травление. Конструкции микроскопов, работающих под высоким напряжением, разрабатываются.

Высокотемпературная электронная микроскопия. Ямагучи Г с сотрудниками разработана опытная конструкция электронного микроскопа, в котором можно нагревать препарат до 1900°C. Авторы применили его для исследования контактной зоны реагирующих в твердом состоянии CaO и SiO₂.

§ 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Дефекты кристаллической решетки — это нарушения периодичности строения кристалла, т. е. нарушение периодичности пространственного расположения атомов в зоне дефекта. Эти дефекты на электронно-микроскопическом изображении видны в результате явления дифракционного контраста. Различная дифракция электронов на дефектном и недефектном участках кристалла (более сильная или менее сильная) приводит к разной освещенности соответствующих его зон и, как следствие этого, к появлению контраста. Характер контраста зависит не только от природы дефек-

та, но также и от толщины объекта, ориентировки кристалла и т. п., поэтому идентификация дефекта представляет собой сложную задачу.

Дефекты упаковки кристалла образуют полосы контраста на светлопольной электронно-микроскопической картине. Полосы симметричны относительно проекции центральной линии дефекта. Полосы на изображении, возникающие от границ зерен, более широкие и постоянные по толщине, чем полосы от упаковки атомов в кристалле.

Дефекты ст дислокаций имеют сетчатую форму, причем часто дислокационные сетки оконтуривают зерна вследствие некоторой разориентировки структуры последних по обе стороны дислокационной линии. Теория контраста на дислокациях сложнее, чем в случае дефектов от упаковки атомов.

Контраст от трехмерных включений (зародыши кристаллов в поверхностном слое и т. д.) выявляется по муаровым узорам: островки с уклонами по краям. Островки имеют обычно форму усеченных тетраэдров.

Двойники в эпитаксиальных слоях кристаллов на снимках имеют вид прямых полос с полосчатым контрастом на краях (близки по виду к дефектам упаковки).

Некоторые виды дифракционного контраста приведены в табл. 15 и на рис. 62.

В последнее время разработаны и успешно применяются различные методы «прямого» наблюдения структурных дефектов в реальных кристаллах: избирательное травление, декорирование, рентгеновская топография, электронная и автоионная микроскопия.

Метод избирательного травления основан на локальном удалении с поверхности образца атомов или ионов. В местах выхода дислокаций появляются небольшие ямки. Чаще всего используется химическое, термическое и электролитическое травление, а также избирательное окисление, катодное растворение, ионная бомбардировка. Вещества для травления подбирают эмпирически ввиду сложности физико-химических процессов, происходящих на поверхности кристаллов. Экспериментально установлено, что кристаллы BaTiO_3 хорошо обрабатываются в ортофосфорной кислоте, NaCl — в уксусной, а для различных соединений с кремнием лучшим травителем служат растворы на основе плавиковой кислоты.

Для выявления дефектов структуры, выходящих на поверхность кристаллов, Бойкова А. И. с сотрудниками применила метод селективного химического травления. Плотные спеки твердых растворов C_2S травили 1%-ным раствором HNO_3 в спирте в течение 40 мин. Со скола травленной поверхности снимали двухступенчатые целлулоидно-угольные реплики. В результате травления на поверхности кристаллов образовывались ямки размером 0,1—0,2 мкм. Дефектность характеризовали двумя параметрами: плотностью ямок травления и их ориентацией на поверхности. Плот-

Типы контраста	Причины	Наиболее важные свойства	Область применения
Интерференционные экстинкционные контуры	Локальное различие в ориентировке относительно электронного пучка (изгиб, складчатость объекта)	Полосы не «привязаны» к месту, а их положение зависит от направления падающего пучка электронов. Полосы определяют места одинаковой ориентировки атомных плоскостей объекта относительно пучка электронов. Полосы заканчиваются на границах зерен	Определение формы тончайших монокристаллических пластинок
Линии равного наклона (экстинкционные полосы)	В изогнутом кристалле непрерывно изменяется отклонение от точного брэгговского положения	Положение полос зависит от направления первичного пучка. Расстояние между полосами зависит от кривизны кристалла	В области максимального расстояния между полосами образец находится точно в отражающем положении. По расстоянию между полосами можно рассчитать толщину кристалла
Полосы равной толщины	Клиновидная форма образца или его края	Полосы почти «привязаны» к месту. Их появление связано с условиями приготовления образца. Контраст на полосах и расстояние между полосами зависит от ориентировки кристалла	Грубая оценка толщины образца и характера ее изменения
Муаровый узор	Различие в ориентировке или структуре двух кристаллов, наложенных друг на друга	Расстояние между полосами зависит от несовпадения ориентировки или межплоскостных расстояний, а также от условий приготовления объекта. При определенных обстоятельствах выявляют дефекты кристаллов	Крайне ограничена. В особых случаях — способ обнаружения дислокаций
Дефекты кристаллической решетки	Изменение условий дифракционного контраста вследствие нарушений периодичности кристаллической решетки кристалла	Широкий спектр явлений контраста в зависимости от типа дефекта. В значительной мере зависит от ориентировки кристаллической решетки, направления первичного пучка электронов и от толщины кристалла	Важнейший способ исследования реальной структуры твердых тел. Позволяет определить плотность дислокаций, механизм пластической деформации и изменения структуры в результате облучений

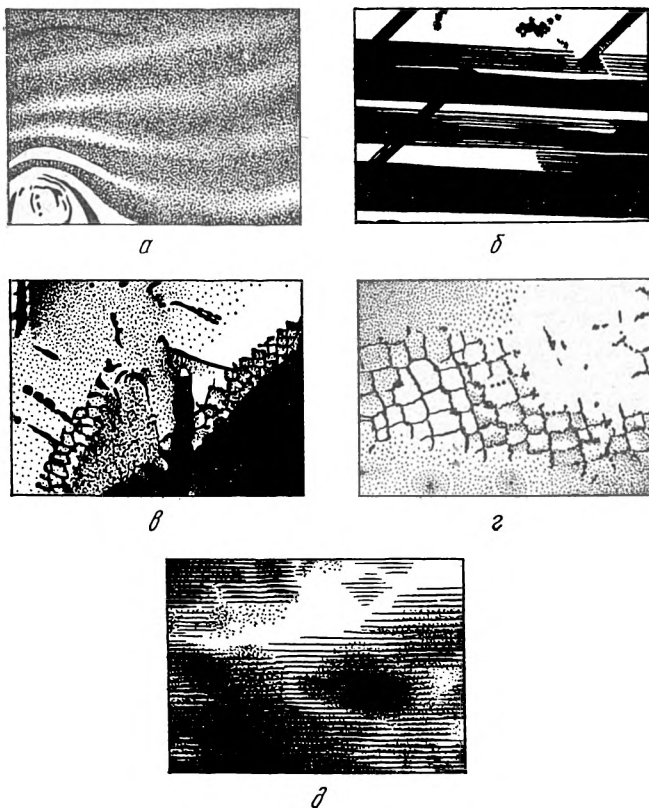


Рис. 62. Виды дефектов на электронно-микроскопических снимках:

a — клиновидный образец; *б* — дефекты упаковки — тонкие полосы; *в* — дислокационная сетка; *г* — линии дислокаций на субграницах зерен; *д* — муаровый узор от наложения друг на друга кристаллов кальцита с дислокациями

ность ямок — это их число на единице поверхности кристалла, подсчитываемое методом сетки. Ямки подсчитывают на возможно большем числе участков образца (50—100) для того, чтобы точность определения составляла 3—7%. Плотность ямок у твердых растворов различного состава равнялась 30—60 мкм⁻². Ориентация ямок на поверхности твердых растворов C₂S с 3CaO·P₂O₅ при малых концентрациях (до 6%) линейная преимущественно на линиях скольжения, а при больших концентрациях (более 14%) — хаотическая.

При удачном выборе травителя можно выявить не только дислокационные выходы, но и другие структурные дефекты, например агрегаты вакансий.

Не менее важное значение для получения надежных картин травления имеет правильная обработка поверхности образца. Обычно кристаллы шлифуются и механически полируются, однако иногда уместна электролитическая полировка. Для выявления дислокаций в поликристаллических образцах карбида ниобия шлиф обрабатывался после химического травления в ванне с раствором $[n\text{H}_2\text{SO}_4 + m\text{HNO}_3 + p\text{HF}]$. Полученные ямки, плотность которых 10^4 см^{-2} , образовывали характерные субграницы. При многократном травлении их расположение практически не изменялось. Часто по виду и расположению ямок травления можно определить направление дислокационных линий. Так, при исследовании поликристаллических образцов природного кварца методом гидротермального травления были обнаружены плоскостные и пирамидальные ямки. Плоскостные ямки соответствовали промежуточному положению дислокаций. Применяя послойное травление, можно определить пространственное распределение линейных дефектов.

Основное достоинство метода травления — возможность использовать толстые образцы, что особенно важно для исследования хрупких материалов. Однако травление позволяет выявить только точки выхода дислокаций на поверхность. Определение дислокаций по всей длине можно осуществить декорированием.

Метод декорирования основан на образовании очень маленьких частиц в активных центрах твердых тел. Обычно при нагреве кристалла до определенной температуры вдоль дислокационных линий появляются частицы, которые можно наблюдать либо в проходящем, либо в рассеянном свете. Декорирование дислокаций возможно из-за более быстрой диффузии частиц вдоль дислокационных линий, преимущественного зарождения частиц на дислокациях, способности дислокаций служить источниками вакансий. Декорирующими частицами не всегда являются частицы примеси. Известны два способа декорирования дефектной структуры кристаллов. В одном случае исходный образец помещали в кварцевую ампулу, в которой создавали вакуум 0,66 Па. Затем ее запаивали, нагревали до температуры 350°C и выдерживали 1 ч. Во втором случае дефекты в кристалле декорировались после облучения образцов рентгеновским излучением. Вдоль дислокационных линий появлялись микроскопические поры.

Для декорирования поверхности ионных кристаллов используют благородные металлы. Однако даже при повышенных температурах $300\text{—}400^\circ\text{C}$ эти металлы обладают слабо выраженной селективностью по отношению к различным активным центрам. Кроме того, не исключена возможность осаждения частиц на бездефектные участки поверхности. Более подходящими для декорирования являются вещества с кристаллической решеткой низкой симметрии, сильными анизотропными свойствами. Такими качествами обладает висмут. Использование висмута снижает температуру декорирования до $80\text{—}110^\circ\text{C}$, создает возможность выявления активных

центров, различных по своей природе и ориентации, исключает зарождение кристалликов на совершенных участках поверхности.

Экспериментальные работы позволили установить, на каких дефектах преимущественно зарождаются частицы конденсата в условиях вакуумного декорирования. Путем сравнения исследуемых образцов с эталонами отмечено, что происходит образование частиц золота на атомах примесей, вакансиях, центрах окрашивания, а также на поверхностных дефектах деформационного происхождения и дефектах роста. Выявить весь спектр точечных дефектов можно с помощью методики многократного декорирования. Она состоит в том, что вначале конденсируется одна порция вещества. Затем проводится повторное декорирование, но уже при более высокой температуре. В процессе многократного декорирования выявляются как сильные центры зарождения частиц, так и более слабые. Эта методика пригодна для наблюдения миграции точечных дефектов и их скоплений.

Применение электронной микроскопии для определения структурных несовершенств позволяет исследовать вещества с высокой плотностью дефектов. Малининым Ю. С. с сотрудниками методом прицельных углеродных реплик изучена топография поверхности свежих сколов синтетических материалов $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и включающего их портландцементного клинкера. Было установлено, что плотность дислокаций в алите 10^{12} — 10^{13} , белите $(0,5—1)\cdot 10^{12}$, промежуточном веществе $10^{12\text{M}-2}$.

Для исследования дефектов на атомном уровне можно использовать автоионную микроскопию (часто разрешение составляет $0,2—0,3$ нм). Наиболее эффективным способом изготовления образца является электрополировка, однако некоторые материалы обрабатываются в кислотах, щелочах и т. д. Окончательное формирование поверхности образца производится в микроскопе путем испарения полев.

§ 5. ИДЕНТИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛОВ ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ МИКРОСКОПОМ

Электронно-микроскопическая картина полиминеральных и поликристаллических вяжущих материалов и изделий из них сложна и весьма трудно расшифровывается. Сложность картины усугубляется большим разнообразием методов препарирования, способов съемки и работой специалистов при разных увеличениях микроскопов. Поэтому метод электронной микроскопии чаще всего используется для изучения конкретных вопросов в проводимом исследовании. Вместе с тем информация по электронно-микроскопическим картинам вяжущих материалов и изделий из них, содержащаяся в работах Ю. С. Малинина, У. Ш. Папиашвили, А. Г. Холодного, Л. Г. Шпыновой, З. М. Ларионовой и др., позволяет провести приближенное обобщение описания внешнего вида кристаллов при больших увеличениях (табл. 16).

Минерал	Материал	Метод исследования		
		просвечивающая микроскопия	метод реплик	сканирующая микроскопия
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Клинкер		Чистая («зеркальная») поверхность; поверхность, разделенная на блоки размером 0,2—0,3 мкм; дендриты	Полиэдры
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$				Округлые зерна
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$				Зерна неопределенной формы
$6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$				
CaO	Известь	Округлые, сильно агрегированные Гексагональные пластинки или призмы; округлые пластинки и сферолиты; цепочки из округлых пластинок; во-	Чистая поверхность и со слабо выраженными ступеньками; иногда на сколе наблюдается пакет ступенек скольжения. На поверхности могут быть фигуры спирального роста	Зерна округлой формы
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (портландит)	Известь, затвердевший известковый раствор, известково-кремнеземистый и портландцементный камень			Поверхность с фигурами спирального роста Гладкие поверхности, тончайшие параллельноупакованные пластинки с ромбическим, реже гексагональным краем ступенек

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

CSH (I)
($\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1,5$)

Тоберморит 11 Å
 $\text{Ca}_5 (\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
CSH (II)
($\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 1,5$)

Гипсовый камень

Цементное тесто, твердеющее при низких температурах; смесь извести и кварца с низким отношением C/S, твердеющая при $T = 373 \text{ K}$; продукт гидратации C_3S , суспендированный в сильно пересыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Продукт гидротермальной реакции между кварцем и известью; продукт гидратации C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$; продукты высокотемпературной гидратации цементного теста

локнистые каркасы; тонкие плиточки с двумя параллельными ребрами, испещренные внутренними штрихами или трещинами, параллельными этим ребрам

Призмы; иглы; удлиненные пластинки; сrostки

Тонкие пластинки; листочки; искривленные листочки; листочки, свернутые в длинные и довольно толстые волокна; волокнистые и нитевидные агрегаты; крупные, плоские пластинки; хлопья с войлокообразной текстурой тонковолокнистых частиц на гранях

Пучки крупных волокон; длинные прямые стержни; тонкие пластинки, расщепленные на полоски; плотные агрегаты тонких волокон; длинные и толстые иглы или стержни

Призмы; удлиненные пластинки; сrostки

Волокнистые агрегаты; иглки; чешуйки; пластинки, закрученные в трубки

Волокна; тонкокристаллические образования плотной структуры

Призмы; удлиненные пластинки; сrostки

Деформированные пластинки; диски; чешуйки; волокна

Мелкие иглообразные кристаллы; иглы ветвятся, образуя дендритоподобную структуру

Минерал	Материал	Метод исследования		
		просвечивающая микроскопия	метод реплик	сканирующая микроскопия
α -Гидрат C_2S $Ca_2(SiO_4H)OH$	Портландцементное тесто автоклавного твердения; известково-кремнеземистые материалы автоклавного твердения	Непрозрачные кристаллические фрагменты; призматические пластинки	Столбчатые, пластинчатые кристаллы	Призматические пластинки
Ксонотлит $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$	Продукт гидротермального твердения известково-кремнеземистых и цементно-кремнеземистых смесей	Длинные, гибкие, волокнистые, нитевидные кристаллы	Длинные волокна; нитевидные кристаллы; призмы	Длинные волокна; нитевидные кристаллы
Фошагит $Ca_4Si_3O_8(OH)_2$	То же	Длинные гибкие волокна; нитевидные кристаллы; иглы	Длинные волокна; нитевидные кристаллы, иглы	Длинные иглы; нитевидные кристаллы; волокна
Гиролит $8CaO \cdot 12SiO_2 \cdot 9H_2O$	Продукт гидротермального твердения известково-кремнеземистых и цементно-кремнеземистых смесей	Гексагональные пластинки и чешуйки	Гексагональные пластинки и чешуйки	Гексагональные пластинки и чешуйки
Гиллебрандит $Ca_6Si_3O_8(OH)_6$	Продукт гидротермального твердения портландцемента и высококремнеземистых цементов	Волокнистые и нитевидные кристаллы; метелкообразные или пучкообразные агрегаты; веретенообразные агрегаты	Радиальная волокнистая масса; иглы; волокна	Длинные волокна; сферолиты

Трехкальциевый гидросиликат $\text{C}_3\text{S}_2\text{O}_7(\text{OH})_8$

Волластонит CaSiO_3

$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

CSH-гель

Гидроалюминат кальция C_3AH_6 (куб.)

Пластинчатые гидроалюминаты кальция C_4AH_7-19

Продукт гидратации теста C_3S после длительного твердения при повышенных температурах
Продукт дегидратации гидросиликатов кальция

Продукт ранней гидратации силикатов кальция

Продукт гидратации C_3S , C_2S и портландцемента при нормальных условиях

Цементное тесто; продукт гидратации C_3A

Первичные продукты гидратации алюминатных компонентов цемента

Длинные иглы или стержни, часто с расширением в виде листочков или цилиндров на концах

Иголки; таблички; удлиненные пластинки с расщепленными краями
Игольчатые кристаллы; сферические агломераты; ромбические плитки с закругленными углами

Сигарообразные частицы; частицы, состоящие из тонких листов

Кубические кристаллы

Строго гексагональные пластинки

Длинные гексагональные призмы; иглы

Иголки; удлиненные пластинки с расщепленными краями

Призматические кристаллы

Шаровидные частицы в виде мелкозернистых сферических соединений, составленных из тончайших пластинчато-волоконистых переплетений; сигарообразные частицы, состоящие из тонких листов; неупорядоченные игольчатые прорастания; иногда иглы, ширина которых больше, чем толщина, ветвятся, образуя дендритные формы

Кубические и октаэдрические кристаллы

Гексагональные пластины, имеющие гладкую поверхность

Гексагональные длинные призмы; иглы; сфериты

Иголки; щепкообразные кристаллы; пластинки с расщепленными краями

Призматические кристаллы

Сетчатые частицы; плотные образования, состоящие из тонких листов; игольчатые частицы; сигарообразные частицы в виде округлых масс с выступающими иглами; иглы; округлые зерна

Темные округлые частицы; ромбические додекаэдры

Гексагональные пластины

Минерал	Материал	Метод исследования		
		просвечивающая микроскопия	метод реплик	сканирующая микроскопия
Гидрокарбоалюминат кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Первичные продукты гидратации алюминатных компонентов цемента	Неправильные гексагональные пластинки	Гексагональные пластинки неправильной формы	Гексагональные пластинки; листообразные кристаллы; округлые зерна
Гидросульфоалюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$	Продукт гидратации C_3A в присутствии $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Нити; иглы; гексагональные призмы с резко очерченными концевыми гранями	Игольчатые кристаллы; призмы	Длинные и короткие игольчатые кристаллы
Моносульфоалюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	То же	Пластины призматического габитуса; гексагональные таблички	Гексагональные пластины	Гексагональные пластины
Гидроалюминат кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Продукт гидратации CA и CA_2	Тонкие волокна	Волокна; иглы	Призматические кристаллы, способные образовывать дендриты и объединяться в пространственные структуры
Гидроалюмоферрит кальция $3\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Продукт гидратации алюмоферритов кальция	Округлые частицы; пластинки	Пластинчатые шестигольные кубические и ромбические кристаллы	Зерна в форме пентагонододекаэдров

Al_2O_3 $\text{Al}(\text{OH})_3$	Продукт гидратации алюминатных минералов	Аморфная масса	Аморфная масса	Аморфная масса
Fe_2O_3 $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$	Продукт гидратации ферритовых минералов	Чешуйки	Скрытокристаллическая масса	Неправильные деформированные чешуйки
Гидроферрит кальция C_3FH_6 ; $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Продукт гидратации ферритов кальция	Гексагональные пластинки	Неправильные гексагональные пластинки	Гексагональные диски
Арагонит, ватерит	Продукт карбонизации CSH (I), тоберморита 11 \AA	Веретенообразные частицы, состоящие из пучков параллельных волокон	Игольчатые, волокнистые образования	Игольчатые и волокнистые образования
Кальцит	Продукт карбонизации гидроксида кальция в продуктах гидратации вяжущих	Пластинчатые кристаллы, имеющие форму ромба	Пластинки, имеющие форму ромба	Кристаллы в виде ромбоэдров и ромбоэдрических призм
Гидрогранаты $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot (6-2x)\text{H}_2\text{O}$	Продукт автоклавного твердения известково-алюмокремнеземистых композиций	Кубические кристаллы	Кубические кристаллы	Кубические кристаллы с округлыми вершинами
SiO_2 (кварц)	Кварцевый песок в затвердевших известково-песчаных и цементно-песчаных материалах	Угловатые и округлые зерна	Раковинистый, зеркально-гладкий, или ручьевого, рельеф	Поверхность с ромбоэдрическими выступами

Другие методы исследования материалов

Помимо изложенных в гл. 1—6 методов исследования известно большое число других методов и методик, позволяющих определять специальные свойства веществ: физико-механические, термические, электрические, магнитные и др.

Плотность. Массу единицы объема материала в абсолютно плотном состоянии (плотность) определяют на различных приборах. Наиболее точные результаты можно получить при использовании метода пикнометра. Обычно применяемый пикнометр представляет собой стеклянную колбочку с длинной цилиндрической шейкой вместимостью 25 или 50 см³. Навеску в 0,010—0,015 кг высокодисперсного порошка, проходящего через сито с 10 000 отв/см², помещают в пикнометр, который заполняют инертной жидкостью, не взаимодействующей с порошком (например, ксилолом), и после ряда взвешиваний рассчитывают плотность вещества по формуле

$$d = \frac{(m_1 - m)(d_k - d_b)}{m_3 + (m_1 - m) - m_2},$$

где m , m_1 , m_2 , m_3 — масса соответственно чистого пикнометра, пикнометра с порошком, пикнометра с порошком и ксилолом, пикнометра с ксилолом, г; d , d_k и d_b — соответственно плотность порошка инертной жидкости и воздуха при температуре опыта, г/см³.

Плотность портландцемента $(3-3,2) \cdot 10^3$, гипса $(2,5-2,7) \times 10^3$ кг/м³.

Пористость. Порограмму пористого тела с эквивалентным радиусом пор 2,5—3500 нм можно получить на ртутной порометрической установке П-3М, состоящей из порометров низкого и высокого давлений. Ртуть, вдавливаемая в пористое тело, преодолевает сопротивление, численно равное величине произведения периметра поры на поверхностное натяжение ртути и косинус угла смачивания.

Объем вдавленной в поры материала ртути (и объем пор) определяют по величине электросопротивления электроцепи, используя соответствующую формулу. Так, для радиуса пор круглого сечения

$$r_{\text{эКВ}} = - \frac{2\sigma \cos \theta}{p},$$

где $r_{\text{эКВ}}$ — эквивалентный радиус пор, м; σ — поверхностное натя-

жение ртути, Н/м; θ — угол смачивания, град; p — давление ртути, Н/м².

С увеличением давления ртуть проникает во все более мелкие поры материала. На поровере высокого давления можно создать давление от $9,81 \cdot 10^4$ до $9,81 \cdot 10^8$ Па, что позволяет ртути проникать в поры размером от $1,5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ м. Интегральную порограмму в координатах «объем пор V — логарифм эквивалентных радиусов $\lg r$ » строят на основании результатов измерений на обоих пороверах. Объем пор выражают в м³/кг или м³/м³. Дифференциальные кривые пористости получают обработкой интегральных кривых, разделяя их на определенные отрезки. Эти кривые в координатах $\Delta V/\Delta \lg r$ — $\lg r$ характеризуют относительное количество пор данного размера.

Предложена следующая классификация пор в цементном камне и бетоне: поры (r_1) размером более 10^{-6} м — крупные; размером 10^{-6} м $> r_2 > 10^{-7}$ м — макропоры капиллярные; размером 10^{-7} м $> r_3 > 10^{-8}$ м — микропоры; размером $r_4 < 10^{-8}$ м — субмикропоры.

Поровер низкого давления в установке П-3М состоит из стеклянного резервуара для образца, манометрической системы для определения давления ртути, форвакуумного и диффузионного насосов. Поровер высокого давления состоит из стального цилиндра, масляного насоса, ультратермостата, моста постоянного тока и стеклянного резервуара для образца.

Прочность при сжатии. Предел прочности при сжатии определяют на образцах разного размера, но имеющих форму куба, путем раздавливания их на гидравлическом прессе. Прочность $R_{сж}$, Па вычисляют по формуле

$$R_{сж} = F/S,$$

где F — разрушающее усилие, Н; S — площадь поперечного сечения образца, м².

Испытание материалов на прочность на машине «Инстрон» (Англия) позволяет записать кривую деформации образцов по мере их нагружения. Испытывают 6—12 образцов и вычисляют среднее значение прочности.

Прочность портландцементного камня $\sim 5 \cdot 10^7$ Па, мрамора $\sim 2 \cdot 10^8$ Па, базальта $\sim 4 \cdot 10^8$ Па, стекла $2 \cdot 10^9$ Па.

Прочность при растяжении. Прочность на разрыв материалов определяют на образцах разной формы и размеров, относя разрушающую нагрузку к площади сечения, по которой произошел разрыв образца. Формула для расчета прочности при растяжении R_p , Па:

$$R_p = F/S$$

где F — разрушающая нагрузка, Н; S — наименьшая площадь сечения, м².

Прочность при разрыве определяют на специальных разрывных машинах, оснащенных нижним и верхним захватами (креплениями) образца: ГМ-500, Инстрон и др. Машины имеют устройства

для записи диаграмм удлинения и разрыва образца. Испытывают 6—12 образцов.

Прочность при изгибе. Испытание проводят на цилиндрических или прямоугольных образцах или пластинках разного размера на тех же машинах, что и определение прочности на растяжение, только при этом в машинах заменяется зажимное устройство. Для образцов круглого сечения

$$R_{\text{изг}} = \frac{8Fl}{\pi D^3};$$

для образцов прямоугольного сечения

$$R_{\text{изг}} = \frac{3Fl}{2b\delta^2},$$

где F — разрушающая нагрузка, Н; l — расстояние между опорами, м; D — диаметр образца, м; δ — толщина пластинки, м; b — ширина пластинки, м.

Прочность при ударном изгибе. Это работа в Н·м, отнесенная к 1 м² площади поперечного сечения образца, которую нужно затратить на разрушение его. Прочность при ударном изгибе характеризует ударную вязкость материала Н·м/м². Образцы для испытаний асбестоцемента имеют размер 0,025×0,070 м при толщине 0,008 м, для испытания стекла — 0,025×0,120 м при толщине 0,006 м. Испытание производят на маятниковых копрах МК-0,5; МК-05-1; ПХС-20 и др. Копры состоят из массивной чугунной плиты, двух стоек с маятником и опор для крепления образца. Маятник, поднятый на разные высоты, обладает различной потенциальной энергией; падая, он разрушает образец. Величину ударной вязкости (a_i) определяют по формуле

$$a_i = A/\delta b,$$

где A — работа разрушения, Н·м; δ и b — соответственно толщина и ширина образца, м.

Прочность при ударе. Сопротивление материала удару косвенно характеризует его хрупкость; оно измеряется работой (A), затраченной на разрушение единицы объема (V) материала. Определяют эту прочность, сбрасывая стальной шар с разной высоты на образец материала, имеющий форму кубика или пластинки. Устройства для сбрасывания шара имеют разную конструкцию.

Определение прочности неразрушающими методами. Такие методы разработаны для определения прочности бетонных образцов. Имеется аппаратура для определения прочности импульсным и ультразвуковым методом (УКБ-1, ДУК-20), резонансным и радиометрическим методами.

Модуль упругости. При простом одностороннем растяжении или сжатии под напряжением σ образец материала удлиняется и в нем возникает сопротивление деформации, называемое модулем продольной упругости (E). Численно он равен отношению нормального напряжения σ к относительному удлинению ϵ , вызывае-

мому этим напряжением в направлении его действия: $E = \sigma/\epsilon[H/M^2]$. Для определения E изготавливают из материала пластинку или стержень, устанавливают на них в специальном устройстве груз, вызывающий их прогиб, измеряют величину этого прогиба с точностью до $0,2 \cdot 10^{-6}$ м (оптическим длинномером ИЗВ-1) и рассчитывают значение показателя. Так как модуль упругости не зависит от величины нагрузки, то значение последней может быть различным (обычно 0,5—0,75 от разрушающей). Модуль упругости образца прямоугольного сечения определяют по формуле

$$E = \rho l^3 / 4 f \delta^3 b,$$

где ρ — нагрузка, Н; l — расстояние между опорами, м; f — стрела прогиба, м; δ — толщина образца, м; b — ширина образца, м.

Модуль упругости определяют также ультразвуковым методом по скорости прохождения ультразвука через образец. Для этого используют различные ультразвуковые установки ИЧМК (СССР), EDT/6 (Англия), E-J Metr Kottas (ФРГ), SBS-40 (Франция) и др.

Твердость. Твердость — это свойство материала сопротивляться проникновению в него другого тела, не приобретающего при этом остаточных деформаций.

В минералогии твердость определяют методом царапания, пользуясь при этом шкалой твердости Мооса. По гладкой поверхности минерала проводят, слегка надавливая, острым углом минерала-эталоны из шкалы Мооса и анализируют полученную черту. Если она видна и сохраняется после стирания пальцем, то минерал-эталон тверже испытуемого, если нет — мягче (шкала твердости Мооса: 1. Тальк. 2. Гипс. 3. Кальцит. 4. Флюорит. 5. Апатит. 6. Ортоклаз. 7. Кварц. 8. Топаз. 9. Корунд. 10. Алмаз).

Твердость материалов определяют вдавливанием в них стального шарика (по Бринелю), алмазного конуса (по Роквеллу), алмазной пирамидки — метод микротвердости.

Теплоемкость. Удельная теплоемкость Дж(кг·град) равна количеству теплоты (Дж), которое нужно затратить, чтобы повысить температуру единицы массы тела на 1°C. Так как теплоемкость изменяется с изменением температуры тела, то при технических расчетах используют среднее значение теплоемкости в данном интервале температур. Теплоемкость грамм-атома химического элемента называют атомной теплоемкостью, моля — молярной теплоемкостью, единицы объема (например, 1 м³) — объемной теплоемкостью.

Для определения удельной теплоемкости (C) берут кусковой материал массой 0,100, 0,150 кг, нагревают его до выбранной температуры и сбрасывают во внутренний сосуд с водой калориметра, тщательно фиксируя на всех стадиях опыта температуру материала и воды. Удельная теплоемкость

$$C = \frac{(\sigma_B + w)(t - t_2)}{\sigma_0(t_1 - t)},$$

где σ_0 и σ_B — соответственно массы исследуемого образца и воды

в сосуде калориметра, кг; t , t_1 и t_2 — температура соответственно максимально нагретой воды в калориметре, нагретого образца, воды в калориметре в момент погружения в нее нагретого образца, °С; ω — водяной эквивалент (теплоемкость) калориметра, Дж.

Теплопроводность. Теплопроводность — способность веществ самопроизвольно передавать тепловую энергию в направлении более низкой температуры за счет колебательного движения частиц. Количественная мера теплопроводности — коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·град); он равен количеству теплоты, проходящего за 1 ч через площадку в 1 м^2 при разности температур в 1°С на 1 см перпендикулярно к этой площадке. Теплопроводность определяют при стационарном или нестационарном тепловом потоке.

Для определения λ при стационарном тепловом потоке образец (пластинку) материала закрепляют между металлическими прокладками прибора. Тепловой поток от одной нагреваемой электропотоком пластинки проходит через образец и поглощается второй пластинкой. Величину λ рассчитывают по формуле

$$\lambda = Q\delta/\Delta t S,$$

где Q — количество теплоты, прошедшей через образец в единицу времени, Дж/с; S — площадь образца пластинки, м^2 ; δ — толщина пластинки, м; Δt — разность температуры нагреваемой и охлаждаемой сторон пластинки, град.

Коэффициент теплового расширения (к.т.р.). Линейным к.т.р. α называется относительное удлинение тела при нагревании его на 1°С . Так как величина линейного к.т.р. зависит от температуры, то используют среднее значение в данном интервале температур. Для определения линейного к.т.р. обычно используют dilatометры различной конструкции.

Исследуемый образец, имеющий форму цилиндрического стержня ($d \approx 0,004—0,005$ м; $l \approx 0,05$ м), помещают в жароупорную трубку, находящуюся в печи, присоединяют к одному из его торцов тонкий стержень, соединенный с индикатором — микрометром. При разогреве печи и образца последний расширяется и оказывает давление на тонкий стержень, который перемещается на определенную величину в соответствии с линейным к.т.р. материала. Величину линейного к.т.р. материала рассчитывают по формуле

$$\alpha = \frac{l_t - l_0}{l_0 (t_t - t_0)},$$

где l_0 и l_t — длина образца материала соответственно при начальной и заданной температурах, м; t_0 и t_t — соответственно начальная и заданная температура, °С.

Коэффициент объемного расширения β показывает увеличение единицы объема тела при нагревании на 1°С . Величина $\beta = 3\alpha$, т. е. объемный к.т.р. в 3 раза больше линейного.

Для определения к.т.р. используют кварцевые и корундовые dilatометры ДКВ-1, ДКВ-2 и др.

Уменьшение длины (объема) образцов, происходящее при по-

нижении температуры до -100°C , определяется с помощью низкотемпературных dilatометров.

Теплота образования. Теплотой образования называется тепловой эффект реакции образования данного соединения из простых веществ, отвечающих наиболее устойчивому состоянию элементов при данной температуре. Теплоту образования относят к любому количеству вещества, например к 1 кг или к 1 кмоль соединения (Дж/кг; Дж/кмоль). При определении теплот образования соединений практически не пользуются прямыми калориметрическими измерениями, а применяют различные косвенные методы.

Теплота гидратации. Это количество теплоты, выделяющееся в результате протекания реакций взаимодействия минералов с водой. Теплоту гидратации определяют прямым и косвенным методами.

При прямом методе в калориметре фиксируют то количество теплоты, которое непосредственно выделяется при протекании процесса гидратации.

Косвенный метод основан на установлении разности теплот растворения исходных вяжущих материалов и этих же материалов, но после определенного времени гидратации. Разность теплот растворения (ΔQ) представляет собой количество теплоты, выделенное системой за прошедший период времени гидратации. Теплоту гидратации q вычисляют по формуле

$$q = Q/m,$$

где m — масса материала, кг; Q — общее количество выделенной теплоты за данный промежуток времени, Дж.

Для нахождения теплот гидратации и растворения используют изотермические и адиабатические калориметры различной конструкции. В последние годы широкое распространение получили микрокалориметры.

Теплота смачивания. Смачивание есть адсорбция жидкости твердым телом, обусловленная силами электрического притяжения. Теплота смачивания пропорциональна реагирующей поверхности и увеличивается с ее возрастанием. Для определения теплоты смачивания пригодны калориметры различной конструкции, но с высокой чувствительностью измерительных ячеек (например, ТПИ-НИСИ).

Электрическая проводимость. Твердые силикатные материалы обнаруживают небольшую электрическую проводимость. Она носит, как правило, ионный характер, т. е. силикаты относятся к проводникам второго рода. Электрическую проводимость диэлектриков обычно оценивают сопротивлением, выраженным в обратных омах $[1/(\text{Ом} \cdot \text{м})]$.

Удельное объемное сопротивление ρ_v материала определяют путем измерения силы тока, проходящего через испытуемый образец при некоторой разности потенциалов между электродами. Используют несколько методов; метод зеркального гальванометра, методы мегомметра и электромметра.

При измерении ρ методом мегомметра используют ламповые мегомметры типа МОМ-2М для измерения сопротивления от 10^2 до 10^9 Ом и мегомметры типа МОМ-3 для сопротивлений от 10^2 до 10^{11} Ом. Для измерения более высоких сопротивлений используют тераомметры типа Ф-507 с пределами измерений от 10^8 до 10^{13} Ом. Плоский испытуемый образец подключают к калиброванному сопротивлению прибора и через систему пропускают ток, производя соответствующие измерения. Удельное объемное сопротивление (ρ_V Ом·м) рассчитывают по формуле

$$\rho_V = \frac{\pi D_0^2}{4\delta} R_V,$$

где R_V — измеренное значение объемного сопротивления, Ом; D_0 — вычисляется из соотношения $D_0 = \frac{d_1 + d_2}{2}$ (d_1 — диаметр измерительного электрода, м; d_2 — внутренний диаметр охранного кольца, м); δ — толщина образца, м.

Удельное поверхностное сопротивление ρ_S , Ом·м, материала

$$\rho_S = \frac{\pi D_0^2}{g} R_S,$$

где R_S — измеренное значение поверхностного сопротивления, Ом; g — зазор между электродами, м.

Электропроводность растворов и расплавов. Измерение электропроводности проводят методом компенсации, т. е. сравнением неизвестного сопротивления с известным, используя различные схемы электрических цепей. Пробу водного раствора электролита помещают в кювету с электродами и измеряют сопротивление раствора R_x (Ом)

$$R_x = R_m AB/BB,$$

где R_m — величина стандартного сопротивления, Ом; AB и BB — левое и правое плечо реохорда, м.

При определении электропроводности расплавов ячейку и электроды изготавливают из платины, а измерительные устройства оставляют прежними.

Диэлектрическая проницаемость. Диэлектрическая проницаемость ϵ , Ф/м, численно равна отношению силы взаимодействия точечных электрических зарядов в вакууме к силе взаимодействия их в однородном диэлектрике. Она обусловлена поляризацией диэлектрика.

Величину диэлектрической проницаемости находят при помощи мостов переменного тока и резонансных схем. При использовании куметра Е9-4 готовят плоский или трубчатый образец и включают его в приборе параллельно конденсатору переменной емкости. Используя резонансный метод, определяют изменение емкости конденсатора. Диэлектрическую проницаемость вычисляют по формуле

$$\epsilon = \frac{14,4C_x\delta}{D^2} + \beta,$$

где C_x — емкость образца, Ф; δ — толщина образца, м; D — диаметр образца, м; β — относительная поправка на краевую емкость, Ф.

Величина ϵ некоторых веществ: эбонит 2,7—2,9; вода 81, кварц 3,5—3,6; стекло 5—16.

Диэлектрические потери. Диэлектрическими потерями называют ту часть электрической энергии, которая при прохождении переменного тока через материал превращается в теплоту. Величина потерь возрастает с увеличением напряжения на обкладках конденсатора, силы тока и $\cos\Theta$ (Θ — угол сдвига фаз между током и напряжением). Угол Θ у идеального диэлектрика равен 90° , а у реальных — меньше 90° на величину δ , поэтому диэлектрические потери принято измерять величиной рассеянной мощности, отнесенной к единице объема, а чаще всего углом сдвига фаз δ — «углом диэлектрических потерь» или тангенсом этого угла.

Угол диэлектрических потерь определяют на тех же образцах и приборах, что и диэлектрическую проницаемость, он равен:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{C_1(Q_1 - Q_2)}{Q_1 Q_2 (C_1 - C_2)},$$

где C_1 и C_2 — соответственно емкость конденсатора без присоединения образца к прибору и с образцом, Ф; Q_1 и Q_2 — соответствующие значения добротности конденсатора ($Q \approx 1/\operatorname{tg} \delta$).

Гальваномагнитные эффекты. Одним из гальваномагнитных эффектов является эффект Холла — явление возникновения в полупроводнике с текущим по нему током поперечного электрического поля под действием магнитного поля. Методика и аппаратура, основанные на использовании эффекта Холла, позволяют определять удельную электропроводность материала, тип электропроводимости, подвижность и концентрацию носителей заряда, ЭДС и постоянную Холла.

Определение величины рН водных растворов потенциометрическим методом. Потенциометрический метод анализа основан на измерении потенциала индикаторного электрода, который зависит от состава исследуемой системы. Водородным показателем рН называют отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода. рН нейтрального раствора равняется 7; кислых изменяется от 7 до 0, щелочных — от 7 до 14.

рН определяют на специальных приборах различной конструкции ЛП-58, ЛПУ-01 и др., использующих компенсационный принцип. В анализируемый раствор погружают 2 электрода: индикаторный (стеклянный) и электрод сравнения (каломельный). В зависимости от концентрации ионов водорода в растворе на электродах возникает различная электродвижущая сила, которая компенсируется противоположно направленной ЭДС и измеряется. В качестве исследуемого раствора берут непосредственно растворы твердых тел. Можно также измерить рН гидратирующихся цементных паст (но только до начала схватывания).

Определение характера распределения веществ в материале (авторадиографический анализ). При контрастном контактном методе анализа в исследуемое вещество вводят радиоактивный изотоп или облучают вещество потоком ядерных частиц; активированный материал приводят в прямой контакт с фотоматериалом и выдерживают в кассетах в течение необходимого времени (экспозиция). Места пленки, находившиеся в зоне локализации радиоактивного изотопа, засвечиваются и после ее проявления темнеют. Пленку с засвеченными местами качественно и количественно анализируют под микроскопом. Авторадиографический анализ по характеру даваемой информации близок к рентгеновскому микроанализатору. С его помощью можно установить распределение легирующих элементов в спекшихся материалах, однородность порошков и т. п.

Идентификационные характеристики соединений, входящих в состав природных сырьевых материалов

При производстве вяжущих веществ в качестве сырьевых материалов используются мрамор, мел, известняки, глины, мергели, бокситы, гипс, магнезит, кварцевые породы, железосодержащие руды, лёсс, каолин и др. В составе природных сырьевых материалов присутствуют небольшие (1—10%) примеси полевых шпатов, магнезита, доломита, соединений, содержащих марганец, барий, титан, фосфор, хром и другие элементы.

Задача исследования природных материалов поэтому состоит как в идентификации основных минералов, складывающихся породу, так и определении вида и количества сопутствующих («второстепенных», «малых примесей») веществ.

Крупнокристаллические природные материалы, такие, как известняки, мрамор, мел, магнезит, доломит, кварцевые породы, идентифицируются легко, так как при их исследовании все методы физико-химического анализа дают достаточно полную информацию. Мелкокристаллические глинистые породы, содержащие в том или ином количестве аморфные минералы, а также гидрослюда переменного состава, идентифицируются с трудом. В этом случае осуществляют специальное препарирование объектов с целью выявления какого-либо одного показателя и исследование проводят всеми возможными методами (комплексом методов).

Соединения, содержащиеся в природных материалах в небольшом количестве, идентифицируются преимущественно или химическим, или спектральным методами. Возможности других методов ограничены. Затрудняют идентификацию прорастания кристаллов этих примесей с кристаллами основных минералов.

Минералы, характеристики которых приведены в этой главе, входят в состав многих горных пород, используемых в технологии вяжущих материалов и строительной индустрии.

Аргиллит — осадочная твердая, камнеподобная, не размокающая в воде глинистая порода, образовавшаяся из глин в результате их уплотнения, дегидратации и цементации. Основную массу породы составляют глинистые минералы — гидрослюда, каолинит, монтмориллонит с примесями кварца, полевых шпатов, слюд, хлоритов и т. д. Отличается высоким содержанием кремнезема (50—80%), глинозема (20—50%) и небольшим содержанием щелочей.

Асбест — волокнистые минералы, обладающие способностью

расщепляться на тонкие и прочные волокна. По химическому составу представляют собой в основном водные силикаты магния, а также двух- и трехвалентного железа, натрия, кальция с примесями алюминия, калия, никеля, марганца и т. д. Асбестовые минералы разделяются на группы серпентина и амфибола, известные на практике под названием хризотил-асбеста и амфибол-асбеста. Наиболее практическое применение имеет хризотил-асбест, меньшее — амфибол-асбесты, к которым относятся крокидолит, амозит, антофиллит и др.

Базальт — излившаяся основная горная порода, состоящая в основном из плагиоклазов (лабрадор, битовнит, реже анортит), пироксенов (метасиликатов с цепочечной структурой), оливинов (твердых растворов в изоморфном ряду $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ — $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), биотита, вулканического стекла и некоторых других минералов. В зависимости от текстурных и структурных особенностей имеет много разновидностей, в частности базальты полнокристаллические, тонкозернистые, с преобладанием стекловидной фазы и т. д. Обычно плотная порода, но нередко обладает пористой текстурой. Относится к наиболее распространенным породам — на долю базальта приходится более 20% магматических пород.

Бентонит — осадочная порода, состоящая в основном из глинистых минералов группы монтмориллонита; кроме них в бентонитах содержатся также гидрослюда, каолинит, сепиолит, палыгорскит и др. Отличается высокой дисперсностью, пластичностью, способностью к катионному обмену, сорбционными свойствами. Синонимы — бентонитовая глина, отбеливающая глина, местные названия — кил, асканит, гумбрин и т. д.

Боксит — осадочная или элювиальная порода, богатая гидроксидами алюминия (гидраргиллитом, диаспором, бемитом); в нее также входят гидроксиды железа, гематит, глинистые минералы, кальцит, некоторые кремнеземсодержащие породы и т. д. Бокситы — твердая камнеподобная, реже мягкая глиноподобная тонкодисперсная порода разнообразной окраски (преобладают красные и коричневые бокситы).

Габбро — глубинная магматическая горная порода, образовавшаяся в результате застывания и кристаллизации базальтовой магмы. Состоит в основном из приблизительно равных количеств основных плагиоклазов (от лабрадора до анортита) и моноклинных пироксенов (диопсида, диаллага), а также оливинов и некоторых других примесных минералов. Основные оксиды: SiO_2 (45—50%); Al_2O_3 (15—25%); CaO (9—11%); MgO (6—8%); FeO (6—8%), а также Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O и др. Структура типичного габбро — равномерная среднезернистая, текстура, как правило, массивная, однородная, но встречается и полосчатая (ленточная).

Глины — осадочные породы, обладающие пластичностью в природном состоянии или при увлажнении водой, а при высыхании или обжиге сохраняющие приданную им форму и приобретающие определенную прочность. По своему составу относятся к группе водных алюмосиликатов. Преобладающие оксиды: Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O , а так-

же Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , K_2O , Na_2O и др. Главные минералы, так называемые глинистые минералы, относятся к группам каолинита, монтмориллонита, гидрослюд; кроме того, в глинах присутствуют хлориты, слюды, кварц, глауконит, галлуазит, минералы типа палыгорскита и сепиолита, оксиды и гидроксиды железа и т. д. Глины характеризуются высокой дисперсностью: более половины частиц имеют размер $<0,01$ мм, в том числе не менее 25% частиц размер $<0,001$ мм. Образуются в природе в результате разрушения и переоотложения коры выветривания осадочных пород, а также химического выветривания кристаллических горных пород, содержащих, в частности, полевые шпаты. В зависимости от условия образования глины отличаются большим разнообразием состава, структуры и свойств.

Гнейс — метаморфическая горная порода из группы кристаллических сланцев, характеризующаяся более или менее выраженной параллельной (сланцеватой или полосчатой) текстурой. Главные породообразующие минералы — полевые шпаты (ортоклаз, микроклин, плагиоклаз) — 40—60%; кварц — 20—30%; другие минералы (биотит, мусковит, амфиболы, пироксены) — 10—30%.

Гравий — 1. В геологии — рыхлая горная порода, состоящая из более или менее окатанных обломков и зерен размером 1—10 мм, образовавшихся в результате естественного разрушения (выветривания) плотных горных пород. 2. В строительстве — материал в виде окатанных кусков размером 5—70 мм из камня природного или искусственного происхождения. Природный гравий подразделяется на речной, озерный, морской и ледниковый. К искусственному гравию относятся, например, керамзитовый гравий, получаемый из легкоплавких глинистых масс; зольный гравий — из топливной золы и золошлаковых смесей и т. д.

Гранит — плотная магматическая полнокристаллическая глубинная порода, богатая кремнеземом и состоящая из полевого шпата (40—60%) и кварца (30—35%) с примесью других минералов (биотита, мусковита, амфиболов и др.). Одна из наиболее распространенных горных пород.

Грунты — любые горные породы, служащие объектом инженерно-строительной деятельности человека. По происхождению могут относиться к магматическим, осадочным или метаморфическим образованиям. По основным свойствам различают: скальные грунты с высокой механической прочностью (кристаллические, изверженные или метаморфические, а также плотно сцементированные осадочные породы); полускальные грунты (сцементированные осадочные породы, например гипс, ангидрит, известняки-ракушечники, вулканические туфы и др.); мягкие глинистые грунты (глины, су-глинки, лёссы); рыхлые несвязанные грунты (галечник, гравий, пески); мягкие рыхлые легко деформирующиеся грунты (почва, торф, илы, плавунные пески).

Диатомит — легкая рыхлая или слабосцементированная осадочная горная порода, состоящая преимущественно из микроскопических кремнистых панцирей одноклеточных диатомитовых водорос-

лей, иногда небольшого количества радиолярий и спикул губок. Основной оксид — активный кремнезем (70—98%). В качестве примесей содержит карбонаты, глинистые вещества, кварц, полевые шпаты, глауконит. В зависимости от условий образования различают диатомиты континентального (озерного, ледникового) и морского происхождения. При вторичных изменениях переходит в трепел и опоку.

Известняк — осадочная карбонатная горная порода, состоящая главным образом из кальцита, очень редко — из аргонита. Обычные примеси в известняках представлены глиной, кремнеземом, оксидами железа, иногда глауконитом и др. В зависимости от происхождения различают несколько разновидностей известняков, в частности органогенные известняки (например, мел, известняк-ракушечник), состоящие из остатков известковых раковин и панцирей различных организмов; обломочные известняки из карбонатных зерен различного размера; перекристаллизованные известняки (например, мрамор) из микрозернистого кальцита и т. д. Известняки весьма разнообразны по своей текстуре (слоистые, массивные, комковатые и т. д.), структуре (обломочные, кристаллически-зернистые, оолитовые, зоогенные и т. д.) и свойствам (плотные, мягкие, пористые и т. д.).

Каолин — глинистая порода, в состав которой входит преимущественно минерал каолинит, нередко с примесью галлуазита.

Кварцит — метаморфическая массивная или сланцевая горная порода, содержащая в основном зерна кварца, слившиеся в плотную, прочную массу или сцементированные аморфной кремниевой кислотой. В практике кварцитами называют плотные и прочные породы, состоящие почти исключительно из кремниевой кислоты в любой ее разновидности (собственно кварциты, опаловые песчаники, окремненные породы). Кроме кварца в кварцитах присутствуют примеси полевых шпатов, слюд, гематита, хлоритов, роговой обманки и других минералов. Кварциты могут содержать до 95—97% кремнезема. Образуются при метаморфизме в результате перекристаллизации кварцевых песчаников и некоторых магматических пород.

Лёсс — однородная тонкозернистая, обычно неслоистая рыхлая горная порода из мельчайших зерен кварца (в пылевидных и песчаных фракциях до 80—95%), глины, карбоната кальция с примесью гидроксидов железа, слюды, полевых шпатов и других силикатов, вулканического стекла и т. д. Для лёссов характерны значительная пористость и водопроницаемость. Образуются различным путем, обычно преобладают эоловые лёссы (перенесенные ветром).

Маршаллит — тонкодисперсная осадочная рыхлая или слабоуплотненная кварцевая горная порода, состоящая в основном из пылевидных угловатых неокатанных зерен кварца с небольшой примесью более крупных зерен кварца, глинистых частиц, полевых шпатов и пр. Содержание кварца достигает 90—95%. Размер частиц в основном < 0,01 мм. По технологическим свойствам подобен молотому кварцу или кварциту.

Мергель — осадочная глинисто-карбонатная горная порода, включающая карбонатную (кальцит, доломит) и глинистую (каолинит, монтмориллонит, гидрослюда) части с примесями кварца, полевых шпатов и т. д. В зависимости от соотношения карбонатной и глинистой частей возможен непрерывный ряд: глина, глинистый мергель, мергель, известковистый мергель, глинистый известняк, известняк. Мергеля, содержащие 75—80% CaCO_3 , называются цементными мергелями или натурами. Типичные мергеля преимущественно мягкие, мажущиеся, с землистым изломом породы. Образуются в природе при одновременном осаждении глинистого и карбонатного материалов.

Опока — осадочная кремнистая горная порода в основном (на 90%) из мелкозернистого аморфного водного кремнезема с примесями глинистого вещества, карбонатов, кремниевых органических остатков, кварца, полевых шпатов, вулканического стекла и т. д. Опока чаще всего представляет собой твердую породу с полураковистым изломом, реже встречаются мягкие разновидности. По минеральному и химическому составу опока близка к трепелу, отличаясь от него большей плотностью.

Перлит — кислое вулканическое водосодержащее стекло с концентрической скорлуповатой (перлитовой) структурой. Образуется при выносе из недр Земли кислого силикатного магматического расплава, содержащего воду (1—10%) в различных степенях связности. Состоит в основном из SiO_2 и Al_2O_3 с примесями Fe_2O_3 , MgO и др. Перлитами называют также обсидианы, витрофиры, пехштейны и другие вулканические породы, теряющие воду при прокаливании. Перлиты при нагревании способны вспучиваться с увеличением объема в 5—20 раз, образуя легкий перлитовый песок или щебень с объемной массой 100—500 kg/m^3 .

Песок природный — мелкообломочная сыпучая рыхлая горная порода с размером зерен от 0,1 до 3,0 мм, возникающая в результате разрушения различных горных пород. Состоит главным образом из зерен минералов — кварца, полевого шпата, слюды, карбонатов, обломков горных пород, иногда частиц скелетов организмов. Чаще всего встречаются кварцевые пески. Форма зерен окатанная или угловатая. В зависимости от условий образования пески разделяют на прибрежные, донные (морские и озерные), речные, ледниковые, золотые (перенесенные ветром), элювиальные (образующиеся при разрушении кристаллических горных пород).

Песчаник — связная осадочная горная порода, представляющая собой песок с размером зерен 0,1—2 мм, сцементированный кремнистой, гипсовой, глинистой, карбонатной, железистой и другой связкой. По составу основного минерала различают кварцевые, кварцево-полевошпатовые, кварцево-глауконитовые и другие песчаники. Наиболее прочны кварцевые песчаники с кремнистой связкой, менее прочны песчаники с глинистой связкой. По происхождению различают песчаники морские, речные, дельтовые, золотые и т. д.

Пуццоланы — магматические горные породы, состоящие из рыхлых или слабо сцементированных отложений вулканического пепла. Основные оксиды SiO_2 и Al_2O_3 , а также Fe_2O_3 , MgO , CaO , щелочные оксиды. В технологии вяжущих материалов под пуццоланами понимают минеральные добавки, которые, будучи смешаны с воздушной известью, придают ей способность к гидравлическому твердению. К таким материалам относятся породы вулканического (пепел, трасс, туф, пемза, перлит, обсидиан) или осадочного (диатомит, опока, трепел) происхождения, состоящие в основном из кремнезема и глинозема в активной реакционноспособной форме.

Сланцы — обширная группа метаморфических пород разного состава с характерной сланцеватой текстурой, обусловленной параллельным расположением чешуйчатых и таблитчатых минералов. По минералогическому составу сланцы разделяются на глинистые, кремнистые и т. д. Глинистые сланцы состоят из глинистых минералов (гидрофлюид, монтмориллонита, каолинита и др.), кварца, хлоритов, полевых шпатов; кремнистые — из водного аморфного кремнезема, мелкозернистого кварца, часто с примесью глины. Некоторые глинистые сланцы обладают способностью вспучиваться при обжиге.

Суглинки — грунты с содержанием 10—30% глинистых частиц.

Трепел — высокопористая, слабо сцементированная рыхлая осадочная порода, состоящая из мелких сферических частиц, содержащих опал (водный кремнезем), кристобалит, халцедон (скрытокристаллическая разновидность кварца). Обычные примеси — глинистые минералы, карбонат кальция, глауконит, слюды и др. Основной оксид — SiO_2 (70—93%). В природе образуется в результате глубокого изменения органогенного кремниевого материала (диатомитов, губковой биомассы и т. д.). В отличие от диатомита почти не содержит остатков организмов.

Туф — пористая или плотная горная порода различного происхождения. Различают туфы вулканические и известковые. Вулканические туфы возникают при уплотнении и цементации продуктов вулканических извержений и состоят из угловатых обломков, сцементированных пеплом, глиной или кремнистым материалом. По составу обломков среди вулканических туфов выделяют базальтовые, андезитовые, липаритовые и т. д. Известковый туф — пористая, ячеистая горная порода, образовавшаяся при осаждении карбоната кальция из горячих или холодных источников. Состоит в основном из кальцита.

Щебень — минеральный строительный материал в виде угловатых зерен неправильной формы, получаемых дроблением и рассевом природных (плотных или пористых горных пород, валунов, гравия) или искусственных (топливных или металлургических шлаков, вспученной глины) материалов.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — гидроксид алюминия ($M=77,98$; состав, %: Al_2O_3 65,37; H_2O 34,68; Al 34,56; O 61,60; H 3,84). Вариант формулы $\text{Al}(\text{OH})_3$. Существует в двух формах, называемых гидраргиллитом (гиббситом) и байеритом.

Гидраргиллит (гиббсит). Моноклинная сингония; простр. гр. $P2_1/c$; $a=8,68$, $b=5,07$, $c=9,72$ Å; $\beta=94^\circ 31'$; $Z=8$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
4,82	10	1,798	8	1,298	1
4,34	6	1,747	8	1,248	2
3,512	2	1,686	8	1,235	1
3,317	2	1,657	2	1,215	4
3,184	2	1,639	1	1,195	3
3,080	1	1,458	9	1,183	2
2,451	8	1,441	4	1,145	3
2,378	10	1,408	4	1,124	3
2,288	1	1,401	2	1,110	3
2,153	6	1,380	2	1,084	3
2,044	8	1,360	4	1,039	1
1,992	8	1,337	2	1,024	3
1,919	6	1,316	2		

Кристаллизуется в виде шестиугольных базальных пластинок с совершенной спайностью по базису: $n_g=1,587$, $n_m=1,566$, $n_p=1,566$; (+) $2V=0^\circ$; цвет белый с перламутровым блеском. ДТА: (—) 250—300°C (частичная дегидратация и образование бемита); (—) 500—550 (полная дегидратация бемита); (+) 800°C (переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Плотность 2,40 г/см³. Твердость 2,5—3,5. Растворимость в воде 0,00104 г/л (18°C). Может быть получен при гидролизе щелочных растворов алюминатов или при пропускании через них CO₂, а также при выщелачивании сплава CaO+Al₂O₃ при температуре выше 50°C.

Байерит. Метастабильная форма Al₂O₃·3H₂O. Моноклинная сингония.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
4,79	10	2,22	10	1,60	1
4,34	10	2,00	1	1,55	2
3,19	4	1,89	2	1,44	3
2,47	2	1,77	1	1,39	3
2,37	3	1,72	7	1,33	4
2,26	1	1,65	1	1,21	2

Обладает слабым двупреломлением; у байерита, высушенного при 110°C, $n_{cp}=1,583$, высушенного спиртом или эфиром, $n_{cp}=1,55$. ДТА: (—) 310—315°C (частичная дегидратация с переходом в бемит); (—) 500—550 (полная дегидратация бемита); (+) 800°C (переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Искусственный байерит получают старением геля бемита; байерит при этом образуется медленно в холодной воде и быстро в присутствии небольшого количества ще-

лочей. Длительное и интенсивное встряхивание со щелочью при 50—60°C приводит к переходу байерита в гидраргиллит. В природе не обнаружен.

AlO(OH) — гидрат глинозема ($M=59,98$; состав, %: Al_2O_3 85,0; H_2O 15,0; Al 44,99; O 53,36; H 1,65). Варианты формул: $HAIO_2$; $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Существует в двух формах, называемых диаспором и бемитом.

Диаспор. Ромбическая сингония; простр. гр. *Rnma*; $a=4,43$, $b=9,36$, $c=2,80$ Å; $Z=4$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
4,690	2	1,630	10	1,325	2
3,988	6	1,605	3	1,300	3
3,249	1	1,567	2	1,283	3
2,554	6	1,517	2	1,262	2
2,313	6	1,477	8	1,240	2
2,130	8	1,426	3	1,211	2
2,072	8	1,400	3	1,201	4
1,887	1	1,372	6	1,176	2
1,792	2	1,337	2	1,171	4
1,707	4			1,144	2
1,673	2			1,091	3

Бесцветные, серые, белые, реже бурые кристаллы, пластинчатые по (010), вытянутые вдоль оси c ; встречаются также слоистые массы; $n_g=1,750$, $n_m=1,722$, $n_p=1,702$; (+) $2V=84-85^\circ$; спайность совершенная по (010) и хорошая по (110). ДТА: (—) 540—585°C (выделение конституционной воды и разрушение кристаллической решетки); (+) 850—950°C (переход $\gamma-Al_2O_3$ в $\alpha-Al_2O_3$). В кислотах и KOH не растворяется. В H_2SO_4 разлагается лишь после сильного прокаливания.

Бемит. Ромбическая сингония; простр. гр. *Стст*; $a=3,69$, $b=12,2$, $c=2,86$ Å; $Z=4$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
6,2	6	1,646	7	1,248	2
3,6	8	1,577	2	1,221	2
2,344	10	1,521	6	1,206	2
1,975	3	1,452	8	1,175	4
1,849	10	1,430	4	1,156	4
1,766	3	1,379	5	1,131	6
		1,306	10	1,113	3
				1,026	2

Кристаллы в виде тонких чечевицеобразных табличек по (001), образующие плотные массы; $n_g=1,651$, $n_m=1,645$, $n_p=1,638$; (—) $2V=80^\circ$ — умеренный; также $n_g=1,661$, $n_p=1,646$; (+) $2V=80^\circ$. Светопреломление увеличивается с потерей воды при повышении температуры. ДТА: (—) $460-580^\circ\text{C}$ (удаление конституционной воды); (+) $850-950^\circ\text{C}$ (переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M=258,16$; состав, %: Al_2O_3 39,50; SiO_2 46,55; H_2O 13,95; Al 20,90; Si 21,77; O 55,77; H 1,56). Существует в виде трех форм: γ -форма — каолинит, β -форма — диккит, α -форма — накрит.

Каолинит — низкотемпературная γ -форма $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Структурная формула $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot (\text{OH})_4$ или $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_8$. Триклинная сингония; $a=5,16$, $b=8,94$, $c=7,38 \text{ \AA}$; $\alpha=91,8$, $\beta=104,5$, $\gamma=90,0^\circ$; $Z=2$.

Дифракционная характеристика природного каолинита Кыштымского месторождения (Урал):

$d, \text{ \AA}$	l	$d, \text{ \AA}$	l	$d, \text{ \AA}$	l
7,14	10	2,291	6	1,429	2
4,84	1	2,248	1	1,390	2
4,61	2	2,186	2	1,347	2
4,48	3	2,137	1	1,337	4
4,36	4	1,993	6	1,306	6
4,17	4	1,940	3	1,290	2
4,09	2	1,896	2	1,283	7
3,85	2	1,786	5	1,265	5
3,73	2	1,711	1	1,247	6
3,57	10	1,685	2	1,235	6
3,32	3	1,665	7	1,199	3
2,77	4	1,619	4	1,189	3
2,559	4	1,589	2	1,126	8
2,489	6	1,541	5	1,113	2
2,378	4	1,487	10	1,097	3
2,338	8	1,453	3	1,082	3

Кристаллы имеют вид псевдогексагональных чешуек и табличек, часто изогнутых в форме червеобразных агрегатов с наложением слоев, как в слюдах; хорошо образованные крупные кристаллы встречаются редко; отдельные чешуйки и пластинки бесцветны или реже окрашены в темно-желтый цвет, в плотных массах цвет белый, зеленоватый, красноватый; $n_g=1,566$, $n_m=1,565$, $n_p=1,561$; (—) $2V=20-55^\circ$ (68°); спайность совершенная по (001). ДТА: (—) $480-590^\circ\text{C}$ (выделение конституционной воды с разрушением кристаллической решетки); (+) $950-1050$ (кристаллизация аморфного кремнезема или образование муллита или силлиманита); (+) $1130-1250^\circ\text{C}$ (слабый эффект, наблюдающийся не у всех каолинитов, возможна кристаллизация остаточной аморфной SiO_2 после окончательного формирования муллита). На термогравиметрических кривых каолинита фиксируется потеря массы в интервале

температур 400—550°C, соответствующая удалению конституционной воды. Плотность 2,58—2,60 г/см³. Твердость 1 (2—2,5). Нерастворим в кислотах. Синтетически получают нагреванием смеси соответствующего состава в автоклаве при давлении 19,6—25,5 МПа в течение ~300 ч, можно получить также при обычной температуре. Тонкодисперсный природный минерал, образующийся при выветривании под влиянием воды и углекислоты горных пород, богатых полевыми шпатами и слюдами (гранитов, гнейсов и т. д.); в природе образует залежи каолиновых глин.

Диккит — β -форма $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Моноклинная сингония; $a=15$, $b=8,96$, $c=14,45$ Å; $\beta=96^\circ 50'$, $Z=4$.

Дифракционная характеристика природного диккита месторождения Нижний Нагольчик (Донбасс):

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
7,24	10	1,885	5	1,292	
4,99	2	1,872	3	1,262	3
4,48	6	1,793	3	1,240	3
4,18	4	1,659	8	1,110	3
3,59	8	1,564	4	1,079	3
2,597	5	1,498	5	1,035	4
2,534	5	1,461	4		
2,347	8	1,323	7		

Бесцветные кристаллы в виде базальных чешуек с совершенной спайностью по (001); $n_g=1,566$, $n_m=1,562$, $n_p=1,560$; (+) $2V=68—80^\circ$. Кривые нагревания диккита (ДТА) идентичны с кривыми нагревания каолинита. Плотность 2,62 г/см³. Твердость 2,5—3. Получают синтетически при температуре 350°C. Входит в состав глин; образуется в природе в результате низкотемпературных гидротермальных процессов, часто ассоциирует с сульфидами, доломитом и т. д.

Накрит — α -форма $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Моноклинная сингония; $a=5,15$, $b=8,95$, $c=28,70$ Å; $\beta=91^\circ 43'$; $Z=4$.

Дифракционная характеристика природного накрита:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
7,15	10	2,305	2	1,489	8
4,42	8	2,100	6	1,466	4
4,16	6	1,980	5	1,372	6
3,59	10	1,922	6	1,318	1
3,38	4	1,788	6	1,282	2
3,07	4	1,740	2	1,270	4
2,540	6	1,676	4		
2,416	10	1,618	4		

Кристаллы псевдогексагонального габитуса, обусловленного двойникованием; $n_g=1,563$, $n_m=1,562$, $n_p=1,557$; положительный или отрицательный; $2V=40^\circ$ (68° , 90°); спайность совершенная по (001) и хорошая по (010) и (110). При дегидратации часть воды сохраняется до температуры 600°C и выше. Плотность $2,5 \text{ г/см}^3$. Твердость 2,5—3. Природный минерал глин.

$(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — монтмориллонит. Структура минерала близка к пирофиллиту. Вариант состава: $m[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2] \cdot p[\text{Al}, \text{Fe}^{3+}]_2 \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Соотношение $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ в монтмориллоните может колебаться от 3,5 до 5, иногда достигает 8—9 и больше. К группе монтмориллонита относятся также минералы бейделлит и нонтронит. Моноклинная сингония; $a=5,15$, $b=8,95 \text{ \AA}$.

Дифракционная характеристика природного монтмориллонита (Грузия):

$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
6,30	о. сл.	3,06	ср.	1,71	ср.
6,09	о. сл.	2,60	с.	1,67	ср.
5,49	о. сл.	2,45	о. сл.	1,55	о. сл.
4,47	с.	2,22	сл.	1,51	о. с.
4,05	сл.	2,13	сл.	1,29	с.
3,78	сл.	2,00	сл.	1,25	с.
3,42	ср.	1,77	сл.		

Основными дифракционными максимумами минералов монтмориллонитовой группы являются линии с $d, \text{ \AA}$: 4,40—4,48; 2,54—2,60; 1,70—1,72; 1,66—1,68; 1,49—1,51; 1,30—1,32; 1,24—1,26. В некоторых образцах монтмориллонитов присутствует линия с $d=3,02$ —3,06 \AA . Микроскопически идентифицируется в виде чешуйчатых агрегатов с $n_g=1,516$ —1,527, $n_m=1,516$ —1,526, $n_p=1,493$ —1,503; (—) $2V$ — большой. ДТА: (—) 50—150 $^\circ\text{C}$ (удаление адсорбированной воды); (—) 200—235 (небольшой пик в виде ступеньки на кривой, соответствующий удалению межпакетной воды); (—) 500—760 (удаление конституционной воды); (—) 800—860 (разрушение кристаллической решетки); (+) 900—1000 $^\circ\text{C}$ (образование нового кристаллического соединения). Плотность 2 г/см^3 . Твердость 1—2. Природный минерал, встречается в виде плотных, землистых, скрытокристаллических масс, залежей бентонитовых глин, в илстой фракции почв и т. д. Образуется главным образом в экзогенных условиях при выветривании основных изверженных пород в щелочной среде.

$\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — бейделлит. Минерал монтмориллонитовой группы. Моноклинная сингония.

Дифракционная характеристика природного белого бейделлита (Урал):

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
9,09	о. сл.	3,53	с.	1,72	ср. сл.
8,15	о. сл.	3,28	о. сл.	1,67	с.
6,96	о. сл.	2,58	с.	1,51	о. с.
5,76	о. сл.	2,36	ср.	1,31	ср. с.
4,45	с.	2,00	о. сл.	1,27	ср.

ДТА: (—) 100—190°C (удаление адсорбционной воды); (—) 500—600 (удаление конституционной воды); (—) 800—880 (разрушение кристаллической решетки); (+) 900—925°C (образование нового кристаллического соединения).

χ . $m[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2] \cdot p[(\text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — нонтронит. Минерал монтмориллонитовой группы. Может рассматриваться как продукт замещения алюминия в монтмориллоните железом с предельным составом $\text{Fe}_2(\text{OH})_2 \cdot [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (хлоропал). Моноклинная сингония.

Дифракционная характеристика природного нонтронита (Урал):

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
7,11	о. сл.	2,62	с.	1,53	о. с.
6,38	о. сл.	2,32	о. сл.	1,49	о. сл.
5,98	о. сл.	2,07	о. сл.	1,32	с.
4,52	с.	2,00	о. сл.	1,26	ср.
3,54	о. сл.	1,72	ср.		
3,28	о. сл.	(1,69)	с.		

ДТА: (—) 100—200°C (удаление адсорбированной и цеолитной воды); (—) 400—625 (удаление конституционной воды); (+) 810—920 (образование нового кристаллического соединения); (+) 925—1180°C (дальнейшая кристаллизация этого соединения). Цвет в большинстве случаев зеленоватый, оливково-зеленоватый; $n_g = 1,612$, $n_m = 1,604$, $n_p = 1,592$; (+) $2V = 40^\circ$. Плотность $\sim 2,1 \text{ г/см}^3$. Твердость 2 и выше. В HCl разлагается с выделением студенистого SiO_2 . Природный минерал глин.

$0,2\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} (+ 0,5\text{H}_2\text{O})$ — монотермит. По одним данным, мономинерал с определенным химическим составом и свойствами близкий к каолиниту; по другим — переходный минерал между каолинитом и слюдой. Некоторые авторы рассматривают монотермит в структурно-минералогическом отношении как каолинит, содержащий низкотемпературную воду и адсорбированные щелочи. Отношение $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ у монотермита составляет 2—3. Моноклинная сингония.

Дифракционная характеристика природного часовярского монотермита:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
9,60	о. сл.	3,15	о. сл.	1,53	ср. с.
7,80	о. сл.	2,53	с.	1,48	с.
6,70	сл.	2,43	о. сл.	1,40	о. сл.
5,60	сл.	2,32	ср.	1,36	с.
4,35	ср.	2,06	ср.	1,33	о. сл.
4,17	ср. сл.	1,97	с.	1,29	сл.
3,78	о. сл.	1,79	ср. с.	1,19	ср.
3,43	ср.	1,71	о. сл.	1,15	ср.
3,26	о. с.	1,64	с.		

ДТА: (—) 50—100°C (слабый, часто раздвоенный эффект удаления адсорбционной воды); (—) 450—550 (сильный эффект удаления конституционной воды, сопровождающийся разрушением кристаллической решетки); (+) 955—975°C (образование нового кристаллического соединения; эффект иногда отсутствует). На кривой обезвоживания монотермита фиксируются 4 участка: при 20—100°C потеря массы 3,5—4,5%; при 105—350°C ~0,5—1,5%; при 350—450°C 4,75—6,0% и при 450—700°C 0,5—1,25%. Всего при обезвоживании монотермита выделяется 11—12% воды от массы образца, из которых $\frac{2}{3}$ приходится на конституционную воду. Встречается в природе в виде залежей монтмориллонитовых глин.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — галлуазит, енделлит ($M=294,19$; состав, %: Al_2O_3 34,66; SiO_2 40,85; H_2O 24,49; Al 18,34; Si 19,09; O 59,82; H 2,74). Минерал по составу близкий к каолиниту, но содержит больше воды. Отношение $\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ у галлуазита ≈ 2 . Структурная формула $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вариант состава — $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5] \times \text{X}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Известен ряд изоморфных разновидностей галлуазита (Ni-галлуазит, Cr-галлуазит и т.д.). К группе галлуазита относятся также минералы ферригаллуазит ($\text{Fe}^{3+}, \text{Al}$) $_4 \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ и керолит $\text{Mg}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Моноклинная сингония.

Дифракционная характеристика природного галлуазита:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
11,50	о. с.	2,69	о. сл.	1,69	с.
8,06	о. сл.	2,58	с.	(1,65)	с.
5,80	сл.	2,49	ср.	1,50	о. сл.
4,40	с.	2,39	ср.	1,47	о. сл.
4,15	о. сл.	2,32	ср.	1,29	с.
3,98	сл.	2,22	о. сл.	1,24	с.
3,50	ср.	2,03	о. сл.		
3,21	сл.	1,92	о. сл.		

Рентгенографически галлуазит мало отличается от монтмориллонита. Основной специфической линией галлуазита является сильная диффузная линия с $d=10,10$ —11,50 Å. Плотные массы белого

или голубовато-серого цвета. Средний показатель светопреломления 1,526—1,532. Под электронным микроскопом — кристаллы игольчатого габитуса. ДТА: (—) 50—140°C (удаление адсорбционной воды); (—) 405—555 (удаление конституционной воды с разрушением кристаллической решетки); (+) 970—1060°C (образование нового кристаллического соединения). На кривых обезвоживания галлуазита фиксируются следующие участки: при 20—150°C потеря массы 2—5%; при 150—350°C 0,5—2,5% и при 350—500°C 9—13%. Небольшое количество (около 1—3%) воды удаляется постепенно при более высоких температурах (500—700°C). Общее количество воды, выделяющейся при обезвоживании галлуазита, от 16 до 19% (иногда до 22—24%). Основная масса воды относится к конституционной. Плотность 2,0—2,2 г/см³. В HCl разлагается с выделением геля SiO₂. Довольно широко распространенный в природе глинистый минерал, залегает в смеси с каолинитом, в виде прожилок в коре выветривания и т. д.

Аллофан. По химическому составу, колеблющемуся в широких пределах, близок к галлуазиту. Отношение Al₂O₃ : SiO₂ в аллофане составляет от 1 : 1 до 1 : 8, отношение RO : SiO₂ около 1 : 7. По некоторым данным аллофан следует рассматривать как совместно осажденный коллоид глинозема и кремнезема, содержащий большое количество адсорбированной воды. Оптически изотропный. Показатель светопреломления 1,47—1,51. Плотность 1,85—1,89 г/см³. Твердость ~3. В HCl разлагается с выделением геля SiO₂. Входит в состав различных глин.

Al₂O₃·4SiO₂·H₂O — пиррофиллит ($M=360,32$; состав, %: Al₂O₃ 28,30; SiO₂ 66,70; H₂O 5,00; Al 14,97; Si 31,18; O 53,29; H 0,56). Моноклинная сингония; простр. гр. $C2/c$; $a=5,15$, $b=8,88$, $c=18,60$ Å; $\beta=99^{\circ}55'$; $Z=8$.

Дифракционная характеристика природного пиррофиллита (Урал):

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
11,80	о. сл.	2,91	о. сл.	1,65	ср.
10,50	сл.	2,72	о. сл.	1,55	с.
8,80	с.	2,60	ср. с.	1,51	с.
6,38	о. сл.	2,43	ср.	1,44	ср.
5,89	о. сл.	2,40	ср.	1,40	с.
5,52	о. сл.	2,11	сл.	1,38	ср.
4,58	с.	2,09	ср.	1,37	ср.
4,08	о. сл.	2,00	с.	1,35	ср.
3,52	сл.	1,98	о. сл.	1,32	ср.
3,33	с.	1,91	о. сл.		
3,19	сл.	1,85	с.		
3,08	о. с.	1,76	сл.		
3,00	сл.	1,67	с.		

Пластинчатые, чешуйчатые и часто плотные массы белого или зеленоватого цвета с жирным блеском; $n_g=1,600$, $n_m=1,588$,

$n_p = 1,552$; (—) $2V = 53-60^\circ$; пластинки имеют совершенную спайность по (001). ДТА (пирофиллит, Урал): (—) максимум при $630-800^\circ\text{C}$ (растянутый эффект выделения воды). Вся вода из пирофиллита ($\sim 4,5-7,0\%$) удаляется в интервале $500-800^\circ\text{C}$. Плотность $2,4$ ($2,84$) г/см³. Твердость $1-1,5$. В кислотах не разлагается. Встречается в гидротермальных жильных месторождениях, в богатых глиноземом метаморфических сланцах, в почвах и т. д. Синтетически может быть получен в гидротермальных условиях под давлением.

$\text{MgAl}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — палыгорскит. Минерал, близкий к глинистым. Химический состав переменный.

Дифракционная характеристика природного палыгорскита (Крым):

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
10,40	ср.	3,80	о. сл.	1,69	с.
7,70	сл.	3,44	сл.	1,58	ср. сл.
6,12	сл.	3,23	ср. с.	1,52	с.
5,50	сл.	2,62	о. с.	1,31	с.
4,46	ср. сл.	2,20	ср. с.	1,26	ср.
4;10	о. сл.	1,75	ср.		

$n_g = 1,512-1,584$, $n_m = 1,509-1,524$, $n_p = 1,502-1,520$; $2V = 52-56^\circ$. К палыгорскиту относятся спутанноволокнистые разновидности с небольшой плотностью. ДТА: (—) $130-150$; (—) $270-300$; (—) $500-530$ (удаление различных типов воды); (—) 905°C (разрушение кристаллической решетки); (+) 950°C (небольшой эффект кристаллизации нового соединения). Образуется при выветривании относительно богатых магнием горных пород. Встречается иногда в виде довольно мощных залежей.

CaCO_3 — карбонат кальция ($M = 100,09$; состав, %: CaO 56,03; CO₂ 43,97; Ca 40,04; C 12,00; O 47,96). Имеет три разновидности: кальцит, арагонит и фатерит.

Кальцит (исландский шпат). Тригональная сингония; простр. гр. $R\bar{3}c$; $a = 4,9898$, $c = 17,060$ Å; $\alpha = 46^\circ 06'$.

Дифракционная характеристика природного кальцита (Нижняя Тунгуска):

$d, \text{Å}$	l	hkl	$d, \text{Å}$	l	hkl	$d, \text{Å}$	l	hkl
3,849	2	110	1,601	6	$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$	1,233	3	435
3,029	10	112	1,520	6	224	1,179	4	323
2,490	5	01 $\bar{1}$	1,473	3	203	1,152	6	213
2,277	6	102	1,440	5	$11\bar{2}$	1,141	3	225; 204
2,088	7	002	1,418	4	444	1,062	1	446
1,912	8	202	1,357	1	214	1,044	10	215; 004
1,869	9	213	1,338	2	424	1,034	2	315
1,626	2	012	1,295	3	314	1,009	6	336

Габитус кристаллов разнообразен, в частности бесцветные ромбоэдри с совершенной спайностью по (1011) и полисинтетические двойники; одноосный, отрицательный; $n_o=1,659$, $n_e=1,487$; иногда аномально двуосный с неравномерным погасанием и $2V=5-10^\circ$ (иногда до 30°).

ДТА: (—) $860-1100^\circ\text{C}$ (диссоциация на CaO и CO_2); иногда имеет двойной эффект при (—) 920 и (—) 950°C (диссоциация соответственно вторичного и первичного кальцита). ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 880 (интенсивная узкая полоса) и $1410-1450$ (интенсивная широкая полоса), обусловленные колебаниями иона CO_3^{2-} , а также полоса при $570-580$ (колебания связи $\text{Ca}-\text{O}$). $T_{\text{пл}}=1339^\circ\text{C}$ (при давлении >10 МПа); $\Delta H^0=-1207,68$ кДж/моль, $\Delta G^0=-1129,39$ кДж/моль, $S^0=92,5$ Дж/(моль·град). Плотность $2,71$ г/см³. Твердость 3. Растворимость в воде при 25°C — $0,014$ кг/м³, при 75°C — $0,018$ кг/м³; растворяется в кислотах. Образует твердые растворы с MgCO_3 , FeCO_3 , MoCO_3 . Получают осаждением из растворов. Один из самых распространенных в природе минералов, являющийся продуктом выветривания изверженных пород или результатом жизнедеятельности организмов.

Арагонит. Метастабильная при обычных температурах форма CaCO_3 , около 400°C превращается в кальцит. Обнаруживает значительные колебания состава, может содержать примеси Sr, Pb, Zn, Mg, замещающие Ca. Ромбическая сингония; простр. гр. *Pnma*; $a=4,95$, $b=7,96$, $c=5,73$ Å; $Z=4$.

Дифракционная характеристика природного арагонита:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
3,39	9	111	1,879	8	220	1,360	4	224; 113
3,270	7	012	1,811	8	203	1,261	2	323
2,862	1	020	1,738	9	131	1,238	5	400
2,696	8	021	1,722	5	032	1,223	3	035; 143
2,478	7	200	1,695	2	222	1,205	4	234
2,368	7	201; 121	1,555	2	124; 204	1,189	2	242
2,327	5	022	1,493	2	214	1,171	3	206
2,100	5	202	1,466	2	115	1,125	2	421; 216
1,971	10	212	1,408	3	232; 321	1,106	3	316
						1,034	4	306

Бесцветные кристаллы часто призматического габитуса. В связи с двойникованием облик кристаллов может изменяться; $n_g=1,6815$ (С), $n_m=1,6772$ (С), $n_p=1,5279$ (С); (—) $2V=18'4'$; спайность хорошая по (110). ДТА: (—) 447°C (превращение арагонита в кальцит); (—) $860-1100^\circ\text{C}$ (диссоциация на CaO и CO_2). Плотность $2,947$ г/см³. Твердость 3,5—4. Синтетически может быть получен из растворов при обменных реакциях солей кальция с щелочными карбонатами. Порошок арагонита при кипячении в растворе нитрата кобальта приобретает лиловый оттенок, так как покрывается пленкой основного карбоната кобальта. Эта реакция протекает значи-

тельно быстрее, чем у кальцита. и применяется для отличия арагонита от кальцита. Встречается в озерных осадках, в рудах, горных породах и органогенных отложениях.

Фатерит (ватерит) — μ -форма CaCO_3 . Гексагональная или тригональная сингония; $a=4,13$, $c=8,58$ Å, $Z=6$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
4,26	ср.	0002	1,480	о. сл.	30.4	0,979	сл.	14.6
3,58	с.	11,0	1,416	о. сл.	23.0	0,964	сл.	25.2
3,30	с.	11.1	1,369	о. сл.	22.4	0,946	сл.	30.8
2,73	с.	11.2	1,316	сл.	11.6	0,913	сл.	33.6
2,32	сл. ш.	12.0	1,288	о. сл.	14.2	0,877	сл.	40.8
2,23	сл.	11.3	1,185	о. сл.	50.2	0,872	сл.	34.5
2,127	сл.	0004	1,166	сл.	24.0	0,862	сл.	70.2
2,059	с.	30.0	1,141	сл.	14.4	0,836	сл.	14.8
1,856	сл.	30.2	1,112	сл.	22.6	0,826	сл.	34.6
1,825	с.	11.4	1,064	сл.	0008	0,814	сл.	17.1
1,648	сл. ш.	22.2	1,034	сл.	15.3			
1,544	о. сл.	40.0	1,019	сл.	11.8			

Бесцветные или белые кристаллы в виде волокнистых агрегатов, сферолитов, пластинок или скелетных форм роста, напоминающих снежинки; одноосный, положительный; $n_o=1,550$, $n_e=1,640$ — 1,650. При кипячении в воде превращается в арагонит или кальцит, при кипячении в NaCl — в кальцит; переходит в кальцит при температуре около 440°C . Синтетически получают путем принудительной кристаллизации гелеобразного CaCO_3 при 5°C в присутствии избытка карбоната калия.

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ — доломит ($M=184,41$; состав, %: CaO 30,41; MgO 21,86; CO_2 47,73; Ca 21,73; Mg 13,19, C 13,02; O 52,06). Вариант формулы $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Тригональная сингония; простр. гр. R 3; $a=4,84$, $c=15,95$ Å, $Z=3$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
4,10	3	2,015	4	1,355	3
3,683	2	1,841	1	1,296	2
2,883	10	1,785	6	1,269	2
2,664	2	1,768	3	1,238	3
2,531	1	1,564	1	1,167	4
2,461	1	1,543	3	1,145	2
2,402	2	1,464	2	1,124	4
2,229	1	1,439	1	1,110	5
2,191	5	1,433	3		
2,062	2	1,388	1		

Бесцветные кристаллы ромбоэдрического или призматического габитуса, часто встречаются различные двойники; одноосный, отрицательный; $n_o=1,679, 1,691-1,695$; $n_e=1,502, 1,500-1,513$; спайность совершенная по $(10\bar{1}1)$. ДТА: (—) $600-780^\circ\text{C}$ (диссоциация карбоната магния); (—) $830-900^\circ\text{C}$ (диссоциация карбоната кальция); присутствие 0,01% NaCl снижает температуру первого эффекта на $\sim 90^\circ\text{C}$, при давлении 133,3 Па остается один эффект с максимумом при (—) $760-770^\circ\text{C}$. $\Delta H^0=-2327,86$ кДж/моль, $\Delta G^0=-2177,14$ кДж/моль, $S^0=155,29$ Дж/(моль·град). Плотность $2,85$ г/см³. Твердость 3,5—4. Образует непрерывные твердые растворы с $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ и $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$. Магний в доломите может замещаться на Co, Mn и Fe. Синтетически доломит получают из растворов карбонатов Ca и Mg при давлении CO_2 не менее 1 МПа. Широко распространен в природе.

$\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}] \cdot (\text{OH})_2$ — актинолит. Кальциевый амфибол из группы роговых обманок. Содержит в переменных количествах магний и железо. Сходен с тремолитом; минерал называется актинолитом, если более чем 0,01 Mg в тремолите замещается на Fe. Моноклиная сингония; простр. гр. $C2/m$.

Дифракционная характеристика природного актинолита (Урал):

$d, \text{Å}$	l	$d, \text{Å}$	l	$d, \text{Å}$	l
4,58	1	2,008	7	1,305	7
4,30	2	1,930	2	1,292	8
3,92	3	1,881	3	1,275	6
3,42	6	1,863	4	1,267	4
3,28	-6	1,806	5	1,231	2
3,14	9	1,679	5	1,196	5
2,938	6	1,642	8	1,188	2
2,794	5	1,614	3	1,125	4
2,705	10	1,576	8	1,111	2
2,595	6	1,551	3	1,081	3
2,541	8	1,527	5	1,074	4
2,320	7	1,507	9	1,060	3
2,280	3	1,432	10	1,046	10
2,155	8	1,359	8	1,030	8
2,030	4	1,334	7		

$n_g=1,64-1,68$, $n_m=1,625-1,665$, $n_p=1,615-1,655$; (—) $2V=80^\circ$ (приблизительно). Цвет зеленый, плеохроизм по N_g изумрудно-зеленый, по N_m — желтовато-зеленый, по N_p — светло-желтый. Плотность $3,0-3,2$ г/см³. Встречается в виде тонковолокнистого асбестовидного минерала, а также плотных разновидностей. Асбестовидные разновидности применяются, как асбест.

$2\text{CaO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — тремолит ($M=812,37$; состав, %: CaO 13,81; MgO 24,80; SiO₂ 59,17; H₂O 2,22; Ca 9,86; Mg 14,96; Si 27,66; O 47,27; H 0,25). Кальциевый амфибол, относящийся к ро-

говым обманкам. Структурная формула: $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}] \cdot (\text{OH})_2$. К тремолиту некоторые относят также разновидности, содержащие до 15% железистого компонента с общей формулой $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$. Моноклинная сингония; $a=9,8$, $b=17,9$, $c=5,28$ Å; $\beta=105^\circ 12'$.

Дифракционная характеристика природного тремолита (оз. Байкал):

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
9,30	о. сл.	2,70	ср. с.	1,61	ср. с.
8,06	сл.	2,60	ср. сл.	1,56	ср. с.
7,56	о. сл.	2,54	ср. сл.	1,52	с.
5,97	о. сл.	2,39	ср. сл.	1,45	о. с.
4,46	сл.	2,34	ср.	1,37	с.
3,37	ср. сл.	2,15	ср. с.	1,33	с.
3,30	ср. с.	2,04	ср. сл.	1,32	с.
3,15	с.	1,91	с.	1,29	с.
2,87	ср. сл.	1,84	ср.	1,26	с. сл.
2,82	ср. сл.	1,67	с.	1,19	с.

По другим данным наиболее характерными дифракционными максимумами тремолита являются пики с d , Å: 2,69; 3,10; 8,4. Кристаллы удлиненно-призматические, игольчатые, волокнистые; тремолит, не содержащий железа, бесцветен; $n_g=1,625$, $n_m=1,613$, $n_p=1,599$; $(-)$ $2V=88^\circ$. Спайность совершенная по (110) под углом 124° . ДТА (тремолит оз. Байкал): $(-)$ 800°C (выделение конституционной воды); на кривой обезвоживания фиксируются участки при $400-500^\circ$ (потеря массы $\sim 2\%$) и при $700-800^\circ\text{C}$ (потеря массы $\sim 1,5\%$); всего при нагревании тремолита до 800°C выделяется 3,86% воды. При нагревании переходит в пироксен. Плотность 2,9—3,2 г/см³. Твердость 5—6. С кислотами почти не реагирует. Встречается в виде тонковолокнистого асбестовидного минерала или плотных скрытокристаллических разновидностей. Асбестовидные разновидности применяются, как асбест.

$\text{Ca}, \text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Al}, \text{Fe})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}] \cdot (\text{OH})_3$ — роговая обманка. Соединение сложного и непостоянного химического состава, относящееся к цепочным силикатам Mg, Fe²⁺, Ca, часто совместно с Na, Al, Fe³⁺. Наблюдаются чистомгнезиевые и чистожелезистые разновидности. В некоторых разновидностях гидроксил замещается на фтор. К роговым обманкам относятся минералы тремолит, эденит, частингсит, чермакит, глаукофан, куммингонит и др. Все разновидности роговых обманок являются моноклинными; $a:b:c=0,55:1:0,29$; $\beta=106^\circ$; простр. гр. $C2/m$.

Дифракционная характеристика природной роговой обманки (Урал):

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
6,20	о. сл.	2,43	ср.	1,46	сл.
5,06	о. сл.	2,32	ср.	1,45	ср.
4,04	о. сл.	1,91	ср.	1,41	о. сл.
3,22	ср.	1,81	ср.	1,37	ср.
3,12	с.	1,72	сл.	1,35	сл.
2,97	о. сл.	1,67	с.	1,32	сл.
2,78	ср.	1,60	ср.	1,31	сл.
2,56	ср.	1,51	ср.		

Габитус кристаллов — от призматических удлиненных до игольчатых; n_g колеблется от 1,628 до 1,75; цвет от светло-зеленого до зелено-черного и черного; спайность совершенная по (110) под углом 124° ; плеохроизм по N_g — желто-зеленый, по N_m — бледно-зеленый, по N_p — зеленовато-желтый. ДТА (роговая обманка, Урал): (—) 1175°C (удаление воды); обезвоживание начинается с 400°C , количество воды, выделившейся до 800°C , не превышает 0,5%. Плотность 3,0—3,5 г/см³ (возрастает с увеличением содержания железа). Твердость 5—6. В кислотах растворяется после предварительного прокаливания. Роговые обманки типичны для интрузивных изверженных пород, но встречаются также в метаморфических породах; содержится в почвах.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс (двуводный гипс) ($M=172,17$; состав, %; CaO 32,57; SO_3 46,50; H_2O 20,93; Ca 23,28; S 18,62; O 55,76; H 2,34). Волокнистая природная разновидность гипса называется селенитом («лунным камнем»), зернистая разновидность — алебастром. Моноклинная сингония; простр. гр. $C2/c$; $a=5,69$, $b=15,21$, $c=6,29 \text{ Å}$; $\beta=113,8^\circ$; $Z=4$.

Дифракционная характеристика (данные относятся к объемно-центрированной ячейке):

$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl
7,56	о. с.	020	2,400	сл.	141	1,796	сл.	$32\bar{1}$
4,27	с.	$12\bar{1}$	2,216	сл.	$15\bar{2}$	1,778	ср. с.	260
3,79	ср.	061; 040	2,139	о. о. сл.	$24\bar{2}$	1,711	о. о. сл.	$25\bar{3}$
3,163	о. сл.	$11\bar{2}$	2,080	ср. сл.	$12\bar{3}$	1,684	о. о. сл.	$32\bar{3}$
3,059	с.	$14\bar{1}$	2,073	сл.	112; $25\bar{1}$	1,664	сл.	$34\bar{1}$
2,867	ср. с.	002	1,990	сл.	170	1,645	о. сл.	$16\bar{3}$
2,786	сл.	$21\bar{1}$	1,953	о. сл.	211	1,621	сл.	—
2,679	ср. с.	022; 051	1,898	ср. сл.	080; 0,62	1,599	о. о. сл.	—
2,591	сл.	150; $20\bar{2}$	1,879	ср. сл.	$14\bar{3}$	1,584	о. о. сл.	—
2,530	о. о. сл.	060	1,864	сл.	$31\bar{2}$	1,532	о. о. сл.	—
2,495	сл.	200	1,843	о. о. сл.	231	1,522	о. о. сл.	—
2,450	сл.	$22\bar{2}$	1,182	ср. сл.	$26\bar{2}$			

Кристаллы таблитчатые по (010) или призматические до игольчатых по оси c ; характерно двойникование; $n_g=1,5274$, $n_m=1,5188$, $n_p=1,5184$; (+) $2V=58^\circ$ (при комнатной температуре), угол оптических осей быстро изменяется с изменением температуры и принимает значение 0° при 91°C ; спайность совершенная по (010) и несовершенная по (100) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. ДТА: двойной эффект с максимумами при (—) 180°C (дегидратация до полуводного гипса) и при (—) 220 (полное обезвоживание); (+) $380\text{—}420$ (перестройка кристаллической решетки с превращением нерастворимого ангидрита в растворимый); (—) 1200°C (обратимое превращение нерастворимого ангидрита в высокотемпературную форму ангидрита). По другим данным на кривой ДТА гипса фиксируются эффекты: (—) $100\text{—}125$; (—) $125\text{—}150$; (+) $220\text{—}360^\circ\text{C}$. $\Delta H^0 = -2022,48$ кДж/моль; $\Delta G^0 = -1796,93$ кДж/моль, $S^0 = 194,10$ Дж/(моль·град). Плотность $2,32$ г/см³. Твёрдость 2. Растворимость в воде: при 0°C $2,41$ кг/м³, при 100°C $2,22$ кг/м³; в HCl растворяется слабо. Широко распространен в природе в основном в осадочных породах.

CaSO₄ — ангидрит ($M=136,14$; состав; %: CaO 41,19; SO₃ 58,81; Ca 29,44; S 23,55; O 47,01). Образует несколько разновидностей: при обезвоживании полуводного гипса сначала возникает γ -CaSO₄ (растворимый ангидрит); при температуре $>170^\circ\text{C}$ — β -форма CaSO₄ (нерастворимый ангидрит), тождественная природному ангидриту; $>1200^\circ\text{C}$ стабильной является α -форма CaSO₄.

γ -CaSO₄ — *растворимый ангидрит*. Основные дифракционные максимумы с d , Å: 6, 05; 3,01; 2,80. Кристаллы в виде гексагональных базальных пластинок; одноосный; положительный; $n_o=1,505$, $n_e=1,548$, а также $n_o=1,56$, $n_e=1,50$. Плотность $2,61$ (2,55) г/см³. Наиболее растворимая в воде форма CaSO₄. При контакте с влажным воздухом поглощает до $0,5$ H₂O. Свойства заметно изменяются с изменением температуры, например, при 100°C $n_g=1,570$, $n_p=1,547$; при 150°C $n_g=1,544$, $n_p=1,499$; при $450\text{—}550^\circ\text{C}$ становится изотропным.

β -CaSO₄ — *нерастворимый ангидрит (природная форма)*. Ромбическая сингония; простр. гр. *Стст*; $a=6,95$, $b=6,98$, $c=6,21$ Å; $Z=4$.

Дифракционная характеристика ангидрита:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
3,89	1	111	1,99	3	311	1,420	4	420; 402
3,49	10	020; 002	1,93	2	023; 032	1,395	4	043; 034
3,11	1	200	1,86	7	230; 203	1,360	1	421; 412
2,85	8	210; 201	1,74	6	040	1,318	5	422
2,46	2	022	1,64	8	033	1,296	3	224; 242
2,32	6	220; 022	1,59	2	322	1,275	5	205; 250
2,26	1	122	1,56	3	024; 042	1,215	3	144
2,20	6	221; 212	1,52	4	204; 240	1,197	1	252; 225
2,08	3	031; 013	1,487	4	411	1,163	5	440; 404
						1,003	6	361; 316

Габитус кристаллов: изометричный, таблитчатый по (010), (100) или (001) или вытянутый параллельно оси a или c ; $n_g=1,6136$, $n_m=1,57$, $n_p=1,5698$; (+) $2V=43^\circ$; в проходящем свете бесцветный, толстые кристаллы могут иметь синюю или фиолетовую окраску с плеохроизмом: по N_p — бесцветный до бледно-желтого или розового, по N_m — бледно-фиолетовый или розовый, по N_g — фиолетовый; спайность совершенная по (010), очень хорошая по (100) и ясная по (001). ДТА: (—) 1200°C (обратимое превращение в $\alpha\text{-CaSO}_4$); (—) 1450°C (плавление). Плотность $2,98\text{ г/см}^3$. Твердость 3—3,5. $T_{\text{пл}}=1450^\circ\text{C}$. Синтетически получают различными способами, например при охлаждении расплава CaSO_4 вместе с CaCl_2 или NaCl . В природе встречается в больших количествах в осадочных горных породах (обычно в ассоциации с гипсом), а также в некоторых гидротермальных и контактно-метасоматических месторождениях.

$\alpha\text{-CaSO}_4$ — высокотемпературная форма ангидрита, устойчивая $>1200^\circ\text{C}$. Полисинтетические двойники; $n_g=1,56$, $n_p=1,50$.

FeFe_2O_4 — магнетит (магнитный железняк) ($M=231,539$; состав, %: Fe 72,360; O 27,640. Кубическая сингония; $a=8,391\text{ \AA}$; $Z=8$; простр. гр. $Fd\bar{3}m$).

Дифракционная характеристика природного магнетита (Урал):

$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
4,21	1	1,710	5	1,277	5
2,99	6	1,612	9	1,264	2
2,541	10	1,479	9	1,174	1
2,428	3	1,325	3	1,119	4
2,098	7			1,091	8
				1,047	6

Кристаллы часто октаэдрического или додекаэдрического облика; изотропный; $n=2,42$ (Na); цвет черный, сильно магнитный. ДТА: (+) $250\text{—}375$ (окисление магнетита до маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$); (+) $590\text{—}650^\circ\text{C}$ (переход маггемита в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). В присутствии паров воды, действующих каталитически, указанные температуры могут понижаться. Природный магнетит на кривой ДТА имеет два экзотермических эффекта: при $350\text{—}400$ и $600\text{—}1000^\circ\text{C}$. $\Delta H^0=-1117,46\text{ кДж/моль}$; $S^0=151,6\text{ Дж/(моль}\cdot\text{град)}$; $T_{\text{пл}}=1590^\circ\text{C}$. Плотность $5,175\text{ г/см}^3$. Твердость $5,5\text{—}5,6$. Гидратации поддается с трудом. Природный минерал, чаще всего образуется магматическим путем; имеет большое значение как важная железная руда. Очень стойкий по отношению к процессам выветривания.

FeOОН — гетит ($M=88,85$; состав, %: Fe 62,85; H 1,13; O 36,01). Вариант формулы $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ромбическая сингония; $a=4,65$, $b=10,02$, $c=3,04\text{ \AA}$; $Z=4$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
5,0	2	2,00	1	1,473	4
4,18	10	1,91	2	1,450	5
3,36	3	1,80	4	1,420	2
2,69	8	1,769	1	1,391	2
2,57	2	1,720	7	1,359	3
2,47	2	1,685	3	1,343	1
2,45	9	1,656	2	1,317	3
2,25	3	1,600	3	1,291	2
2,18	5	1,563	5	1,268	2
2,09	1	1,507	4	1,259	1

Желто-коричневые агрегаты игольчатых или пластинчатых кристаллов; $n_g=1,398$, $n_m=2,393$, $n_p=1,260$, также $n_g=2,415$, $n_m=2,409$, $n_p=2,275$; (—) $2V=23^\circ$; спайность совершенная по (010), хорошая по (100). ДТА: (—) $300-420^\circ\text{C}$ (дегидратация с переходом в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; после дегидратации происходит кристаллизация, сопровождающаяся небольшим экзотермическим эффектом); (—) 680°C (обратимое полиморфное превращение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Плотность $3,3-4,3 \text{ г/см}^3$ (агрегаты); $4,28 \text{ г/см}^3$ (кристаллы). Твердость $5-5,5$. Получается при окислении растворов соединений оксида Fe (II), при медленном гидролизе большинства солей оксида Fe (III) и отверждении золь и гелей основного гидроксида железа. Широко распространен в природе в виде железных руд. В природе образуется преимущественно в результате гидролиза солей, возникающих при выветривании минералов, содержащих железо.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — гематит ($M=159,692$; состав, %: Fe 69,93; O 30,07). Тригональная сингония; $a=5,039$, $c=13,76 \text{ Å}$; $Z=3$. Простран. гр. $R\bar{3}c$.

Дифракционная характеристика природного гематита (Урал):

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
3,65	3	1,692	8	1,224	2
2,694	10	1,481	7	1,188	1
2,513	10	1,455	7	1,161	1
2,438	3	1,353	3	1,141	2
2,203	6	1,308	2	1,101	3
1,842	7	1,258	3	1,054	3

Кристаллы в виде ромбоэдров или базальных пластинок; одноосный, отрицательный; $n_o > 2,95$, $n_e=2,74$; цвет от светло-серого до железо-черного; в куске имеет темно-красную окраску. ДТА: (—) 678°C (переход в маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, сопровождающийся резко выраженными изменениями свойств). При нагревании до $1370-1400^\circ\text{C}$ переходит в магнетит Fe_3O_4 . $T_{\text{пл}}=1565^\circ\text{C}$. $\Delta H^0=-822,71 \text{ кДж/моль}$,

$\Delta G^0 = -741,48$ кДж/моль, $S^0 = 90,0$ Дж/(моль·град). Плотность 5,26 г/см³. Твердость 5—6. Образует непрерывные твердые растворы с Cr_2O_3 , а также с Al_2O_3 . Не растворяется в воде, органических кислотах, растворяется в конц. HCl. Образуется при сублимации из расплава, а также при нагревании гидроксида железа с водой. Распространенный в природе минерал. Основной компонент железных руд.

FeS — пирротин (магнитный колчедан) ($M = 87,91$; состав, %: Fe 63,56; S 36,44). Обычно содержит избыток серы, вследствие чего формулу следует писать в виде $Fe_{1-x}S$. Гексагональная сингония; $a = 3,43$, $c = 5,68$ Å; простр. гр. $P6_3/mmc$; $Z = 12$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
2,98	90	1,72	90	1,42	50
2,93	50	1,64	60	1,34	40
2,67	90	1,62	40	1,33	80
2,52	30	1,60	40	1,32	50
2,15	50	1,50	50	1,28	40
2,14	50	1,49	50	1,27	40
2,09	100	1,47	60	1,23	40
1,95	50	1,46	50	1,19	40
1,92	60	1,44	60	1,18	40
1,75	60				

Цвет черный, коричневый. $T_{пл} = 1193^\circ C$. Почти не растворяется в воде, разлагается в эфирных и спиртовых растворах галогенов, в кислотах. Плотность 4,69 г/см³. Пирротин в природе образуется главным образом гидротермальным и магматическим путем; иногда наблюдается в осадочных породах.

FeS₂ — пирит (сульфид железа, серный колчедан) ($M = 119,98$; состав, %: Fe 46,55; S 53,45). Кубическая сингония; $a = 5,417$ Å; простр. гр. $Fm\bar{3}$; $Z = 4$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
3,128	36	1,1448	24	0,9892	6
2,709	86	1,2427	12	0,9577	12
2,423	66	1,2113	14	0,9030	15
2,2118	52	1,1823	7	0,8788	8
1,9155	40	1,1548	6	0,8565	7
1,6332	100	1,1057	6	0,8262	4
1,5640	14	1,0427	27	0,8166	4
1,5025	20	1,0060	8	0,7981	5

$n=6,22$; непрозрачный, блеск металлический; цвет светло-желтый; спайность несовершенная по (100) и (110). $T_{пл}=642^{\circ}\text{C}$. Плотность $5,02\text{ г/см}^3$. Твердость 6—6,5. Наиболее широко в природе пирит распространен в гидротермальных и осадочных образованиях. Сырьевой материал для получения серной кислоты.

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ — калиевый полевой шпат ($M=556,67$; состав, %: K_2O 16,92; Al_2O_3 18,32; SiO_2 64,76; K 14,05; Al 9,69; Si 30,27; O 45,99). Структурная формула $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Образует три кристаллические модификации: две моноклинные — санидин и адуляр, часто объединяемые под общим названием ортоклаз, и одну триклинную — микролин.

Санидин. Высокотемпературная разновидность ортоклаза, устойчивая $>900^{\circ}\text{C}$. Моноклинная сингония; $a=8,564$, $b=13,00$, $c=7,174\text{ \AA}$; $\beta=115^{\circ}59'$; простр. гр. $C2/m$; $Z=4$. Дифракционная характеристика d , \AA : 3,25; 3,21; 3,75. Бесцветные изометричные, таблитчатые по (010) или удлинённые вдоль оси a кристаллы; $n_g=1,523$, $n_m=1,522$, $n_p=1,517$, также $n_g \approx n_m=1,525-1,530$, $n_p=1,520-1,523$; (—) $2V$ — очень мал; спайность совершенная по (001) и ясная по (010). Плотность $2,57-2,58\text{ г/см}^3$. Твердость 6. Может быть получен синтетически кристаллизацией из расплава.

Адуляр. Низкотемпературная разновидность ортоклаза. Моноклинная сингония; $a=8,45$ (8,61), $b=12,9$ (13,07), $c=7,15$ (7,26) \AA ; $\beta=116^{\circ}3'$.

Дифракционная характеристика природного адуляра:

d , \AA	I	d , \AA	I	d , \AA	I	d , \AA	I
4,68	2	2,319	1	1,718	1	1,422	1
4,21	6	2,263	1	1,690	1	1,402	2
3,94	1	2,165	4	1,671	1	1,381	2
3,77	4	2,119	2	1,643	1	1,345	1
3,61	2	2,050	1	1,622	2	1,334	2
3,480	2	1,919	2	1,589	1	1,312	1
3,313	10	1,968	2	1,565	2	1,294	1
3,227	8	1,915	2	1,532	2	1,284	2
2,995	4	1,881	1	1,510	2	1,273	2
2,901	2	1,848	2	1,490	6	1,264	2
2,763	2	1,792	8	1,474	1	1,253	2
2,560	6	1,768	2	1,447	2		
2,378	2	1,740	1	1,435	2		

Дифракционная характеристика природного ортоклаза:

$d, \text{Å}$	h	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
6,44	6	2,645	6	1,774	7
5,86	2	2,534	7	1,728	7
4,25	3	2,470	6	1,686	3
4,02	9	2,390	6	1,595	6
3,80	8	2,286	7	1,568	6
3,493	2	2,130	4	1,534	6
3,331	7	2,097	7	1,493	6
3,183	10	1,991	6	1,454	8
2,995	7	1,908	6	1,423	6
2,929	7	1,857	6	1,373	7
2,831	6	1,820	7		

Габитус кристаллов — короткие призмы; бесцветен; $n_g=1,525$, $n_m=1,523$, $n_p=1,519$, также $n_g=1,524-1,533$, $n_m=1,523-1,530$, $n_p=1,519-1,526$; (+) $2V=50-70^\circ$ (иногда до 85°); спайность совершенная по (001) и ясная по (010). Плотность 2,55—2,57 г/см³. Твердость 6.

Микроклин. Наиболее низкотемпературная форма калиевого полевого шпата. Триклинная сингония; $a=8,574$ (8,44), $b=12,981$ (13,00), $c=7,222$ (7,21) Å; $\alpha=90^\circ 41'$ ($90^\circ 71'$), $\beta=115^\circ 59'$ ($115^\circ 50'$), $\gamma=87^\circ 30'$ ($89^\circ 55'$); простр. гр. C 1; $Z=4$.

Дифракционная характеристика природного микроклина (Карелия):

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
5,99	сл.	2,56	о. сл.	1,48	сл.
5,12	о. сл.	2,51	о. сл.	1,46	с.
4,17	ср. с.	2,44	сл.	1,42	ср.
3,77	ср.	2,32	сл.	1,38	о. сл.
3,64	ср. сл.	2,16	с.	1,36	сл.
3,45	ср.	(2,00)	с.	1,34	о. сл.
3,22	о. с.	1,92	ср.	1,32	ср. сл.
3,02	ср.	1,85	ср.	1,29	ср.
2,92	ср. сл.	1,80	с.	1,27	сл.
2,88	ср.	1,73	ср. сл.	1,26	о. сл.
2,76	сл.	1,64	о. сл.	1,19	ср.
2,66	ср. сл.	1,52	с.		

Бесцветные кристаллы пластинчатого габитуса, обычно характеризуются наличием двух систем двойников, пересекающихся под прямым углом; $n_g=1,525$, $n_m=1,522$, $n_p=1,518$; (—) $2V \approx 83^\circ$; спайность совершенная по (001) и ясная по (010). $T_{пл}=1170^\circ\text{C}$ (плавится с разложением, выделяя лейцит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). Плотность 2,54—2,55 г/см³. Твердость 6.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ — альбит, натриевый полевой шпат ($M=524,45$; состав, %: Na_2O 11,82; Al_2O_3 19,44; SiO_2 68,73; Na 8,77;

Al 10,29; Si 32,13; O 48,81). Структурная формула $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Имеет несколько кристаллических модификаций, в частности высокотемпературный α -альбит и близкий к нему по свойствам низкотемпературный β -альбит с температурой взаимного превращения приблизительно 700°C .

α -Альбит. Высокотемпературная модификация альбита. Триклинная сингония; $a=8,23$, $b=13,00$, $c=7,25$ Å; $\alpha=94^\circ3'$, $\beta=116^\circ20'$, $\gamma=88^\circ9'$. Дифракционная характеристика (d , Å): 3,18; 3,75; 3,21. Бесцветные таблитчатые или призматические кристаллы, часто образующие двойники различных типов; $n_g=1,534$ — $1,542$, $n_m=1,532$ — $1,539$, $n_p=1,527$ — $1,533$; (—) $2V=45$ — 55° ; спайность совершенная по (001) и хорошая по (010). Плотность $2,61$ — $2,625$ г/см³. Твердость δ — $6,5$. Может быть получен из расплава, а также кристаллизацией стекла альбитового состава под давлением водяного пара и повышенных температурах.

β -Альбит. Низкотемпературная модификация альбита. Триклинная сингония.

Дифракционная характеристика природного альбита (Урал):

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
3,95	ср.	2,41	о. сл.	1,51	ср. сл.
3,67	ср.	2,24	о. сл.	1,44	о. с.
3,62	сл.	2,16	ср. сл.	1,42	о. с.
(3,42)	с.	2,05	сл.	1,36	ср.
3,27	сл.	1,90	ср.	1,34	о. с.
3,13	о. с.	1,88	о. сл.	1,32	ср.
2,95	о. сл.	1,85	с.	1,29	ср. с.
2,90	с.	1,80	с.	1,27	с.
2,78	сл.	1,77	ср.	1,23	о. с.
2,60	сл.	1,73	о. сл.	1,20	о. сл.
2,51	ср.	(1,66)	с.	1,18	с.

По другим данным альбит имеет основные дифракционные максимумы с d , Å: 4,11 (6); 3,21 (10); 2,95 (6); 2,554 (4), 2,311 (4); 1,887 (5), а также 3,20; 3,78; 6,39. Бесцветные таблитчатые кристаллы с совершенной спайностью по (001) и ясной по (010) под углом 88° ; полисинтетические двойники; $n_g=1,539$, $n_m=1,532$, $n_p=1,529$; (+) $2V=75$ — 83° . ДТА: (—) 1118°C (плавление). Плотность $2,605$ г/см³. Твердость δ — $6,5$. $T_{\text{пл}}=1118^\circ\text{C}$. Может быть синтезирован гидротермальным путем из геля состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ при 410°C и pH 10. Кристаллизацией из расплава получается с трудом и обязательно в присутствии минерализаторов (вольфрамат натрия, магнетит и т. д.). Природный минерал. Конечный член плагиоклазовой серии твердых растворов. Найден в материале свода стекловаренных печей.

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — анортит, кальциевый полевой шпат ($M=278,21$; состав, %: CaO 20,16; Al_2O_3 36,65; SiO_2 43,19; Ca 14,41;

Al 19,40; Si 20,19; O 46,00). Структурная формула — $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Существует в виде трех модификаций: двух метастабильных форм — ромбической и гексагональной и стабильной триклинной формы.

Ромбический анортит. Метастабильная при всех температурах форма анортита. Ромбическая сингония; $a=8,224$, $b=8,606$, $c=4,836$ Å; $Z=2$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
5,94	3	2,415	1	1,855	3
4,83	9	2,383	8	1,849	8
4,29	5	2,363	15	1,773	7
4,20	10	2,327	13	1,732	2
4,17	85	2,296	4	1,685	10
4,11	70	2,241	13	1,672	15
3,75	50	2,152	3	1,621	3
3,21	100	2,115	7	1,598	8
3,13	3	2,087	40	1,578	6
2,97	35	2,056	15	1,558	6
2,94	50	2,042	12	1,533	8
2,701	30	2,026	10	1,510	3
2,601	6	1,965	20		
2,532	12	1,907	3		

Кристаллы с несовершенной спайностью, параллельной направлению плоскости оптических осей; $n_g=1,584$, $n_m=1,580$, $n_p=1,553$; $(-)$ $2V=39^\circ$ Плотность $2,70$ г/см³. Твердость 6. Может быть получен кристаллизацией расплава анортитового состава, содержащего до 20% альбита, при температуре 950°C в течение 4 суток.

Гексагональный анортит. Метастабильная форма анортита (возможно, стабилен до температуры 300°C , выше которой переходит в триклинный анортит). Гексагональная сингония; $a=5,11$, $c=14,738$ Å; простр. гр. $R\bar{6}/mmm$; $Z=1$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
7,37	85	2,414	3	1,501	2
4,43	7	2,417	11	1,495	14
3,80	30	2,119	4	1,475	3
3,68	100	1,842	100	1,390	12
2,84	40	1,770	9	1,277	8
2,555	9	1,701	1	1,183	5
2,456	14	1,658	1	1,152	1

Габитус кристаллов — пластинки с совершенной базальной спайностью; одноосный, положительный; $n_e=1,590$, $n_o=1,585$. Плотность 2,74 г/см³. Твердость 5—6. Получается при нагревании стекла анортитового состава до 2000°C в графитовом тигле в атмосфере азота с последующим медленным охлаждением до температуры 1258°C и дальнейшей кристаллизацией. По некоторым данным может быть получен также при температуре ниже 375°C под давлением водяного пара.

Триклинный анортит. Стабильная форма анортита. Триклинная сингония; $a=8,21$, $b=12,95$, $c=14,46$ Å; $\alpha=93^\circ 13'$, $\beta=115^\circ 56'$, $\gamma=91^\circ 12'$; простр. гр. P1; Z=4.

Дифракционная характеристика природного анортита:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
4,08	3	2,648	2	1,762	5	1,342	3
3,80	3	2,509	6	1,714	2	1,317	2
3,63	2	2,135	6	1,626	3	1,274	2
3,37	2	2,097	3	1,532	2	1,211	3
3,26	1	2,021	3	1,480	4	1,166	4
3,20	10	1,926	3	1,451	3	1,127	2
3,15	2	1,877	2	1,410	2	1,079	3
2,948	4	1,836	5	1,385	4	1,064	4
2,832	4	1,797	4	1,360	3		

По другим данным триклинный анортит имеет характерные дифракционные максимумы с d , Å: 3,21; 3,19; 4,05. Габитус кристаллов — таблицы, бруски; бесцветный, белый или серый; $n_g=1,589$, $n_m=1,583$, $n_p=1,576$; (—) $2V=77^\circ$; спайность совершенная по (001) и по (010). [ИКС] полосы поглощения при (см⁻¹) 460—480 (деформационные колебания связи Si—O—Si); 570—625 (предположительно валентные колебания связи Al—O); 930 (валентные колебания связи Si—O). $T_{пл}=1553^\circ\text{C}$. Растворим в HCl. Плотность 2,765 г/см³. Твердость 6. При нормальных температурах и в гидротермальных условиях гидратируются с образованием геля. При наличии активизаторов (CaO, гипс) проявляет слабое вяжущие свойства. Получают из расплава. Встречается в основных и кислых доменных шлаках, золах. Конечный член плагиоклазовой серии твердых растворов. Один из распространенных минералов группы полевых шпатов.

Плагиоклазы — известково-натриевые полевые шпаты, представляющие собой минералы непрерывного ряда твердых растворов от альбита (Ab) — Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂ до анортита (An) — CaO·Al₂O₃·2SiO₂ с общей формулой $rAb \cdot nAn$, где r и n могут принимать самые различные значения. Ряд плагиоклазов условно разделяется на следующие промежуточные составы: альбит — от 100% Ab до 90% Ab + 10% An (сокращенно обозначается как Ab₁₀₀—Ab₉₀An₁₀); олигоклаз — 90—70% Ab + 10—30% An (Ab₉₀An₁₀—Ab₇₀An₃₀); андезин — 70—50% Ab + 30—50% An (Ab₇₀An₃₀—Ab₅₀An₅₀); лабрадор — 50—30% Ab + 50—70% An (Ab₅₀An₅₀—Ab₃₀An₇₀); битовнит — 30—

10% Ab+70—90% Ап ($Ab_{30}Ap_{70}$ — $Ab_{10}Ap_{90}$) и к анортиту относят составы от 90% Ап+10% Ab до 100% Ап ($Ab_{10}Ap_{90}$ — Ap_{100}).

Плагиоклазы обнаруживают аддитивность свойств. Показатель их светопреломления повышается от $\sim 1,530$ у альбита до $\sim 1,590$ у анортита; плотность — от 2,61 у альбита до 2,76 г/см³ у анортита. Растворимость в кислотах: альбит почти нерастворим, анортит легко разлагается. Все плагиоклазы имеют белый цвет, иногда с различными оттенками, для них характерно зональное строение кристаллов и широкое развитие сложных полисинтетических двойников. Твердость 6—6,5.

Плагиоклазы — важная составная часть различных горных пород, встречаются в почвах как остаточные минералы почвообразующей породы. Найдены в некоторых металлургических шлаках.

Олигоклаз — один из составов непрерывной плагиоклазовой серии твердых растворов между альбитом и анортитом. Существует в двух формах — высокотемпературной (α -олигоклаз) и низкотемпературной (β -олигоклаз) с приблизительной температурой превращения $\sim 700^\circ\text{C}$.

α -Олигоклаз. Высокотемпературная форма олигоклаза. Триклинная сингония; $a=8,16$, $b=12,90$, $c=7,13$ Å; $\alpha=93^\circ 4'$, $\beta=116^\circ 22'$, $\gamma=90^\circ 4'$ Бесцветные кристаллы различного габитуса, чаще всего таблитчатые или призматические; $n_g=1,542$ — $1,552$, $n_m=1,539$ — $1,549$, $n_p=1,535$ — $1,545$; (—) $2V=55$ — 75° , спайность совершенная по (010) и хорошая по (001). Плотность 2,625—2,645 г/см³. Твердость 6—6,5.

β -Олигоклаз. Низкотемпературная форма олигоклаза. Триклинная сингония.

Дифракционная характеристика природного олигоклаза (Карелия):

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
5,97	о.сл.	2,15	ср.	1,48	с.
4,05	с.	2,05	ср.сл.	1,43	ср.с.
3,45	с.	1,89	ср.	1,36	с.
3,36	сл.	1,85	сл.	1,33	ср.
3,21	о.с.	1,83	с.	1,29	ср.сл.
2,92	с.	1,78	с.	1,28	ср.
2,86	ср.с.	1,73	ср.сл.	1,25	сл.
2,65	сл.	1,63	ср.	1,24	ср.
2,58	ср.сл.	1,51	о.сл.	1,18	с.
2,44	о.сл.				

Бесцветные кристаллы с $n_g=1,545$ — $1,552$, $n_m=1,54$ — $1,549$, $n_p=1,535$ — $1,545$; $2V=97$ — 82° .

Андезин — один из составов непрерывной плагиоклазовой серии твердых растворов между альбитом и анортитом. Существует в двух формах — высокотемпературной (α -андезин) и низкотемпературной (β -андезин) с приблизительной температурой перехода 700°C .

α -Андезин. Триклинная сингония; $a=8,14$, $b=12,86$, $c=7,17$ Å; $\alpha=93^{\circ}23'$, $\beta=116^{\circ}28'$, $\gamma=89^{\circ}59'$. Кристаллы различного габитуса; $n_g=1,552-1,562$; $n_m=1,549-1,558$, $n_p=1,545-1,555$; спайность совершенная по (010) и хорошая по (001). Плотность 2,645—2,675 г/см³. Твердость 6—6,5.

β -Андезин. Триклинная сингония. Дифракционная характеристика d , Å: 3,21; 3,18; 4,04. Бесцветные кристаллы; $n_g=1,553-1,563$, $n_m=1,550-1,559$, $n_p=1,546-1,556$; $2V=82-105^{\circ}$.

Лабрадор — один из составов непрерывной плагиоклазовой серии твердых растворов между альбитом и анортитом. Триклинная сингония; $a=8,21$, $b=12,95$, $c=14,16$ Å; $\alpha=93^{\circ}31'$, $\beta=116^{\circ}3'$, $\gamma=89^{\circ}59'$

Дифракционная характеристика природного лабрадора (Украина):

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
8,56	о.сл.	2,70	ср.сл.	1,52	ср.
7,56	сл.	2,59	с.	1,51	ср.
7,04	сл.	2,51	сл.	1,48	с.
5,91	сл.	2,47	о.сл.	1,46	ср.сл.
5,60	сл.	2,34	о.сл.	1,43	ср.
5,36	о.сл.	2,26	о.сл.	1,38	ср.
4,86	сл.	2,16	с.	1,36	с.
4,00	ср.	2,08	о.сл.	1,32	сл.
(3,53)	с.	1,95	о.сл.	1,30	ср.сл.
3,38	ср.сл.	1,86	с.	1,28	ср.сл.
3,22	о.с.	1,83	ср.	1,26	сл.
3,06	ср.	1,82	с.	1,25	о.сл.
2,97	ср.с.	1,77	сл.	1,24	с.
2,86	ср.	1,75	ср.	1,22	о.сл.
2,76	о.сл.	1,56	с.	1,18	с.

Бесцветные, часто таблитчатые по (010) кристаллы; $n_g=1,563-1,572$, $n_m=1,558-1,567$, $n_p=1,555-1,563$; (+) $2V=75-90^{\circ}$; спайность совершенная по (010) и хорошая по (001). Плотность 2,66—2,72 г/см³. Твердость 6—6,5. Получают из расплава.

Битовнит — один из составов непрерывной плагиоклазовой серии твердых растворов между альбитом и анортитом. Триклинная сингония; $a:b:c=0,636:1:0,544$; $\alpha=93^{\circ}22'$, $\beta=116^{\circ}0'$, $\gamma=94^{\circ}4'$. Дифракционная характеристика (d , Å): 3,20; 4,03; 3,75. Габитус бесцветных кристаллов таблитчатый по (010); $n_g=1,572-1,582$, $n_m=1,567-1,578$, $n_p=1,563-1,572$; (—) $2V=77-90^{\circ}$; спайность совершенная по (010) и хорошая по (001). Плотность 2,72—2,74 г/см³. Твердость 6—6,5. Получают из расплава.

$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ — мусковит ($M=796,63$, состав, %: K_2O 11,83; Al_2O_3 38,40; SiO_2 45,25; H_2O 4,52; K 9,82; Al 20,32; Si 21,15; O 48,20; H 0,51). Минерал группы слюд. Структурная формула $KAl_2[AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_2$. Может содержать небольшое количество F, замещающего группы OH. Разновидность мусковита — мине-

рал серицит. Моноклинная сингония; $a=5,18$, $b=9,02$, $c=20,04$ Å; $\beta=95^{\circ}30'$; $Z=4$.

Дифракционная характеристика природного мусковита (Карелия):

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
10,03	10	002	2,471	2	008	1,596	3	313	1,297	8	400
5,02	5	004	2,374	7	133	1,555	4	314	1,272	4	—
4,52	7	110	2,250	2	$22\bar{1}$	1,519	4	1.3.10	1,246	8	0.0.16
3,89	3	022; 112	2,186	3	$22\bar{3}$	1,498	10	060	1,221	4	—
3,505	5	114	2,125	7	$20\bar{6}$; 043	1,472	1	—	1,206	2	—
3,342	9	*006	2,056	1	223	1,448	2	—	1,193	2	—
3,204	4	114	1,987	8	0.0.10	1,427	3	—	1,159	3	—
3,095	6	$11\bar{5}$; 025	1,944	1	206	1,410	1	—	1,130	2	—
2,862	7	115	1,868	2	046	1,352	8	335	1,115	6	—
2,783	5	$11\bar{6}$	1,728	1	138 ; $30\bar{2}$	1,335	5	—	1,104	2	—
2,568	10	$20\bar{2}$	1,647	8	312	1,320	1	—	1,045	5	—

Кристаллизуется в виде пластинчатых и таблитчатых агрегатов с гексагональным обликом. В тонких пластинках бесцветен или имеет желтоватый, сероватый, зеленоватый оттенки, в присутствии Fe^{3+} — коричневым; $n_g=1,588$, $n_m=1,582$, $n_p=1,552$; $(-)$ $2V=45^{\circ}$ (приблизительно); спайность совершенная по (001). ДТА: $(-)$ $750-850^{\circ}C$ (выделение конституционной воды); $(-)$ $1020-1090$ (1200) $^{\circ}C$ (разрушение кристаллической решетки с образованием корунда, лейцита и SiO_2). На кривой обезвоживания мусковита (Карелия) фиксируются три участка при $20-500$ (потеря массы $\sim 1,5\%$) и при $500-650^{\circ}C$ ($3-4\%$), при температуре $>650^{\circ}C$ выделение воды прекращается; всего при обезвоживании мусковита выделяется $\sim 5\%$ воды. Плотность $2,76-3,0$ г/см³. Твердость $2,5-3$. С HCl не взаимодействует, в H_2SO_4 растворяется с трудом и при продолжительном нагревании. Природный минерал, представляющий собой продукт первой стадии выветривания полевых шпатов. Синтетически получают нагреванием соответствующих смесей в запаянных контейнерах; искусственно легче получаются разновидности, содержащие фтор.

$K_2O \cdot 6MgO \cdot 6SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ — флогопит ($M=834,53$; состав, %: K_2O 11,29; MgO 28,98; SiO_2 43,20; Al_2O_3 12,22; H_2O 4,31; K 9,37; Mg 17,47; Si 20,19; Al 6,47; O 46,01; H 0,48). Минерал группы слюд. Структурная формула $K \cdot Mg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. Имеет три (а по некоторым данным и более) разновидности, две из которых принадлежат к моноклинной сингонии (один или два слоя в структуре) и одна — к тригональной сингонии (три слоя). Для однослойной моноклинной разновидности $a=5,31$, $b=9,20$, $c=10,31$ Å; $\beta=99^{\circ}54'$.

Дифракционная характеристика природного флогопита (Прибайкалье):

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
3,69	6	1,910	2	1,307	6
3,36	10	1,741	2	1,294	2
3,14	6	1,670	10	1,258	4
2,909	8	1,643	1	1,219	6
2,615	8	1,610	1	1,130	6
2,515	8	1,531	10	1,085	4
2,425	8	1,397	1	1,063	4
2,170	10	1,362	10	1,047	4
2,006	10	1,324	6	1,018	4

Цвет минерала желтовато-коричневый, бурый или зеленоватый, реже почти бесцветный; $n_g \approx n_m = 1,588$, $n_p = 1,548$; $(-)$ $2V = 0-10^\circ$ (приблизительно); спайность совершенная по (001), плеохроизм: по N_p — бесцветный, по N_m и N_g — красновато-коричневый. Удаление воды из флогопита происходит при 200—400°C ($\sim 15\%$ общего содержания воды), 600—800 (около 10%), остальная вода удаляется при температуре $> 800-1000^\circ\text{C}$. Плотность 2,79 г/см³. Твердость 2,5—3. Природный минерал. Синтетически получают из смеси соответствующих компонентов при значительных давлениях.

$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH}, \text{F})_2$ — биотит. Биотиты рассматриваются как непрерывный изоморфный ряд твердых растворов, крайними членами которого являются минералы флогопит $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2$ и лепидомелан $\text{KFe}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2$. Состав природных биотитов сильно колеблется. Моноклинная сингония.

Дифракционная характеристика природного биотита (Урал):

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
9,92	о.с.	2,46	ср.	1,56	с.
7,50	сл.	2,40	о.сл.	1,43	сл.
6,40	о.сл.	2,29	о.сл.	1,41	о.сл.
4,77	о.сл.	2,19	ср.	1,37	с.
3,37	о.с.	2,02	с.	1,34	о.сл.
3,18	о.сл.	1,96	о.сл.	1,32	сл.
2,94	сл.	1,90	ср.с.	1,29	о.сл.
2,65	ср.	1,69	с.	1,28	ср.сл.
2,53	с.	1,60	о.сл.		

Цвет минерала коричневый, бурый, зеленый; $n_g = 1,60-1,66$, $n_p = 1,56-1,60$; $2V < 5^\circ$; спайность совершенная по (001) и несовершенная по (110) и (010). ДТА: $(-)$ 1160°C (разрушение кристаллической решетки); $(+)$ 1200°C (образование нового кристаллического соединения). На кривой обезвоживания уральского биотита фиксируются два участка: при температуре до 200 (потеря массы $\sim 2\%$, по-видимому, удаление адсорбционной воды) и между 400—450°C (потеря массы также $\sim 2\%$, по-видимому, удаление консти-

туционной воды). По другим данным основная часть воды биотита выделяется при 600—700°C. Плотность 3,02—3,12 г/см³. Твердость 2—3. С HCl взаимодействует слабо, в конц. H₂SO₄ полностью разлагается с выделением кремниевой кислоты.

Гидрослюды — гидроалюмосиликаты, содержащие железо, магний, щелочи и пр. Сложные и переменные по составу и свойствам продукты гидратации и выветривания слюд, промежуточные между слюдами и каолинитом (или монтмориллонитом), вследствие чего их свойства, рентгенографические, термографические и другие характеристики в зависимости от состава могут быть ближе к слюде или каолиниту. К гидрослюдам относятся минералы иллит, вермикулит, глауконит.

Дифракционная характеристика природной гидрослюды, более близкой к слюде (Челябинск):

<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>
9,45	о.с.	2,52	ср.с.	1,52	сл.
4,56	о.с.	2,43	сл.	1,48	ср.с.
3,67	с.	(2,25)	с.	1,36	о.с.
3,53	ср.	2,16	ср.сл.	1,35	ср.
3,34	о.с.	2,02	о.с.	1,34	ср.
3,02	ср.	1,75	ср.сл.	1,32	ср.
2,90	ср.	1,71	ср.	1,39	сл.
2,85	ср.	1,66	с.	1,26	с.
2,60	ср.	1,56	ср.с.	1,19	ср.сл.

ДТА (гидрослюда челябинская, ближе к слюде): (—) 530°C (выделение конституционной воды); (—) 815—905 и (—) 1035—1125°C (разрушение кристаллической решетки). Термограммы слюд, стоящих ближе к каолиниту, сходны с термограммой последнего и отличаются от нее присутствием слабого эндотермического эффекта около 100°C. Широко распространены в природе, являясь породообразующими минералами многих месторождений глин, в частности огнеупорных; встречаются в различных типах почв и т. д.

$K_{<1}Al_2[(Al, Si)_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$ — иллит (бравезит, глимертон, гидромусковит, бейделлитизированная гидрослюда). Гидрослюда — промежуточное образование между мусковитом и каолинитом.

Дифракционная характеристика природного иллита:

<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>
9,98	8	002	3,31	6	006	2,38	6	133	1,64	6	312
4,97	4	004	3,2	2	114	2,24	6	221	1,50	8	060
4,47	8	110	2,98	4	025	2,18	4	223	1,38	4	—
4,11	2	022	2,84	2	115	2,11	4	043	1,34	2	335
3,7	2	023	2,56	8	202	1,98	6	0.0.10	1,29	6	400
3,4	2	114	2,44	4	133	1,65	4	1.3.10	1,24	4	0.0.16

Агрегаты и отдельные частички; цвет серый, светло-зеленый и светло-желто-коричневый; двуосный, отрицательный; $n_g=1,593-1,597$, $n_m=1,590$, $n_p=1,568$; $2V$ — небольшой. ДТА: термограммы иллита сходны с термограммами бейделлита — минерала монтмориллонитовой группы и имеют три эндотермических эффекта при 100—170 (удаление адсорбированной воды); 500—650 (удаление конституционной воды) и 840—900°C (разрушение кристаллической решетки). Иногда на термограммах иллита фиксируется небольшой экзотермический эффект при 900—980°C (образование шпинели).

$K_{<1}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_{2-3}[Si_3(Si, Al)O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$ — глауконит. Минерал из группы железистых гидрослюд переменного состава. Моноклинная сингония; $a=5,24$, $b=9,07$, $c=20,03$ Å; $\beta=95^{\circ}00'$ Дифракционная характеристика природного глауконита:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
10,0	2	2,58	10	1,656	5
4,9	1	2,40	5	1,516	10
4,5	5	2,26	1	1,501	2
3,67	5	2,19	—	1,379	1
3,31	7	2,14	2	1,337	1
3,09	2	2,00	2	1,306	2
2,86	2	1,823	1	1,254	1
2,68	1	1,718	1	1,204	1

Кристаллы имеют грубогексагональные очертания, хорошо оформленные кристаллы встречаются редко; цвет — зеленый с различными оттенками; $n_g=1,610-1,630$, $n_p=1,590-1,600$; $2V$ — небольшой. ДТА (глауконит, Московская область): (—) 40—70°C (удаление адсорбированной воды); (+) 400—440 (окисление Fe^{2+} в Fe^{3+}); (—) 440—510°C (выделение конституционной воды). Иногда наблюдается небольшой эндотермический эффект при 300°C. Глауконит обычно встречается в осадочных породах в виде зернистых агрегатов.

$(Mg, Fe)_3[(Al, Si)_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$ — вермикулит. Минерал из группы гидрослюд с переменным химическим составом. Моноклинная сингония; $a=5,33$, $b=9,18$, $c=28,85$ Å; $\beta=93^{\circ}15'$.

Дифракционная характеристика вермикулита:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
11,38	с.	2,66	с.	1,40	о.сл.
8,00	о.сл.	2,43	ср.с.	1,39	о.сл.
5,91	о.сл.	2,19	ср.	1,36	о.сл.
4,88	сл.	2,03	ср.	1,34	с.
4,54	ср.	1,75	сл.	1,31	ср.
3,45	с.	1,70	с.	1,28	ср.
3,22	о.сл.	1,53	о.с.		
3,05	о.сл.	1,52	о.сл.		

По другим данным наиболее характерны дифракционные максимумы с d , Å: 14,2; 3,52; 1,53. Пластинчатые и чешуйчатые кристаллы золотисто-желтого, коричневого или зеленоватого цвета; $n_g \approx n_m = 1,545$, $n_p = 1,525$ (при содержании 4,2% Fe_2O_3 и 0,68% FeO), по другим данным $n_g \approx n_m = 1,58-1,59$, $n_p \approx 1,56$; (—) $2V = 0-8^\circ$; спайность совершенная по (001); плеохроизм: по N_p — бесцветный, по N_g и N_m — светло-коричневый. ДТА сильно гидратированного (типичного) вермикулита: (—) 80—150 и (—) 225—265°C (удаление адсорбированной воды); (—) 815—850 (удаление конституционной воды); (+) 865°C (образование нового кристаллического соединения); иногда наблюдается также экзотермический эффект при 345—350°C, связанный с примесью Fe(II) . Плотность 2,4—2,7 г/см³. Твердость 1—1,5. При нагревании сильно увеличивает свой объем (в 15—25 раз). Образуется в природе гидротермальным путем из флогопита и биотита, а также при выветривании последнего.

Хлориты — водные силикаты Al , Mg , Fe^{3+} , Cr сложного и переменного состава. Общая формула хлоритовых минералов $X_m Y_n \text{O}_{10} (\text{OH})_8$, где X — катион в шестерной координации по кислороду; Y — Al^{3+} , Si^{4+} в четверной координации; $m = 4-6$. Пример одного из составов хлорита: $\text{Mg}_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_8$. Магний и алюминий могут замещаться железом. Все хлориты кристаллизуются в моноклинной сингонии.

Дифракционная характеристика природного хлорита (Урал):

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
13,26	с.	2,56	ср.	1,48	сл.
9,48	с.сл.	2,42	ср.сл.	1,43	ср.
7,85	ср.	2,28	ср.с.	1,41	о.с.
7,50	о.с.	2,23	сл.	1,36	сл.
5,28	ср.	2,12	о.сл.	1,33	ср.сл.
4,66	о.с.	2,10	ср.	1,30	с.
4,17	о.сл.	2,05	с.	1,25	о.сл.
3,82	ср.	1,90	ср.	1,20	с.
3,52	о.с.	1,84	ср.	1,15	ср.с.
3,18	сл.	1,75	ср.		
2,90	с.	1,66	ср.		
2,70	с.сл.	1,59	о.с.		
		1,56	о.с.		
		1,50	ср.сл.		

Кристаллы таблитчатого, иногда боченкообразного габитуса; хорошо образованные кристаллы встречаются редко; цвет — зеленый, различных оттенков. ДТА (магнезиально-железистые хлориты): (—) 570—640; (—) 730—760°C (слабый эффект, отсутствующий у некоторых хлоритов); (+) 810—840°C. Широко распространены в природе и входят в состав многих горных пород. Встречаются в ви-

де листовых и чешуйчатых агрегатов, а также сплошных масс. Хлориты — вторичные образования, являющиеся продуктами изменения слюд, пироксенов, амфиболов, оливинов и других минералов.

MgCO₃ — магнезит ($M=84,314$; состав, %: MgO 47,80; CO₂ 52,20; Mg 28,33; C 14,24; O 56,93). Тригональная сингония; простр. гр. $R\bar{3}c$; $a=4,426$ (4,58), $c=14,984$ (14,92) Å; $\alpha=48^{\circ}16'$

Дифракционная характеристика природного магнезита:

$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl
3,53	2	110	1,352	6	203; 324	0,9671	7	004
2,737	10	112	1,336	7	$\bar{1}\bar{1}2$	0,9554	7	215
2,500	5	222	1,249	3	444	0,9496	1	355
2,316	4	0 $\bar{1}$ 1	1,237	2	—	0,9443	5	546
2,101	9	102	1,200	2	424	0,9171	6	—
1,935	6	002	1,189	5	104; 312	0,912	10	336
1,766	2	202	1,156	1	$\bar{0}\bar{2}2$			
1,697	10	213; 323	1,126	1	113			
1,503	3	0 $\bar{1}$ 2	1,100	3	2 $\bar{1}$ 1			
1,485	5	112	1,065	8	323			
1,404	5	103	1,049	5	225			
1,367	1	224	1,012	2	—			

Бесцветные ромбоэдри со спайностью по (1011), отдельные кристаллы редки, обычно магнезит встречается в виде плотных белых, серовато-белых, желтовато-белых до коричневого масс, иногда пластинчатый или грубоволокнистый; одноосный, отрицательный; $n_0=1,700$, $n_e=1,509$. ДТА: (—) 540—650°C (диссоциация на MgO и CO₂). $\Delta H^0=-1113,69$ кДж/моль, $\Delta G^0=-1029,95$ кДж/моль, $S^0=65,73$ Дж/(моль·град). Плотность 2,97—3,0 г/см³. Твердость 3,5—4. Растворимость в воде (100°C) 0,063 кг/м³, растворимость увеличивается в присутствии NaCl и Na₂SO₄, с холодными кислотами реагирует слабо, легко растворяется в теплой HCl. Образует твердые растворы с FeCO₃. Магний может замещаться кальцием (до отношения Ca : Mg=1 : 8,9), марганцем (до Mn : Mg=1 : 9,3) и кобальтом (до Co : Mg=1 : 15). В магнезите в небольших количествах может присутствовать Ni, плотные разновидности магнезита часто содержат примеси опала (SiO₂·nH₂O) и силикатов магния. Распространен в природе меньше, чем кальцит и доломит, но иногда образует значительные залежи; возникает главным образом при гидротермальных процессах и выветривании ультраосновных изверженных пород.

Mg(OH)₂ — брусит ($M=58,32$; состав, %: MgO 69,11; H₂O 30,89; Mg 41,67; O 54,87; H 3,46). Гексагональная сингония; простр. гр. $R\bar{3}m1$; $a=3,147$, $c=4,769$ Å; $Z=1$.

Дифракционная характеристика брусита:

$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl
4,77	о.с.	0001	1,310	ср.сл.	20.1	0,9543	о.о.сл.	0005
2,725	о.сл.	10.0	1,192	о.о.сл.	0004	0,9503	о.сл.	11.4
2,365	о.о.с.	10.1	1,183	сл.	20.2	0,9455	сл.	21.2
1,794	с.	10.2	1,118	о.о.сл.	11.3	0,9085	о.о.сл.	30.0
1,573	ср.	11.0	1,092	о.о.сл.	10.4	0,9001	о.о.сл.	10.5
1,494	ср.	11.1	1,034	о.сл.	20.3	0,8974	о.о.сл.	20.4
1,373	ср.	10.3	1,030	о.о.сл.	21.0	0,8923	о.о.сл.	30.1
1,363	о.о.сл.	20.0	1,0067	сл.	21.1	0,8156	о.о.сл.	11.5
						0,7865	о.о.сл.	22.0

Габитус кристаллов — бесцветные пластинки или волокна, гексагональные чешуйки; одноосный, положительный; $n_0=1,561$, $n_e=1,581$; спайность по (0001). ДТА: (—) 400—550°C (дегидратация с образованием MgO); при наличии примеси доломита фиксируются также эффекты при (—) 790 и (—) 840°C. $\Delta H^0=-925,53$ кДж/моль, $\Delta G^0=-834,21$ кДж/моль, $S^0=63,21$ Дж/(моль·град). Плотность 2,37 г/см³. Твердость 2,5.

$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — серпентин, змеевик ($M=277,11$; состав, %: MgO 43,63; SiO₂ 43,37; H₂O 13,00; Mg 26,31; Si 20,27; O 51,96; H 1,46). В виде примесей содержит обычно FeO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ и др. Структурная формула $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot (\text{OH})_4$. Разновидности серпентина — хризотил и антигорит. Моноклинная сингония; $a=14,66$, $b=18,5$, $c=5,33$ Å; $\beta=93^\circ 16'$

Дифракционная характеристика природного серпентина (Урал):

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
7,38	10	1,789	6	1,304	8
4,619	4	1,738	2	1,277	6
3,661	10	1,655	2	1,164	4
2,625	4	1,530	10	1,100	2
2,487	10	1,500	8	1,074	2
2,141	8	1,411	6	1,057	2
1,966	4				

Габитус кристаллов — тонкие волокна, цвет — темно-зеленый и буровато-зеленый, желтоватый, желто-зеленый, блеск стеклянный, жирный; $n_g=1,545-1,561$, $n_p=1,532-1,552$, по другим данным $n_g=1,511-1,571$, $n_m=1,502-1,570$, $n_p=1,490-1,560$; обычно оптически отрицателен, $2V$ — колеблется в широких пределах. Плотность 2,5—2,7 г/см³. В кислотах разлагается.

Хризотил. Спутанно-волокнистая разновидность серпентина; хризотил параллельно-волокнистого строения называется хризотил-асбестом. Вариант формулы $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8$. Моноклинная сингония; $a=14,66$, $b=9,24$, $c=5,33$ Å; $\beta=93^\circ 16'$; $Z=1$. Дифракционная характеристика $d, \text{Å}$: 7,33 (9); 4,604 (7); 3,695 (10); 2,463 (9); 1,724 (4);

1,528(10). Габитус кристаллов — волокна; цвет — зеленый, желтый, серый; $n_g=1,555$, $n_m=1,543$ (вычисленный), $n_p=1,542$; по другим данным $n_g=1,54-1,55$, $n_p=1,53-1,54$; (+) $2V=30-35^\circ$; спайность совершенная по (001) и несовершенная по (110) под углом 130° . ДТА: (—) $100-150$ и (—) $700-800^\circ\text{C}$ (ступенчатая дегидратация); (+) $800-900^\circ\text{C}$ (кристаллизация нового соединения). При нагревании основная масса воды ($\sim 2/3$) выделяется при температурах до 110°C , остальная масса — при температурах от 110 до 370°C . Химически связанная вода удаляется при нагревании до $\sim 700^\circ\text{C}$. $T_{\text{пл}}=1550^\circ\text{C}$. Коэффициент теплопроводности $0,35-0,41$ Вт/(м·град). Плотность $2,4-2,6$ г/см³. Твердость 2—3. В HCl желатинирует. Обладает высокой прочностью на разрыв по оси волокон. Прочность недеформированных волокон на растяжение $\sim 2156-3577$ МПа. Природный асбестовый минерал. Синтетически получают гидротермальным синтезом под давлением при температуре $<500^\circ\text{C}$.

Антигорит. Разновидность серпентина в виде листовых агрегатов. Вариант формулы $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8$. Может содержать небольшие количества железа и алюминия. Моноклинная сингония; $a=5,3$, $b=9,25$, $c=13,52$ Å; $\beta=91^\circ 4'$; $Z=2$. Дифракционная характеристика (d , Å): 7,30; 3,63; 2,52. Габитус кристаллов — пластинки с совершенной спайностью по (001), чешуйки; цвет зеленоватый, коричневатый или желтоватый; $n_g=1,571$, $n_m=1,570$, $n_p=1,560$; (—) $2V$ — средний. Плотность $2,55-2,58$; $2,62$ г/см³. Твердость 2—2,5. Природный минерал. Может быть получен искусственно.

$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — сепиолит. Продукт изменения серпентина. Моноклинная сингония; $a=23,2$, $b=15,7$, $c=5,32$ Å; $\beta=90-93^\circ$.

Дифракционная характеристика природного сепиолита (Крым):

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
9,87	о.сл.	3,76	ср.	2,25	о.сл.
9,04	о.сл.	3,31	с.	2,20	ср.
7,90	о.сл.	3,10	сл.	1,80	о.сл.
6,50	о.сл.	2,62	о.сл.	1,52	о.с.
5,62	о.сл.	2,58	о.с.	1,30	сл.
4,44	ср.	2,30	о.сл.	1,27	сл.
4,12	ср.				

Тонковолокнистые кристаллы, часто с примесью аморфного вещества; цвет белый или слегка окрашенный; $n_g \approx n_m=1,525-1,529$, $n_p=1,515-1,520$; (—) $2V \approx 0^\circ$. При нагревании $>100^\circ\text{C}$ n_g становится равным $\sim 1,525$. ДТА: (—) $90-100^\circ\text{C}$ (удаление адсорбированной воды); (—) $300-350$ (удаление цеолитной воды); (—) 550 (эффект, возможно, связанный с примесью в сепиолите глинистого вещества); (—) 800 (удаление конституционной воды, сопровождаемое разрушением кристаллической решетки и переходом сепиолита в аморфное состояние); (+) $800-850^\circ\text{C}$ (образование энста-

тита). Плотность 2 г/см³. Твердость 2—2,5. В природе часто встречается в ассоциации с магнезитом, доломитом и опалом, в тонких фракциях почв. Обнаружен в накипях котлов.

3MgO·4SiO₂·H₂O — тальк ($M=379,27$; состав, %: MgO 31,88; SiO₂ 63,37; H₂O 4,75; Mg 19,23; Si 29,62; O 50,62; H 0,53). Структурная формула: Mg₃[Si₄O₁₀]·(OH)₂. Часто содержит небольшие количества Fe₂O₃, Al₂O₃ и дополнительное количество воды. Разновидности талька: стеатит, мыльный камень (тальк в виде плотных масс), агалит (волоконистый тальк). Моноклинная сингония; простр. гр. C_{2h}^6 — $C2/c$; $a=5,27$, $b=9,13$, $c=18,88$ Å; $\beta=100^{\circ}15'$; $Z=4$.

Дифракционная характеристика природного талька (Урал):

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
11,50	о.сл.	2,91	ср.	1,71	с.
8,96	о.с.	2,80	ср.	1,59	ср.с.
6,68	о.сл.	2,66	ср.	1,55	с.
6,09	о.сл.	2,54	с.	1,50	сл.
5,18	о.сл.	2,38	сл.	1,42	о.сл.
4,50	с.	2,25	ср.	1,35	ср.
3,44	с.	2,16	ср.	1,33	с.
3,30	о.сл.	1,90	с.	1,31	с.
3,18	о.с.	1,75	сл.	1,29	сл.
				1,25	сл.

По другим данным тальк имеет основные дифракционные максимумы с d , Å: 2,49; 4,58; 1,53. Габитус кристаллов: чешуйки, гексагональные листочки; кристаллы обычно встречаются редко, как правило, тальк образует сплошные массы; цвет бледно-зеленый или белый с жирным блеском; $n_g=1,585$, $n_m=1,582$, $n_p=1,545$, также $n_g \approx n_m=1,575$, $n_p=1,540$; (—) $2V=0-30^{\circ}$; спайность совершенная по (001). ДТА: (—) 930—950°C (четко выраженный эффект удаления конституционной воды). На кривой обезвоживания фиксируется один участок при температуре 800—900°C (потеря массы 4,5—5,5%, соответствующее удалению конституционной воды). Плотность 2,7—2,82 г/см³. Твердость 1. В кислотах не разлагается. Образуется в природе главным образом в процессе гидротермальных изменений богатых магнием ультраосновных пород.

7MgO·8SiO₂·H₂O — антофиллит ($M=780,82$; состав, %: MgO 36,13; SiO₂ 61,56; H₂O 2,31; Mg 21,79; Si 28,77; O 49,18; H 0,26). Редкий минерал группы амфиболов. По некоторым данным встречается в двух разновидностях: одна из них ромбическая — собственно антофиллит, другая — моноклинная. Структурная формула Mg₇[Si₈O₂₂]·(OH)₂. Магний в антофиллите может частично замещаться на железо — (Mg, Fe)₇[Si₈O₂₂]·(OH)₂, а гидроксильные группы на фтор — Mg₇[Si₈O₂₂]·(OH, F)₂. Ромбическая сингония; $a=18,52$, $b=18,04$, $c=5,27$ Å.

Дифракционная характеристика природного антофиллита:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
9,4	8	2,75	8	1,542	7
9,1	9	2,52	4	1,498	3
8,25	10	2,350	2	1,443	3
5,05	3	2,252	2	1,319	2
4,51	4	2,026	1	1,221	2
4,13	6	1,982	3	1,156	2
3,36	7	1,951	1	1,107	2
3,23	10	1,838	6	1,100	2
3,12	3	1,768	3	1,028	6
2,84	10	1,610	8	0,926	6

Кристаллы призматические со спайностью по (110) под углом $125^{\circ}37'$, иглы или синевато-серые волокна с матовым блеском; $n_g=1,597$, $n_m=1,590$, $n_p=1,584$; (+) $2V$ — большой (для железосодержащего антофиллита: $n_g=1,625-1,698$, $n_p=1,605-1,668$). Плотность $2,9-3,2$ г/см³. Твердость $5,5-6$. В кислотах не растворяется. В природе встречается в метаморфических породах в виде агрегатов волокнистого строения.

MnCO₃ — родохрозит ($M=114,95$; состав, %: MnO 61,71; CO₂ 38,29; Mn 47,79; C 10,45; O 47,76). Тригональная сингония; простр. гр. $R\bar{3}c$; $a=4,74$, $c=15,54$ Å.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
3,65	7	1,457	4	0,985	5
2,850	10	1,378	3	0,943	2
2,389	4	1,309	1	0,900	3
2,180	4	1,258	2	0,880	2
1,990	5	1,222	3	0,850	1
1,809	3	1,197	1	0,812	1
1,762	8	1,128	4	0,760	1
1,540	4	1,100	4		

Одноосный, отрицательный; $n_0=1,816$, $n_e=1,597$; спайность совершенная по (1011); цвет розовый, красный, серый, коричневый; в шлифе — бесцветный. ДТА: (—) $550-650^{\circ}\text{C}$ (диссоциация с образованием MnO и Mn₃O₄); (+) $730-800$ (окисление MnO и Mn₃O₄ до курнакита — Mn₂O₃); (—) $900-1000$ (разложение курнакита с образованием β-гаусманнита — β-Mn₃O₄); (—) $1100-1200^{\circ}\text{C}$ (обратимое полиморфное превращение β-гаусманнита в γ-гаусманнит). Плотность $3,70$ г/см³. Твердость $3,5-4$. Образует изоморфный ряд манганокальцитов с кальцитом; манганокальциты имеют рентгенограммы, сходные с таковыми кальцита и родохрозита. Получают родохрозит путем нагревания CaCO₃ с раствором MnCl₂ или MnSO₄ в запаянной трубке при $150-200^{\circ}\text{C}$.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — нефелин, карнегит ($M=284,11$, состав, %: Na_2O 21,81; Al_2O_3 35,89; SiO_2 42,30; Na 16,18; Al 18,99; Si 19,77; O 45,05). Структурная формула $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$. Существует в четырех модификациях: α -карнегит; β -карнегит; α -нефелин; β -нефелин.

α -Карнегит. Высокотемпературная форма; устойчив выше температуры 1248°C . Кубическая сингония; $a=7,37 \text{ \AA}$; показатель светопреломления предположительно 1,51.

Дифракционная характеристика α -карнегита (при 750°C):

$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
4,29	10	1,645	1	1,061	1
2,61	9	1,500	7	1,024	1
2,23	1	1,415	3	0,980	2
2,13	4	1,300	4	0,957	1
1,845	2	1,243	3		
1,690	5	1,163	3		

β -Карнегит. Триклинная сингония; габитус кристаллов — сложные полисинтетические двойники; $n_g \approx n_m = 1,514$, $n_p = 1,509$; (—) $2V = 12-15^\circ$; плотность $2,51 \text{ г/см}^3$; образуется из α -формы при 687°C .

α -Нефелин. Высокотемпературная форма; ромбическая сингония.

β -Нефелин. Низкотемпературная форма; гексагональная сингония; $a=9,98$ (9,962), $c=8,44$ (8,312) \AA .

Дифракционная характеристика искусственного нефелина:

$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
4,99	3	1,880	4		
4,77	2	1,837	2	1,250	3
4,315	7	1,785	5	1,240	4
4,157	9	1,757	2	1,219	3
3,832	9	1,687	4	1,214	3
3,704	4	1,658	3	1,198	8
3,258	9	1,630	4	1,182	8
3,001	10	1,611	6	1,166	1
2,873	8	1,595	4	1,149	3
2,755	2	1,553	10	1,136	6
2,652	2	1,552	5	1,126	5
2,563	8	1,486	1	1,116	1
2,489	5	1,465	6	1,101	2
2,393	4	1,450	4	1,080	4
2,338	10	1,410	7	1,066	3
2,297	8	1,406	1	1,056	2
2,175	2	1,380	8	1,044	3
2,117	4	1,367	5	1,036	2
2,087	8	1,338	2	1,027	4
2,022	2	1,311	6	1,022	5
1,979	4	1,275	5	1,014	4
1,921	6	1,263	2		

Габитус кристаллов — короткие призмы или базальные таблички, бесцветные или светлоокрашенные (буроватые, зеленоватые и другие тона); одноосный; $n_0=1,537$, $n_e=1,533$, также $n_0=1,532$, $n_e=1,528$ или $n_0=1,526$, $n_e=1,522$; (—) $2V=0^\circ$; спайность несовершенная по (1010) и (0001). Плотность 2,619 г/см³. Твердость 5—6. Растворяется в минеральных кислотах с выделением геля SiO₂. Типичный магматический минерал, входящий в состав многих щелочных пород. Чистый минерал редок в природе, обычно встречается в виде твердого раствора с K₂O·Al₂O₃·2SiO₂. Получен синтетически с применением минерализаторов Na₂WO₄, NaBO₃, V₂O₅, FeO и LiF.

SiO₂ — оксид кремния (кремнезем) ($M=60,085$; состав, %: Si 46,74; O 53,26). Обладает сложным полиморфизмом с большим количеством отдельных разновидностей. Основными модификациями кремнезема являются кварц, тридимит и кристобалит. Каждая из этих модификаций в свою очередь существует в нескольких разновидностях: β - и α -кварц; γ -, β - и α -кристобалит; β и α -тридимит. К разновидностям кремнезема, возникающим в особых условиях, относятся коэзит, китит, стишовит и волокнистый кремнезем.

β -Кварц. Низкотемпературная форма кварца с областью стабильного существования от обычной температуры и до 573°C. Тригональная (гексагональная) сингония, простр. гр. $P3_121$; $a=4,913$, $c=5,405$ Å; $Z=3$.

Дифракционная характеристика природного кварца (Урал):

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
4,24	5	10 $\bar{1}$ 0	1,539	9	2 $\bar{1}$ 31	1,1512	7	3 $\bar{1}$ 41
3,34	10	10 $\bar{1}$ 1	1,450	4	11 $\bar{2}$ 3	1,1130	1	30 $\bar{3}$ 3
2,45	5	11 $\bar{2}$ 0	1,380	8	21 $\bar{3}$ 2	1,0798	8	31 $\bar{4}$ 2
2,280	5	10 $\bar{1}$ 2	1,372	9	20 $\bar{2}$ 3	1,0622	2	40 $\bar{4}$ 0
2,231	4	11 $\bar{2}$ 1	1,2852	6	10 $\bar{1}$ 4	1,0462	6	10 $\bar{1}$ 5
2,123	5	20 $\bar{2}$ 0	1,2535	7	30 $\bar{3}$ 2	1,0420	5	40 $\bar{1}$ 1
1,975	4	20 $\bar{2}$ 1	1,2260	5	22 $\bar{4}$ 0	1,0330	7	21 $\bar{3}$ 4
1,813	9	11 $\bar{2}$ 2	1,1978	8	2133	1,0132	7	22 $\bar{4}$ 3
1,668	5	20 $\bar{2}$ 2	1,1822	8	11 $\bar{2}$ 4	0,9876	7	40 $\bar{4}$ 2
1,656	2	10 $\bar{1}$ 3	1,1779	7	31 $\bar{4}$ 0			

Габитус кристаллов — короткие призмы, оканчивающиеся ромбоэдрами (удлинение по оси c), или неправильной формы зерна, часто встречаются двойники; одноосный, положительный; $n_0=1,544$, $n_e=1,553$; показатели светопреломления исключительно постоянны как у природных, так и искусственных кристаллов; спайность отсутствует. ДТА: (—) 573°C (обратимое полиморфное превращение в α -кварц с теплотой инверсии 18,84 кДж/кг). ИКС: сильные полосы поглощения при (см⁻¹) 467,3—463; 520,8—518,1; 694,4—689,7; 781,3; 800; 1093; 1159. $\Delta H^0=-880,32$ кДж/моль, $\Delta G^0=-805,54$ кДж/моль, $S^0=41,87$ Дж/(моль·град). Плотность 2,65 г/см³. Твердость 7. Почти не растворяется в H₂O, HCl и H₂SO₄.

растворяется в HF, слабо — в щелочах. Прозрачен для ультрафиолетового излучения. Один из самых распространенных в природе минералов. Очень часто встречается в качестве составной части изверженных горных пород (гранита, порфира и пр.) и кристаллических сланцев (гнейса, слюдяного сланца). Среди осадочных пород из кварца состоят песчаник, кварцит, кварцевые пески. К природным разновидностям относятся также горный хрусталь (прозрачный); морион (черный); аметист (фиолетовый); хризопраз (зеленый); халцедон, агат, яшма, опал (скрытокристаллические, микроволокнистые разновидности, часто содержащие воду) и т. д.

α-Кварц. Высокотемпературная разновидность кварца с областью стабильного существования от 573 до 870°C. Гексагональная сингония; $a=5,11$ (5,01), $c=5,37$ (5,47) Å; $Z=3$.

Дифракционная характеристика α -кварца:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,43	60	1,393	80
3,42	100	1,292	60
2,55	60	1,277	60
2,30	40	1,225	40
2,22	60	1,196	60
2,05	60	1,190	40
1,85	90	1,113	20
1,71	40	1,105	20
1,57	80	1,044	20
1,421	80		

Бесцветные зерна с ясной спайностью по (1011) и (1010); одноосный, положительный; $n_o=1,5329$, $n_e=1,5406$ (при 580°C). При 870°C переходит в α -тридимит, однако превращение происходит очень медленно. Плотность 2,63 г/см³. Твердость 6—7. Температура неравновесного плавления 1610°C. В химическом отношении близок к β -кварцу. Растворяется в HF.

γ-Тридимит. Низкотемпературная разновидность тридимита с областью метастабильного существования ниже температуры 117°C. Ромбическая сингония; $a=9,91$, $b=17,18$, $c=16,3$ Å.

Дифракционная характеристика γ -тридимита:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,30	10	2,305	2	1,392	3
4,08	6	2,08	1	1,36	2
3,81	9	1,84	1	1,305	2
3,43	1	1,69	2	1,244	2
3,21	1	1,635	1	1,192	3
2,96	3	1,598	1	1,153	2
2,80	1	1,53	2	1,047	1
2,49	4	1,439	1		

Бесцветные шестиугольные пластинки с копьевидными двойниками, по-видимому, по (001); $n_g=1,473$, $n_m=1,469$, $n_p=1,469$, (+) $2V=35^\circ$ (по другим данным $76^\circ 15'$), также $n_g=1,483$, $n_m=1,480$, $n_p=1,470$, несовершенная призматическая спайность. ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 476—481, 568, 784, 1105. $\Delta H^0 = -857,46$ кДж/моль, $\Delta G^0 = -803,45$ кДж/моль, $S^0 = 43,54$ Дж/(моль·град). Плотность 2,27 г/см³. Твердость 7. Получают из смеси 1 части аморфного SiO₂ с 10 частями вольфрамокислого натрия обжигом в течение 4 ч при температуре 1000°C. Встречается в излившихся кислых породах, образуется в диносовых огнеупорах и при расстекловывании кислых стекол.

β-Тридимит. Разновидность тридимита с областью метастабильного существования от 117 до 163°C. Гексагональная сингония; одноосный; $n_m=1,475$.

α-Тридимит. Высокотемпературная разновидность тридимита с областью стабильного существования от 870 до 1470°C. Превращается в кварц ниже 870°C и в кристобалит выше 1470°C, скорость указанных превращений очень мала, поэтому тридимит может существовать в течение длительного времени как метастабильная фаза. Гексагональная сингония; простр. гр. $P6_3/mmc$; $a=5,00(5,03)$, $c=8,26(8,22)$ Å; $Z=4$.

Дифракционная характеристика α-тридимита:

$d, \text{Å}$	l	hkl	$d, \text{Å}$	l	hkl	$d, \text{Å}$	l	hkl
4,39	10	10 $\bar{1}0$	1,95	5	20 $\bar{2}2$	1,336	2	—
4,12	10	0002	1,88	2	10 $\bar{1}4$	1,305	5	10 $\bar{1}6$; 02 $\bar{2}5$
3,73	9	10 $\bar{1}1$	1,77	2	—	1,243	2	22 $\bar{4}0$
3,23	5	—	1,69	7	20 $\bar{2}3$	1,226	2	10 $\bar{1}6$
2,94	5	10 $\bar{1}2$	1,62	5	21 $\bar{3}1$	1,196	6	11 $\bar{2}6$
2,77	2	0003	1,591	5	11 $\bar{2}4$	1,153	5	20 $\bar{2}6$; 12 $\bar{3}5$; 31 $\bar{4}2$
2,49	7	11 $\bar{2}0$	1,528	7	12 $\bar{3}2$; 01 $\bar{1}5$	1,096	2	31 $\bar{4}3$
2,28	5	10 $\bar{1}3$	1,432	5	30 $\bar{3}0$			
2,11	2	20 $\bar{2}1$	1,394	5	21 $\bar{3}3$			
2,07	2	0004	1,371	2	0006			

Температура неравновесного плавления 1703°C.

β-Кристобалит. Низкотемпературная форма тридимита с областью метастабильного существования ниже 200—275°C. Тетрагональная сингония; простр. гр. $D_4^4 - P4_12_12$; $a=4,9615(4,973)$, $c=6,9054(6,95)$ Å; $Z=4$.

Дифракционная характеристика β -кристобалита:

$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl
4,03	10	101	1,597	4	213	1,2209	4	401
3,13	6	111	1,567	4	310	1,2034	2	205
2,834	7	102	1,530	6	311	1,1812	4	323
2,481	8	200	1,4916	6	302	1,1725	4	215
2,461	4	112	1,4284	5	312	1,1610	2	314
2,112	5	211	1,4168	4	204	1,1529	2	006; 411
2,015	5	202	1,3951	4	313	1,1076	4	420
1,924	6	113	1,3627	5	214	1,0954	5	116
1,867	6	212	1,3494	2	321	1,0935	5	403
1,754	2	220	1,3421	2	303	1,0852	1	225
1,726	4	004	1,3305	5	105	1,0760	2	324
1,687	6	203	1,2963	5	313	1,0664	1	414
1,630	2	104	1,2784	5	322			
1,608	6	301	1,2304	2	224			

Бесцветные кристаллы обычно в виде сложных полисинтетических двойников; одноосный, отрицательный; $n_0=1,487$, $n_e=1,484$. ИКС; сильные полосы поглощения при (см^{-1}) 492, 621, 793, 1196, 1198. $\Delta H^0=-858,29$ кДж/моль, $\Delta G^0=-800,10$ кДж/моль, $S^0=42,66$ Дж/(моль·град). Испытывает наибольшее расширение по сравнению с другими модификациями SiO_2 при переходе в α -форму при температуре 200—275°. Почти не растворяется в воде, HCl и H_2SO_4 , слабо растворяется в щелочах, растворяется в HF . Получается обжигом аморфного SiO_2 в течение 2 ч при 1550°C с последующим охлаждением. Встречается в некоторых горных породах, обнаружен в динасе мартезовских печей.

α -Кристобалит. Высокотемпературная модификация кристобалита с областью стабильного существования от 1470°C и до температуры плавления 1728°C. Кубическая сингония; простр. гр. $Fd\bar{3}m$; $a=7,16$ Å; $Z=8$.

Дифракционная характеристика α -кристобалита (500°):

$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl
4,15	10	111	1,69	1	411	1,090	1	533
2,92	1	211	1,641	7	331	1,030	1	444
2,53	9	220	1,460	6	422	1,001	2	711; 551
2,17	2	311	1,380	4	511; 333	0,957	2	642
2,07	5	222	1,266	5	440	0,930	2	731; 553
1,99	1	320	1,210	5	531	0,839	1	822; 660
1,795	1	400	1,131	4	620			

Габитус кристаллов — октаэдры, кубы или скелетные формы роста с двойниками обычно по (111); $n=1,486$. $T_{\text{пл}}=1728^\circ\text{C}$. Плотность 2,27—2,35 г/см³. Твердость 6—7.

Коэсит (коусит или кремнезем С). Моноклинная сингония; $a=7,23$, $b=12,52$, $c=7,23$ Å; $\beta=120^\circ$; $Z=17$; также $a=b=7,12$, $c=12,38$ Å; $\gamma=120^\circ$; $Z=16,6$. Основные дифракционные максимумы с d , Å: 3,09; 3,43; 6,20. Кристаллизуется в виде шестиугольных пластинчатых кристаллов, псевдотетрагональные двойники, наблюдались также сферолиты и удлиненные кристаллы; двусосный с косым погасанием: $n_g=1,604$, $n_m=1,593$, $n_p=1,559$; (+) $2V=54^\circ$; по другим данным двусосный, отрицательный, удлинение положительное; $n_g=1,597$, $n_p=1,594$. Плотность 3,01 г/см³. Твердость 8. При 1700°C переходит в кварцевое стекло и кристобалит. Не растворяется в HF, растворим в расплавленном (NH₄)HF₂. Получен из смеси равных объемов Na₂SiO₃ и (NH₄)₂HPO₄ при 500—800°C и давлении 3,43 ГПа; в смеси с кварцем образуется из аморфного кремнезема при 450—600°C и давлении 2,55—3,43 ГПа. В природе обнаружен в метеоритных кратерах.

Китит (кремнезем К). Тетрагональная сингония; $a=7,46$, $c=8,59$ Å; $Z=12$. Одноосный, отрицательный; $n_o=1,522$, $n_e=1,513$. Плотность 2,50 г/см³. Устойчив до 1100°C. При нагревании до 1620°C в течение 3 ч переходит в кристобалит. Поликристаллические образцы китита при нагревании до 300°C сжимаются, а выше 300°C расширяются. Растворим в холодной HF. Получается действием раствора NaOH на SiO₂ в виде силикагеля при 380—585°C и давлении 34,3—123,7 МПа.

Стишовит (стиповерит). Тетрагональная сингония; $a=4,176$, $c=2,666$ Å; $Z=2$. Удлинение положительное, $n_g=1,826$, $n_p=1,799$. В HF не растворяется. Плотность 4,35 г/см³ (вычисленное значение 4,28 г/см³). Получен из кварца при температуре 1200—1400°C и давлении 15,68—17,64 ГПа. В природе встречается в метеоритных кратерах.

Волокнистый кремнезем W. Ромбическая сингония; $a=4,72$, $b=5,16$, $c=8,36$ Å. Плотность 1,96—1,98 г/см³. $T_{пл}=1420^\circ\text{C}$. Кристаллизуется в виде волокнистых очень прочных кристаллов толщиной 2—25 мкм и длиной 5—9 мм. При длительном нагревании при 1390°C переходит в кристобалит, а при 200—800°C — в тримит. Малостоек по отношению к парам воды, переходя при их действии в метакремниевую кислоту. Получен нагреванием при 1200—1400°C смеси дисперсных SiO₂ и Si в присутствии чистого O₂ под давлением 0,133 Па с последующей конденсацией в холодильнике (или окислением газообразной SiO при указанных температурах).

Идентификационные характеристики безводных соединений, составляющих технические продукты

В процессе термического разложения природных материалов, входящих в состав сырьевых смесей для получения вяжущих веществ, отдельные минералы, составляющие породы, претерпевают сложные изменения с образованием различных минеральных фаз, составляющих основу технических продуктов строительной индустрии.

Ниже приводится краткая характеристика этих продуктов, состоящих из минералов, идентификационные характеристики которых приведены в гл. 9 и 10.

Аглопорит — пористый материал, получаемый агломерацией топливных шлаков, золы, глинистых пород. Он состоит в основном из стекловидной фазы, содержащей вкрапления кристаллов кварца, полевых шпатов, магнетита, фаялита, муллита, анортита. Используют как заполнитель легких бетонов и теплоизоляционную запылку.

Асбестоцементные материалы — цементный камень, армированный тонковолокнистым асбестом (13—18%). Основу асбестоцемента составляют продукты гидратации минералов портландцемента (гидросиликаты, гидроалюминаты кальция и др.) и волокна хризотил-асбеста. Используются как кровельные материалы, трубы, утепленные конструкционные плиты и т. п.

Аэросил — высокодисперсный синтетический диоксид кремния, содержащий до 0,1% примесей Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 . Используют как наполнитель пластмасс и т. п.

Бетон — искусственный материал, получаемый при твердении смеси вяжущего материала, воды и заполнителей. В зависимости от вида крупного заполнителя различают обычный бетон, керамзитобетон, аглопоритобетон, пемзобетон, шлакопемзобетон, туфобетон, вермикулитобетон, шлакобетон и др. Известны также пенобетон, жароупорный бетон, гидротехнический бетон, тяжелый бетон, полимерцементный бетон и др. Основу затвердевших бетонов составляют продукты гидратации вяжущих веществ и минеральные заполнители. При коррозии бетона образуются различные соединения, состав которых зависит от состава агрессивной среды.

Вяжущие материалы — высокодисперсные порошкообразные вещества, которые при смешивании с водой образуют пластичное тесто, затвердевающее со временем в прочный цементный камень.

К традиционным вяжущим веществам относят известь, гипс, портландцемент и его пазновилности. В результате взаимодействия минералов с водой образуются гидратные соединения — гидросиликаты кальция ($n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$), гидроалюминаты кальция ($x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, этtringит, гидрогранаты и другие соединения, кристаллы которых образуют переплетения и сродки и обуславливают упрочнение пластичной массы. При использовании BaO вместо CaO получают бариевые цементы, содержащие минералы $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и др., а при замене CaO на SrO — стронциевые цементы, состоящие из $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ и других содержащих стронций соединений.

Глиноземистый цемент — цемент, содержащий до 80% минерала $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; отличается быстрым твердением. В его состав также входят $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ и другие минералы.

Грунтовые материалы — затвердевший камнеподобный материал, получаемый на основе вяжущего вещества (портландцемент, шлак, зола, растворимое стекло), тонкодисперсных минеральных грунтов и воды. Известны грунтобетон, грунтосиликаты, цементогрунты. Цементирующие функции осуществляют продукты гидратации вяжущих веществ.

Золы — минеральная часть твердого топлива (углей), остающаяся после сгорания их органической составляющей. В зависимости от вида углей и условий их сжигания в составе золы содержатся метаксаолинит, кремнезем (кварц, тридимит), глинозем, муллит и др., а также от 0,5 до 20% несгоревших частиц топлива. Используются при получении зольных цементов как кислый компонент.

Золобетон — бетон, получаемый на основе вяжущего вещества (портландцемент, известь), тонкодисперсной золы, специальных добавок и воды.

Известь — вяжущий материал, образуется при обжиге кальциево-магневых карбонатных пород (мел, известняки, доломит). Основной минерал кальциевой извести — CaO , магниевой извести — CaO и MgO , карбонатной извести — CaO и CaCO_3 . Примеси, содержащиеся в карбонатных породах, разлагаются при обжиге и реагируют с CaO , образуя волластонит, ранкинит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и другие низкоосновные соединения. Известь реагирует с водой с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Под воздействием CO_2 воздуха известковое тесто постепенно твердеет за счет перекристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и образования CaCO_3 и MgCO_3 .

Керамзит — пористый строительный материал, получаемый обжигом легкоплавких глин. Глины в процессе обжига вспучиваются выделяющимся O_2 и CO . Керамзит состоит из минералов — продуктов термического разложения составляющих глины: метаксаолинита, муллита, корунда и т. п. Применяют как заполнитель бетона.

Кислотостойкий бетон — бетон, изготавливаемый из растворимого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$), применяемого в виде водного раствора, тонкоизмельченного кварцевого песка (92%), кремнефтористого натрия (Na_2SiF_6) и мелкого и крупного кислотоупорного заполнителя. В качестве заполнителей используют: андезит, базальт, бештаунит, диабаз, гранит, кварцит, фальзит, фарфор, шамот и др. При твердении бетона происходит гидролиз растворимого стекла с выделением $\text{Si}(\text{OH})_4$, а щелочь, реагируя с CO_2 воздуха, образует Na_2CO_3 . Кремнефтористый натрий катализирует процесс образования $\text{Si}(\text{OH})_4$ и приводит к выделению кристаллов NaF .

Минеральные краски — оксиды или соли различных металлов. Наиболее распространены белые краски (мел и известь), серые (цинковая пыль и алюминиевая пудра), черные (сажа и графит), желтые, оранжевые, красные ($\text{PbCrO}_4 \cdot n\text{PbSO}_4$, $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$, $\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$, HgS , сурик, охра, мумия), зеленые, синие, фиолетовые (Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, лазурь, ультрамарин), коричневые (сиена, марганцевая краска).

Нефелиновый шлак — шламообразный отход, образующийся при производстве глинозема, содержащий 80—85% $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; остальное количество массы — гидраты глинозема, железа, сульфаты натрия и калия, комплексные гидраты.

Портландцемент — гидравлический вяжущий материал, состоящий из $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и небольшого количества второстепенных минералов Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgO и др. Известны быстротвердеющий, высокопрочный, тампонажный, гидротехнический, белый, декоративный и другие разновидности портландцемента. Твердеет при затворении водой как на воздухе, так и в воде с образованием различных кристаллогидратов.

Пуццолановые цементы — цементы, получаемые смешиванием портландцемента или извести с пуццолановой добавкой (20—40%). В качестве пуццолановой добавки используют собственно пуццолану, а также трепел, диатомит, опоку.

Растворимое стекло — синтетический продукт состава $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, где R_2O — Na_2O , K_2O , Li_2O . В процессе взаимодействия с водой гидролизуеться и карбонизируется с образованием $\text{Si}(\text{OH})_4$ и R_2CO_3 .

Расширяющийся цемент — цемент, способный в процессе твердения расширяться в результате образования в массе изделия крупных и быстрорастущих кристаллов этtringита — $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Известны гипсоглиноземистый цемент, расширяющийся портландцемент, напрягающий цемент.

Силикагель — обезвоженный и прокаленный гель диоксида кремния.

Силикальцит, известково-кремнеземистое вяжущее — тонкодисперсная смесь кварца и извести (~50%), используемая для изготовления силикатного бетона. Силикатный бетон получают смешиванием вяжущего (~20%) и кварцевого песка (~80%) в присут-

ствии воды с последующим формованием изделий и гидротермальной обработкой последних. Основные продукты гидратации — гидросиликаты кальция: ксонотлит, фошагит, афвиллит, гиrolит, тоберморит, гиллебрандит, трехкальциевый гидросиликат и др. Из известково-кремнеземистого вяжущего и песка изготавливают силикальцит, силикатный кирпич.

Стеклобетон — бетон, армированный стекловолокном.

Фосфатные связующие вещества — тонкодисперсные порошки различных материалов, которые при смешивании с ортофосфорной кислотой образуют вначале пластичную массу, которая со временем затвердевает в прочное камневидное тело. Известны следующие составы фосфатных связующих: титанофосфатный, медьфосфатный, алюмофосфатный, цинкофосфатный, силикатный зубной, магнийфосфатный, хромалюмофосфатный и др. Продуктами твердения связующих являются соединения типа $5\text{TiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$.

Цементный камень — затвердевший портландцемент, состоящий из кристаллогидратов различного состава, негидратированных частиц клинкера и несвязанной воды. В состав цементного камня входят следующие кристаллогидраты: CSH-I, CSH-II, тоберморит; C_3SH_2 , C_3AH_6 , $\text{C}_4\text{AH}_{7-19}$, C_3FH_6 , этtringит, гидрогранаты, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и некоторые другие гидраты.

Шлак — отход, образующийся при производстве чугуна, стали и при сжигании твердых топлив. В составе различных шлаков содержатся следующие минералы: геленит, окерманит, волластонит, мервинит, монтичеллит, анортит, шпинель, ранкинит, диопсид, форстерит, FeO , Fe_3O_4 , FeS , MnS , CaS , Mn_2S , MgO и некоторые другие. Применяют для производства шлаковых цементов и бетонов.

Шлаковые цементы — цементы, получаемые смешиванием тонкодисперсных портландцемента, извести или гипса с гранулированным (стекловидным) шлаком. Известны шлакопортландцемент, известково-шлаковый, сульфатно-шлаковый цементы.

Идентификация хорошо закристаллизованных минералов не вызывает больших трудностей, поэтому физико-химические характеристики их достаточно полны.

Мелкокристаллические промежуточные соединения идентифицировать весьма сложно, поэтому информация о них невелика. Действительно, эти соединения часто существуют в узком интервале температур, кристаллы их мелки и несовершенны, часты сростки и псевдоморфозы, состав из-за неравновесных условий синтеза подвержен колебаниям; все это создает большие сложности для проведения точного идентификационного анализа.

Элементы, входящие при высоких температурах в состав твердых растворов, образуемых основными минералами технических продуктов, идентифицируются преимущественно спектральным и рентгеновским методами.

Al_2O_3 — глинозем ($M = 101,96$; состав, %: Al 59,92; O 47,08). Существует в виде нескольких разновидностей, основными из кото-

рых являются: α - Al_2O_3 (корунд); β - Al_2O_3 ; γ - Al_2O_3 . Кроме того, есть данные о существовании еще нескольких разновидностей (δ - Al_2O_3 ; ξ - Al_2O_3 ; Θ - Al_2O_3 ; μ - Al_2O_3 и др.), представляющих собой неустойчивые промежуточные фазы, возникающие в процессе обезвоживания гидрата оксида алюминия или при окислении алюминия.

α - Al_2O_3 — *корунд*. Окрашенные примесями прозрачные разновидности: рубин (красный); сапфир (синий); восточный топаз (желтый); восточный аметист (фиолетовый) и пр., непрозрачная разновидность — наждак (смесь корунда с кварцем, гематитом и пр.). Тригональная (ромбоэдрическая) сингония; простр. гр. $R\bar{3}c$; $a=4,761$, $c=12,99$ Å.

Дифракционная характеристика природного корунда (Урал):

d , Å	l	hkl	d , Å	l	hkl	d , Å	l	hkl
3,435	3	101	1,079	2	231	0,637	2	166
2,543	6	112	1,043	3	204	0,630	2	267
2,374	4	10 $\bar{1}$	0,995	5	225	0,616	2	377
2,081	9	102	0,933	2	125	0,600	1	248
1,738	5	202	0,904	4	115	0,578	1	167
1,599	10	123	0,854	3	255	0,564	1	148
1,513	5	233	0,843	2	205			
1,401	6	103	0,828	3	105			
1,374	7	11 $\bar{2}$	0,806	2	226			
1,238	4	234	0,796	3	30 $\bar{3}$			
1,190	2	20 $\bar{2}$	0,761	2	24 $\bar{2}$			
1,146	3	131	0,719	2	337			
1,125	2	134	0,686	2	247			
1,098	2	244	0,662	2	257			

Габитус кристаллов — базальные пластинки, ограниченные гранями ромбоэдра или какими-либо другими гранями; при отсутствии примесей — бесцветный; одноосный, отрицательный; $n_0=1,7653$ (C); $1,7686$ (D); $n_e=1,7604$ (D); $2V=10-12^\circ$; спайность отсутствует, но может наблюдаться базальная отдельность. ДТА природного корунда: (+) 350°C (окисление органических примесей); (—) $500-600^\circ\text{C}$ (удаление конституционной воды из примесного diaspora). Искусственный корунд при нагревании до 1200°C не дает на термограмме никаких эффектов. $T_{пл}=2050^\circ\text{C}$. $\Delta H^0=-1676,39$ кДж/моль, $\Delta G^0=-1582,94$ кДж/моль, $S^0=50,97$ Дж/(моль·град). Плотность 4 г/см 3 . Твердость 9. Не растворяется в воде, HCl, H $_2$ SO $_4$, HNO $_3$, весьма слабо растворяется в щелочах. Получают при кристаллизации расплава бокситов. В природе встречается в глубинных магматических породах, в некоторых метаморфизированных известняках и т. д. В результате своей химической инертности часто накапливается в виде россыпей.

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (β -глинозем). Разновидность глинозема, представляющая собой, по некоторым данным, высокоглиноземистые алюминаты щелочных и щелочноземельных элементов с общей формулой $R_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ или $R_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (где $R = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{CS}$) и $\text{RO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (где $R = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$), а Al может частично замещаться на Fe^{3+} и Ti^{3+} . Таким образом, в этой фазе можно отнести соединения состава $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$, $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{19}$, $\text{K}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ и др.

$\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$). Гексагональная сингония; $a = 5,56$, $c = 22,55$ Å. Характерные дифракционные максимумы с d , Å: 1,40; 1,19; 2,68. Бесцветные тригональные или гексагональные пластинчатые кристаллы с совершенной базальной спайностью; одноосный, отрицательный; $n_0 = 1,665 - 1,680$, $n_e = 1,63 - 1,65$. Плотность 3,30 г/см³. Обнаружен в реакционных слоях огнеупров.

$\text{Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$). Гексагональная сингония; бесцветные одноосные отрицательные кристаллы; $n_0 = 1,686$, $n_e = 1,650$, также $n_0 = 1,670$, $n_e = 1,633$; плотность 3,33 г/см³.

$\text{K}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$). Гексагональная сингония. Характерные дифракционные максимумы с d , Å: 1,40; 2,51; 2,69. Бесцветные одноосные отрицательные кристаллы, $n_0 = 1,696$, $n_e = 1,660$, также $n_0 = 1,668$, $n_e = 1,64$. Плотность 2,40 г/см³.

$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$). Гексагональная сингония; $a = 5,536$, $c = 21,825$. Характерные дифракционные максимумы с d , Å: 1,39; 2,48; 2,11. Бесцветные (до синего или зеленого) кристаллы, $n_0 = 1,757$, $n_e = 1,750$, также $n_0 = 1,743 - 1,760$ (при возможном колебании состава). Плотность 3,54—3,9 г/см³.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (γ -глинозем). Кубическая сингония. Дифракционные максимумы с d , Å: 2,72 (3); 2,595 (2); 2,445 (4); 2,29 (3); 1,988 (5); 1,389 (10). Бесцветные неправильные, чаще округлые зерна или пластинки, $n = 1,690 - 1,696$. Плотность 3,29—3,47 г/см³. Растворим в HCl, NaOH. Возникает при обезвоживании гидратов глинозема при умеренных температурах. Имеет ряд разновидностей, в частности, $\gamma' = \text{Al}_2\text{O}_3$ с $a = 3,96$ Å (обнаружен на электродах при электролитическом способе получения алюминия); некубическую форму $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, переходную к Θ -модификации глинозема; кристаллическую фазу, получаемую из алюмосиликатных или алюмофосфатных расплавов с $a = 7,90$ Å, $n = 1,735$ и плотностью 3,6—3,7 г/см³.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ — ортофосфат алюминия ($M = 243,91$; состав, %: Al_2O_3 41,80; P_2O_5 58,20; Al 22,12; P 25,40; O 52,48). Имеет три модификации, соответствующие кварцу, тридимиту и кристобалиту. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (форма β -кварца): гексагональная сингония; положительный; $n_g = 1,530$, $n_p = 1,524$, $2V = 0^\circ$. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (форма кристобалита): кубическая сингония; $n = 1,474$. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (форма тридимита): кубическая сингония; $n = 1,461$.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ ($M = 527,80$; состав, %: Al_2O_3 19,32; P_2O_5 80,68; Al 10,22; P 35,21; O 54,57). Кубическая сингония. $n = 1,545$. $T_{\text{пл}} = 1490^\circ\text{C}$.

$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — однобариевый алюминат ($M = 255,30$; состав, %: BaO 60,06; Al_2O_3 39,94; Ba 53,80; Al 21,14; O 25,06). Гексагональная сингония; $a = 5,209$, $c = 8,761$ Å, протр. гр. $P6_322$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,0468	сл.	1,6768	} ср.	1,3023	ср.
3,1560	с.	1,6731		1,2748	с.
2,6084	с.	1,6386	сл.	1,2509	о.сл.
2,5008	сл.	1,5890	с.	1,2485	сл.
2,4539	о.сл.	1,5719	ср.	1,2399	с.
2,2570	сл.	1,5042	ср.	1,2383	сл.
2,2421	ср.	1,4728	о.сл.	1,2266	сл.
2,997	ср.	1,4624	о.сл.	1,2224	сл.
2,1829	о.сл.	1,4218	о.сл.	1,2028	с.
2,0065	ср.	1,3909	ср.		
1,9724	ср.	1,3841	сл.		
1,9453	сл.	1,3451	ср.		

Кристаллизуется в виде бесцветных зерен неправильной или округлой, реже гексагональной формы; $n_g = 1,683$ или $1,680$. Микроскопические исследования не позволяют обнаружить действие $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ на поляризованный свет, на основании чего это соединение иногда ошибочно относят к кубической сингонии, хотя по данным рентгеноструктурного анализа оно принадлежит к гексагональной системе. ИКС: сильные полосы поглощения при (см^{-1}) 437, 633, 813, 855, 881, 901. $T_{\text{пл}} = 1830^\circ \text{C}$. Плотность $3,99 \text{ г/см}^3$. Теплота реакции образования из BaCO_3 и Al_2O_3 $\Delta H = -249,32 \text{ кДж/моль}$. Хорошо растворим в воде, давая пересыщенные растворы Al_2O_3 с концентрацией $>0,35$ моль/л. Растворяется в HCl и HNO_3 . Отличается большой скоростью гидратации. Обладает вяжущими свойствами. Получается обжигом при 1400°C в течение 1 ч смеси стехиометрического состава из BaCO_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ или обжигом смеси из BaCO_3 и глинозема при температурах 1350 (выдержка 7 ч) или 1500°C (выдержка 2 ч). Минерал бариевых жаростойких цементов.

$\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ — гексаалюминат бария. Относится к соединениям типа β -глинозема ($M = 765,11$; состав, %: BaO 20,04; Al_2O_3 79,96; Ba 17,95; Al 42,32; O 39,73). Гексагональная сингония; $a = 5,55$, $c = 22,67 \text{ Å}$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,74	57	3,02	15	2,23	25
4,44	59	2,79	85	2,13	67
4,09	11	2,70	84	2,04	45
3,68	27	2,51	100	1,992	11
3,32	27	2,42	15	1,760	15
3,09	12	2,30	20		

Кристаллизуется в виде пластинок со спайностью по (0001); $n_o = 1,730$, $n_e = 1,724$, также $n_o = 1,702$, $n_e = 1,694$; одноосный, отрица-

тельный. ИКС: сильные полосы поглощения при (см^{-1}) 573, 617, 649, 683, 714, 765, 823; более слабые при 392, 437, 481, 499, 905. $T_{\text{пл}}=1900^{\circ}\text{C}$. Плотность $3,69 \text{ г/см}^3$. Нерастворим в воде и HCl .

$3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — трехбариевый алюминат ($M=561,98$; состав, %: BaO 81,86; Al_2O_3 18,14; Ba 73,32; Al 9,60; O 17,08). Кубическая сингония; объемноцентрированная решетка; $a=14,15 \text{ \AA}$, $Z=14$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
4,12	34	2,31	6
3,78	10	2,20	5
3,06	9	2,15	7
2,91	100	2,06	25
2,47	5	1,944	4
2,38	23	1,841	12

Таблитчатые кристаллы, образующие сфероиды; $n=1,735$. ИКС: слабые полосы поглощения при 766 и 515 см^{-1} . $T_{\text{пл}}=1750^{\circ}\text{C}$. Плотность $4,61 \text{ г/см}^3$; $4,54 \text{ г/см}^3$. Растворим в воде, легко гидратируется. Бурно взаимодействует с водой с большим выделением теплоты. Может быть получен обжигом при температуре $1300\text{—}1400^{\circ}\text{C}$ стехиометрической смеси из BaCO_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Минерал бариевых алюминатных цементов.

$\text{BaO} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ($M=445,76$; состав, %: BaO 34,40; CaO 25,16; SiO_2 40,44; Ba 30,82; Ca 17,98; Si 18,90; O 32,30). Предположительно гексагональная сингония. Одноосные, отрицательные кристаллы с хорошей призматической спайностью; $n_0=1,681 (D)$, $n_e=1,668 (D)$; бесцветный. $T_{\text{пл}}=1320^{\circ}\text{C}$, плавится с разложением на $\alpha\text{-CS}$ и жидкость. Получается кристаллизацией из расплава. Возможная фаза кальцево-бариевых силикатных цементов.

$6\text{BaO} \cdot 4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ ($M=1444,76$; состав, %: BaO 63,68; CaO 15,53; SiO_2 20,79; Ba 57,04; Ca 11,10; Si 9,72; O 22,14). $n_g=1,771$, $n_p=1,767$. $T_{\text{пл}}=1875^{\circ}\text{C}$, плавится без разложения; плотность $4,86 \text{ г/см}^3$.

$\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — однобариевый феррит ($M=313,03$; состав, %: BaO 48,99; Fe_2O_3 51,01; Ba 43,87; Fe 35,68; O 20,44). Тетрагональная сингония; $a=6,02$, $c=9,45 \text{ \AA}$. В небольшой степени растворяется в $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Возможно присутствие в специальных бариево-железистых цементах.

$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ — однобариевый гексаферрит ($M=1111,49$; состав, %: BaO 13,80; Fe_2O_3 86,20; Ba 12,36; Fe 60,29; O 27,35). Гексагональная сингония; $a=5,887$, $c=23,02 \text{ \AA}$.

$2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — двухбариевый феррит ($M=466,37$; состав, %: BaO 65,76; Fe_2O_3 34,24; Ba 58,90; Fe 23,95; O 17,15). Кубическая сингония; $a=8,07 \text{ \AA}$. Возможно образование в бариево-железистых цементах.

$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ — однобариевый силикат ($M=213,42$; состав, %: BaO 71,85; SiO₂ 28,15; Ba 64,35; Si 13,16; O 22,49). Структурная формула $\text{Ba}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$. По некоторым данным существует в низко- и высокотемпературной формах. Ромбическая сингония. Низкотемпературная форма структурно аналогична псевдоволластону.

Дифракционная характеристика низкотемпературной формы $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,15\text{H}_2\text{O})$:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
5,082	о.сл.	1,573	сл.	1,033	о.сл.
3,682	с.	1,512	сл.	1,011	с.
3,470	о.о.сл.	1,404	сл.	0,961	с.
3,305	о.сл.	1,355	с.	0,943	о.о.сл.
2,999	о.с.	1,305	о.о.сл.	0,916	ср.
2,600	сл.	1,270	о.о.сл.	0,902	о.о.сл.
2,349	сл.	1,238	с.	0,890	о.о.сл.
2,135	о.с.	1,209	сл.		
1,980	с.	1,119	сл.		
2,854	сл.	1,096	сл.		
1,747	с.	1,075	о.сл.		
1,654	сл.	1,053	о.сл.		

Дифракционная характеристика высокотемпературной формы $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
3,637	ср.	1,883	с.
3,354	с.	1,836	сл.
3,070	ср.	1,747	о.о.сл.
2,789	сл.	1,687	сл.
2,660	сл.	1,598	сл.
2,326	ср.	1,561	сл.
2,280	ср.	1,524	сл.
2,205	ср.	1,501	сл.
2,070	ср.	1,463	сл.
2,017	ср.	1,421	о.о.сл.

Образует бесцветные зернистые и иглообразные кристаллы с хорошей спайностью, перпендикулярной N_g ; $n_g=1,678$, $n_m=1,674$, $n_p=1,673$, (+) $2V=29^\circ$. Низкотемпературная форма может кристаллизоваться в виде гексагональных призмочек. ИКС: сильные полосы поглощения при (см^{-1}) 1010, 990, 893, 738, 601, 535, 508, 417. $T_{\text{пл}}=1064^\circ\text{C}$. Плотность 4,4 г/см³. Теплота реакции образования из BaCO_3 и SiO_2 : $\Delta H=-174,59$ кДж/моль. Получается кристаллизацией из расплава. Низкотемпературную форму получают обжигом при температуре $>700^\circ\text{C}$ различных гидросиликатов бария с отношением $\text{Ba}/\text{Si}=1$, обжигом смеси $\text{BaCO}_3+\text{SiO}_2$ стехиометрического

состава. В виде гексагональных призмочек низкотемпературная форма может быть получена гидротермальным синтезом, в этом случае она содержит некоторое количество воды (до 0,15 моль H_2O на 1 моль SiO_2). Высокотемпературная форма получается за счет реакций в твердом состоянии.

$BaO \cdot 2SiO_2$ — дисиликат бария (природная форма — минерал санборнит) ($M=273,51$, состав, %: BaO 56,06, SiO_2 43,94; Ba 50,21; Si 20,54; O 29,25). Образует две энантиотропные полиморфные формы: высокотемпературную (α -BS) и низкотемпературную (β -BS) с температурой перехода $1350^\circ C$. Структурная формула β -формы — $Ba_2[Si_4O_{10}]$. Ромбическая сингония, простр. гр. *Rhmta*, $a=4,63$, $b=7,69$, $c=13,53 \text{ \AA}$ (для природной разновидности).

Дифракционная характеристика высокотемпературной формы *:

$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
6,66	50	3,39	14	2,77	34
5,49	12	3,34	29	2,74	65
4,66	16	3,30	44	2,58	17
4,09	16	3,23	63	2,34	11
3,95	100	3,17	33	2,32	20
3,86	20	3,13	60	2,24	42
3,84	39	3,11	85	2,20	63
3,75	38	3,07	47	2,19	81
3,51	45	2,83	27	2,15	25
				2,11	8

Дифракционная характеристика низкотемпературной формы **:

$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
6,75	25	3,22	50	2,22	36
5,05	23	3,09	92	2,16	36
3,95	100	2,77	34	2,12	41
3,80	41	2,72	50	2,02	25
3,71	32	2,70	43	1,986	15
3,41	66	2,56	14	1,916	14
3,33	73	2,39	10	1,901	15
3,26	44	2,32	13		

Низкотемпературная форма образует прямоугольные или октаэдрические кристаллы с хорошей спайностью параллельно плоскости (001); $n_g=1,621$, $n_m=1,612$, $n_p=1,596$, $2V=60^\circ$. Высокотемпературная форма: $n_g=1,619$, $n_m=1,611$, $n_p=1,596$, $2V=70^\circ$. ИКС: низкотемпературная форма — полосы поглощения при (cm^{-1}) 1149, 1089, 1040, 998, 976, 950, 930, 797, 758, 687, 541, 526, 478, 459, 138;

* Препараты не являлись однофазными и содержали примесь $3BaO \cdot 5SiO_2$ и низкотемпературной формы $BaO \cdot SiO_2$.

** Препараты содержали примесь $5CaO \cdot 8SiO_2$.

высокотемпературная форма — полосы поглощения при (см^{-1}) 1149, 1099, 1087, 1042, 1027, 990, 967, 946, 930, 787, 755, 702, 528, 504, 482, 457. $T_{\text{пл}}=1418^{\circ}\text{C}$. Плотность $3,71 \text{ г/см}^3$. Теплота реакции образования из BaCO_3 и SiO_2 : $\Delta H=-47,10 \text{ кДж/моль}$. Образует непрерывные твердые растворы с $2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, твердые растворы с Al_2O_3 . Может быть получен из BaO и $\text{SiO}_2\cdot \text{aq}$ реакцией в твердом состоянии при 1100°C выдержкой в течение 20 ч. Образуется при автоклавной обработке аморфного гидросиликата состава $0,5\text{BaO}\times \text{SiO}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $150-350^{\circ}\text{C}$, в этом случае после сушки над P_4O_{10} содержит 0,05 моль H_2O на 1 моль SiO_2 . Встречается в природе в виде минерала, идентичного низкотемпературной форме $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$.

$2\text{BaO}\cdot \text{SiO}_2$ — двухбариевый силикат ($M=366,76$; состав, %: BaO 83,62; SiO_2 16,38; Ba 74,89; Si 7,66; O 17,45). Ромбическая сингония; простр. гр. $Pnma$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,16	21	2,91	100	2,11	24
3,39	64	2,88	62	2,09	32
3,12	26	2,41	39	2,01	11
3,08	24	2,38	34	1,963	17
3,00	93	2,23	25	1,895	20

Неправильные зерна, двусосный, положительный; $2V=5-10^{\circ}$; $n_g=1,826$, $n_m=1,804$, $n_p=1,800$, бесцветен. ИКС: сильные полосы поглощения при (см^{-1}) 907, 889, 825, 510, 493. $T_{\text{пл}}=1815\pm 25^{\circ}\text{C}$. Теплота реакции образования из BaCO_3 и SiO_2 : $\Delta H=-222,49 \text{ кДж/моль}$, из оксидов: $\Delta H=-270,05 \text{ кДж/моль}$. Взаимодействует с водой, гидролизуясь. Обладает свойствами воздушного вяжущего. Минерал бариевых силикатных цементов.

$2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ — двухбариевый трисиликат ($M=486,93$; состав, %: BaO 62,98; SiO_2 37,02; Ba 56,41; Si 17,30; O 26,29). Структурная формула $\text{Ba}_4[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$. Полиморфных форм не образует. Моноклинная или ромбическая сингония; $a=12,51$, $b=4,69$, $c=6,97 \text{ Å}$; $\beta=93^{\circ}23'$; простр. гр. $P2_1$ или $P2_1/m$; $Z=2$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,38	6	3,27	52	2,75	34	2,22	19	2,03	7
3,87	12	3,24	48	2,38	6	2,20	13	1,973	13
3,75	100	3,10	31	2,34	27	2,13	37	1,911	13
3,66	56	2,77	37	2,26	25	2,07	14		

Кристаллизуется в виде бесцветных правильных зерен или пластинок, полисинтетическое двойникование; одна спайность совершен-

ная, возможно, по (001), другие несовершенные; (+) $2V=54^\circ$; $n_g=1,645$, $n_m=1,625$, $n_p=1,620$. ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 1117, 1058, 1026, 1012, 980, 930, 759, 744, 707, 590, 536, 513, 500, 467, 441. ИК спектры показывают наличие в структуре кремнекислородного радикала состава $(\text{Si}_6\text{O}_{16})^{8-}$. $T_{\text{пл}}=1447^\circ\text{C}$. Плотность 3,93 г/см³. Теплота реакции образования из BaCO_3 и SiO_2 : $\Delta H = -562,58$ кДж/моль. Образует непрерывную серию твердых растворов с BaSi_2O_5 , серию твердых растворов с BaSiO_3 и Al_2O_3 . Может быть получен кристаллизацией из расплава соответствующего состава. Возможная фаза бариевых силикатных цементов.

$3\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ ($M=760,44$; состав, %: BaO 60,49; SiO_2 39,51; Ba 54,18; Si 18,47; O 27,35). Структурная формула $\text{Ba}_6[\text{Si}_{10}\text{O}_{26}]$. $T_{\text{пл}}=1423^\circ\text{C}$. Плавится с разложением, образуя расплав и B_5S_8 .

$5\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$ ($M=1247,38$; состав, %: BaO 61,46; SiO_2 38,54; Ba 55,05; Si 18,01; O 26,94). Структурная формула $\text{Ba}_5[\text{Si}_8\text{O}_{21}]$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
6,85	11	3,209	56	2,345	18	2,071	18
5,99	13	3,099	38	2,265	27	1,984	22
4,287	31	2,852	11	2,224	27	1,906	18
3,795	78	2,820	22	2,195	18		
3,735	89	2,778	78	2,173	31		
3,264	100	2,761	40	2,141	13		

Кристаллы положительные, $2V=40^\circ$, $n_g=1,638$, $n_m=1,622$, $n_p=1,617$. $T_{\text{пл}}=1446^\circ\text{C}$, плавится конгруентно.

CaF_2 — флюорит (фтористый кальций) ($M=78,03$; состав, %: Ca 51,33, F 48,67). Кубическая сингония; $a=5,463 \text{Å}$; простр. гр. $Fm\bar{3}m$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
3,148	7	1,363	4	1,0494	5
1,928	10	1,251	5	0,9640	5
1,644	7	1,1131	7	0,9217	6

Кристаллы обычно кубические, реже октаэдрические и додекаэдрические; $n=1,4325(\text{C})$, $1,43385(\text{D})$, $14370(\text{F})$; спайность по (111) совершенная; бесцветный, фиолетово-синий; цвет изменяется от нагревания, действия катодного, рентгеновского и ультрафиолетового излучений, давления. Церий и иттрий часто замещают Ca в CaF_2 , образуя разновидности — церистый и иттристый фтористый кальций. $\Delta H^0=-1214,6$ кДж/моль, $\Delta G^0=-1161,9$ кДж/моль, $S^0=$

=80,39 Дж/(моль·град). $T_{пл}=1360^{\circ}\text{C}$; твердость 4; плотность $3,18 \cdot 10^3 \text{ г/см}^3$.

СаО — оксид кальция (негашеная известь) ($M=56,08$; состав, %: Са 71,47; О 28,53). Кубическая сингония; $a=4,807 \text{ \AA}$; простр. гр. $Fm\bar{3}m$; $Z=4$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
2,76	40	1,100	7	0,800	6
2,39	100	1,071	25	0,759	2
1,69	63	0,979	13	0,731	1
1,445	20	0,922	3	0,723	2
1,382	20	0,847	3	0,671	1
1,200	10	0,810	3	0,666	1

Кристаллы кубического облика; спайность совершенная по кубу; $n=1,833$ (С), 1,837 (D), 1,846. $T_{пл}=2570-2600^{\circ}\text{C}$, $\Delta H^0=-630,74 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G^0=-599,76 \text{ кДж/моль}$, $S^0=40,61 \text{ Дж/(моль·град)}$. Твердость 3,5; плотность $3,32 \text{ г/см}^3$. Легко гидратируется, растворяется в кислотах и воде.

СаО·Al₂O₃ — однокальциевый алюминат ($M=158,04$; состав, %: СаО 35,48; Al₂O₃ 64,52; Са 25,36; Al 34,15; О 40,49). Моноклинная или ромбическая сингония; $a=8,702$, $b=8,102$, $c=15,211 \text{ \AA}$; $\beta=90,1^{\circ}$; простр. гр. $P2_1/n$; $Z=12$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
5,54	ср. сл.	2,85	ср. с.	2,20	}с.	1,585	сл.
4,66	с.	2,75	сл.	2,19		1,830	ср. с.
4,04	ср.	2,53	}о. с.	2,16	сл.	1,802	с. сл.
3,71	ср. с.	2,50		2,13	ср. с.	1,780	о. сл.
3,41	о. сл.	2,43	с.	2,10	ср.	1,740	ср.
3,29	ср.	2,42	}о. с.	2,01	ср. с.	1,721	ср. сл.
3,19	ср.	2,39		2,00	сл.	1,696	ср. сл.
2,98	}о.	2,33	ср. с.	1,956	ср.		
2,95		2,29	ср.	1,921	о. с.		
2,90	сл.	2,26	ср.	1,909	ср. с.		

Бесцветные призматические кристаллы, пластинки, иногда волокна, псевдогексагональные двойники, тройники, спайность по (110), часто дендриты; двусосный, отрицательный; $n_g=1,663$, $n_m=1,655$, $n_p=1,643$; $2V=56^{\circ}$. ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 424, 449, 533, 543, 574, 638, 685, 728, 767, 781, 791, 805, 822, 842, 869, 888. Плавится конгруентно при 1600°C или по другим данным инконгруентно, разлагаясь на расплав и Са₂. $\Delta H^0=-2322,84 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G^0=-2205,61 \text{ кДж/моль}$, $S^0=114,30 \text{ Дж/моль·град}$. Плот-

ность 2,98 г/см³. Твердость 6,5. Растворяется в HCl. Быстро гидратируется и дает цементный камень высокой прочности в начальные сроки твердения. Основной минерал высокоглиноземистых и глиноземисто-белитовых цементов.

CaO·2Al₂O₃ — **однокальциевый диалюминат** ($M=260,00$; состав, %: CaO 21,75; Al₂O₃ 78,43; Ca 15,42; Al 41,50; O 43,08). Раньше приписывалась формула 3CaO·5Al₂O₃. Имеет две кристаллические разновидности: α - и β -СаА₂. α -СаА₂ относится к моноклинной сингонии; $a=12,89$, $b=8,88$, $c=5,45$ Å, $\beta=107^{\circ}03'$; простр. гр. C2/c; $Z=4$. β -СаА₂ относится к ромбической сингонии, нестабилен.

Дифракционная характеристика α -СаА₂:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
6,193	о. сл.	2,531	о. сл.	1,628	сл.
4,439	с.	2,436	сл.	1,556	о. сл.
3,609	о. сл.	2,350	сл.	1,537	сл.
3,520	о. о. сл.	2,208	ср. сл.	1,511	о. сл.
3,372	о. о. сл.	2,059	ср.	1,475	о. о. сл.
3,239	о. сл.	2,003	ср. сл.	1,403	о. о. сл.
3,079	ср.	1,960	о. сл.	1,372	ср. сл.
2,882	ср.	1,941	сл.	1,337	о. сл.
2,760	ср. с.	1,904	о. сл.	1,319	о. сл.
2,717	ср.	1,875	ср. сл.		
2,607	о. с.	1,801	сл.		
		1,760	о. сл.		

Наиболее сильные дифракционные максимумы β -СаА₂ соответствуют d , Å: 3,52; 2,61; 4,44. α -СаА₂: бесцветные призматические и игольчато-волокнистые кристаллы, возможны пластинки и округлые зерна; двуосный; угол погасания в удлинённых разрезах относительно $N_g=39^{\circ}$; $n_g=1,652$, $n_p=1,618$; (+) $2V=12^{\circ}$. β -СаА₂: спайность по призме, N_g параллельна удлинению, $n_g=1,647$, $n_m=1,671$, $n_p=1,662$; (−) $2V=35^{\circ}$. ИКС (рис. 63). $T_{пл}=1720$; 1765; 1789°C. Плавится с разложением на СаА₆ и расплав. Плотность α -СаА₂ 2,86 г/см³. Твердость α -СаА₂ 6,5; β -СаА₂ 5,5—6. Растворяется в HCl. Не обладает вязущими свойствами. По некоторым данным способен взаимодействовать с водой в присутствии Са(ОН)₂ и СаА.

СаО·6Al₂O₃ — **гексаалюминат кальция** ($M=667,85$; состав, %: СаО 8,40; Al₂O₃ 91,60; Са 6,00; Al 48,48; O 45,52). Вариант формулы: 3СаО×16Al₂O₃. По некоторым данным существует в двух полиморфных формах с температурой перехода 1833°C. Гексагональная сингония; $a=5,536$, $c=21,825$ Å; простр. гр. $R6_3/mmc$; $Z=2$. Дифракционная характеристика

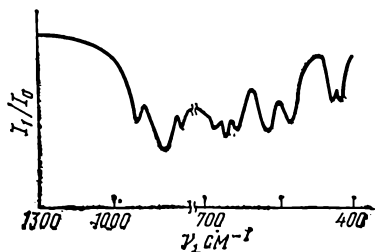


Рис. 63. Инфракрасный спектр поглощения СаО·2Al₂O₃

ка (d , Å): 2,699 (7); 2,627 (7); 2,482 (10); 2,012 (9); 1,536 (8); 1,392 (10). Бесцветные, реже окрашенные в зеленовато-синие или фиолетовые оттенки, гексагональные пластинки. Вследствие недостаточной изученности данные об оптических свойствах противоречивы: $n_0=1,757$, $n_e=1,750$, также $n_0=1,702$, $n_e=1,667$; (—) $2V=0^\circ$. Плавится инконгруентно при 1850°C с образованием корунда и расплава. Плотность $3,38\text{ г/см}^3$, также $3,54\text{—}3,9\text{ г/см}^3$. Твердость 6—7. В кислотах не растворяется.

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ — трехкальциевый алюминат ($M=270,20$; состав, %: CaO 62,26; Al_2O_3 37,74; Ca 44,50; Al 19,97; O 35,53). Кубическая сингония; $a=15,263\text{ Å}$; простр. гр. $Ra\bar{3}$; $Z=24$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
6,83	сл.	2,097	о. сл.	1,610	о. о. сл.
6,23	о. сл.	2,040	сл.	1,583	о. о. сл.
5,09	сл.	1,988	о. сл.	1,574	о. о. сл.
4,604	о. сл.	1,955	о. сл.	1,558	с.
4,235	ср.	1,940	о. о. сл.	1,519	о. о. сл.
4,080	ср. с.	1,908	с.	1,497	о. о. сл.
3,816	о. о. сл.	1,893	о. сл.	1,490	о. о. сл.
3,705	о. о. сл.	1,838	о. сл.	1,476	о. о. сл.
3,501	о. о. сл.	1,824	о. сл.	1,462	о. сл.
3,332	сл.	1,799	о. о. сл.	1,455	о. о. сл.
3,052	о. сл.	1,785	о. о. сл.	1,436	о. о. сл.
2,993	о. сл.	1,763	о. о. сл.	1,429	о. о. сл.
2,834	сл.	1,740	о. о. сл.	1,411	о. о. сл.
2,787	ср. с.	1,727	о. о. сл.	1,405	о. о. сл.
2,700	о. о. с.	1,706	о. о. сл.	1,390	о. о. сл.
2,581	о. сл.	1,695	о. о. сл.	1,349	ср. с.
2,431	о. сл.	1,675	о. о. сл.	1,334	о. о. сл.
2,384	сл.	1,646	о. о. сл.	1,319	о. о. сл.
2,277	о. сл.	1,627	о. о. сл.	1,248	о. о. сл.
2,204	ср.	1,618	о. о. сл.	1,2064	ср. сл.

Бесцветные округлые изометрические зерна со спайностью по (111) и (100), иногда шестиугольные пластинки со следами несовершенной спайности, наблюдается зональное строение кристаллов; $n=1,710$. $\Delta H^0=-3558,78\text{ кДж/моль}$, $\Delta G^0=-3378,75\text{ кДж/моль}$, $S^0=205,57\text{ Дж/моль}\cdot\text{град}$. Теплота гидратации до $\text{C}_3\text{AH}_6\sim 896\text{ кДж/кг}$, теплота превращения в эттрингит $\sim 1453\text{ кДж/кг}$. ИКС (рис. 64). Плавится инконгруентно при $1535\pm 5^\circ\text{C}$, образуя расплав и CaO . Плотность $3,00\text{—}3,04\text{ г/см}^3$. Твердость 6. Быстро взаимодействует с водой, подвергаясь гидратации. Растворяется в HCl . Способен растворять в кристаллической решетке MgO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O и т. д. Минерал портландцементного клинкера.

$5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ — пятикальциевый трехалюминат ($M=586,28$; состав, %: CaO 47,83; Al_2O_3 52,17; Ca 34,18; Al 27,61; O 38,21). Имеет предположительно две формы: кубическую $\alpha\text{-}5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, которой, возможно, соответствует состав $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, и метастабильную ромбическую форму $\alpha'\text{-}5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, устойчивость которой

обеспечивается внедрением в решетку ионов Fe^{2+} , Mg^{2+} и, возможно, Si^{4+} . α - C_5A_3 : кубическая сингония; бесцветные изотропные зерна округлой формы, спайность отсутствует или нечеткая; плотность 2,69 г/см³; твердость 6; растворяется в HCl; взаимодействует с водой, подвергаясь гидратации. α' - C_5A_3 : ромбическая сингония; $a=10,975$, $b=11,250$, $c=10,284$ Å; простр. гр. C222₁; $Z=4$; игольчатые или таблитчатые кристаллы, часто образующие сферолиты; отрицательный; $n_g=1,692$, $n_p=1,687$, также $n_g=1,685$, $n_m=1,682$, $n_p=1,680$; $2V$ — большой; плеохроизм по N_g от голубого до оливкового; кристаллизация наблюдается в портландцементных клинкерах, получаемых обжигом на спекательных решетках; присутствует в клинкере глиноземистого цемента.

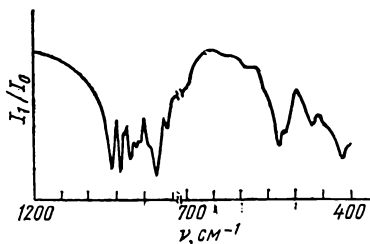


Рис. 64. Инфракрасный спектр поглощения $3CaO \cdot Al_2O_3$

12CaO · 7Al₂O₃ — майенит ($M=1386,68$; состав, %: CaO 48,53; Al₂O₃ 51,47; Ca 34,86; Al 27,24, O 38,08). Варианты формул: α -5Ca · 3Al₂O₃; 12CaO · 7Al₂O₃ (O + 1)H₂O. Кубическая сингония; размер элементарной ячейки безводного C₁₂A₇ — 11,9880 Å, содержащего поглощенную воду — 11,9747 Å; простр. гр. I 43 d; $Z=2$. В элементарной ячейке C₁₂A₇ два из 66 атомов кислорода не имеют определенного положения, а распределены статистически и могут полностью или частично замещаться одновалентными ионами OH⁻, Cl⁻, F⁻ и др. Обычно содержит структурную воду.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
4,89	о. с.	1,850	о. о. сл.	1,292	о. о. сл.
4,24	о. о. сл.	1,767	о. о. сл.	1,277	о. о. сл.
3,79	о. сл.	1,730	о. сл.	1,263	о. о. сл.
3,204	сл.	1,695	о. о. сл.	1,236	о. о. сл.
2,998	ср.	1,662	ср. сл.	1,210	о. о. сл.
2,680	о. о. с.	1,630	о. сл.	1,175	о. о. сл.
2,556	о. сл.	1,601	ср. сл.	1,143	о. о. сл.
2,447	ср. с.	1,522	о. о. сл.	1,112	о. о. сл.
2,350	о. сл.	1,498	о. о. сл.	1,094	о. о. сл.
2,189	ср.	1,475	о. о. сл.	1,085	о. о. сл.
2,054	о. сл.	1,393	о. сл.		
1,945	ср. сл.	1,356	о. о. сл.		

Бесцветные, реже зеленые изометрические округлые зерна, октаэдры, отсутствие спайности или неясная спайность; $n=1,608$ (в безводном состоянии) и $n=1,619$ (для C₁₂A₇, содержащего воду). Методом ИКС в составе C₁₂A₇ было доказано наличие воды в виде гидроксильных групп, которая, по-видимому, присутствует

вплоть до температуры плавления. На воздухе, высушенном над $Mg(ClO_4)_2$, плавится инконгруентно при $1374^\circ C$, разлагаясь на СА и расплав. Стабилен при повышенных температурах только в присутствии паров воды, которая входит в решетку, образуя гидратное соединение $Ca_{12}Al_7O_{32}(OH)_2$, устойчивое на воздухе до $1350^\circ C$. Плотность в безводном состоянии $2,68 \text{ г/см}^3$; при структурном поглощении воды плотность возрастает до $2,73 \text{ г/см}^3$; твердость 5. Быстро взаимодействует с водой, быстро схватывается. Безводный $Ca_{12}Al_7$ обладает способностью при постепенном нагревании поглощать структурную воду из воздуха с обычной относительной влажностью, что сопровождается изменениями в размере ячейки, плотности и показателе светопреломления. Максимальное содержание поглощенной воды может доходить до $1,4\%$ (при $1000^\circ C$), что приблизительно соответствует формуле $Ca_{12}Al_7H$. При температурах от 950 до $1350^\circ C$ большая часть воды обратимо теряется. Растворим в HCl . В безводном состоянии можно получить плавлением соответствующей стехиометрической смеси при $1500^\circ C$ с последующим отжигом при $1000^\circ C$ и охлаждением до комнатной температуры при проведении всех операций в свободной от влаги атмосфере азота. Препараты, содержащие структурную воду, получают плавлением и отжигом соответствующей смеси на воздухе, действием на нее перегретого пара при температуре $1000^\circ C$ и последующего охлаждения до комнатной температуры. Обнаружен в природе в известняковых включениях в лаве в виде минерала майенита.

$3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaF_2$ — кальфидин ($M=552,20$; состав, %: CaO 30,47; Al_2O_3 55,39; CaF_2 14,14; Ca 29,03; Al 29,32; F 6,88; O 34,77). Гексагональная сингония; $a=b=17,29$; $c=7,01$ Å. Дифракционная характеристика (d , Å): 3,08 (о. с.); 2,88 (с); 2,67 (с), 1,978 (с). Бесцветные гексагональные призмы и пластинки, одноосный, отрицательный; $n_o=1,628$, $n_e=1,618$. $T_{пл}=1507 \pm 2^\circ C$. Плотность $2,96 \text{ г/см}^3$. Твердость 5. Растворяется в HCl . Обнаружен в глиноземистых шлаках-отходах от производства фосфора. Возможно образование как промежуточного соединения на стадии экзотермических реакций при обжиге портландцементной сырьевой смеси с добавкой минерализатора CaF_2 .

$3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ — сульфоалюминат кальция ($M=610,26$; состав, %: CaO 36,76; Al_2O_3 50,12; SO_3 13,12; Ca 26,27; Al 26,53; S 5,25; O 41,95). Вероятная структурная формула $Ca_4(Al_6O_{12})(SO_4)$. Кубическая сингония; $a=18,39$ Å; простр. гр. I 4 $_1$ 32; $Z=16$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
3,72	100	2,24	6	1,52	6
3,22	15	2,15	52	1,48	14
3,12	4	2,11	4	1,38	11
2,88	11	1,79	5	1,35	6
2,63	47	1,65	4	1,32	7
2,43	19	1,61	18	1,25	7
2,28	8	1,57	11		

Изометрические изотропные прозрачные зерна с $n=1,568$, по другим данным светопреломление от 1,564 до 1,570. Устойчив до температуры 1590°C. Плотность 2,61 г/см³. Растворяется в HCl. Обладает резко выраженными вяжущими свойствами. Быстро взаимодействует с водой, подвергаясь гидролизу с образованием в основном гидроалюминатов кальция. Получается нагреванием смеси боксита, извести и гипса при 1350°C, а также обжигом смеси C₃A и гипса или смеси CaCO₃, Al₂O₃ и CaSO₄ соответствующего состава при 1300°C в течение 4 ч. Может служить расширяющимся компонентом в некоторых видах расширяющихся цементов. Образуется при обжиге белых белитоглиноземистых цементов на основе некондиционных бокситов, содержащих добавку гипса, а также как промежуточное соединение цементного клинкера при комбинированном процессе производства цемента и серной кислоты. Присутствует в клинкерах, получаемых при комбинированном производстве из фосфогипса белого цемента и сернистого газа.

11CaO·7Al₂O₃·CaF₂ ($M=1408,67$; состав, %: CaO 43,79; Al₂O₃ 50,67; CaF₂ 5,54; Ca 34,14; Al 26,82; F 2,69; O 36,25). Кубическая сингония. По структуре аналогичен 12CaO·7Al₂O₃, содержащему воду. Наиболее интенсивные дифракционные максимумы с d , Å: 4,90 и 2,68. $n \sim 1,601$. Плотность 2,70—3,12 г/см³. Твердость 6. Растворяется в HCl. Образует твердые растворы с C₁₂H₇. Минерал некоторых видов цемента. Возможно, образуется как промежуточное соединение при обжиге фторидсодержащих портландцементных смесей.

4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ — браунмиллерит ($M=485,97$; состав, %: CaO 46,16; Al₂O₃ 20,98; Fe₂O₃ 32,86; Ca 32,99; Al 11,11; Fe 22,98; O 32,92). Структурная формула: Ca₂[Fe_{0,76}Al_{0,24}]. (Al_{0,76}Fe_{0,24})O₅. Один из членов твердых растворов ряда C₂F — «C₂A». Ромбическая сингония, по некоторым данным бывает также моноклинным; простр. гр. *Imma*; $a=5,34$; $b=14,50$; $c=5,58$ Å; $Z=4$. По другим данным простр. гр. *Ibm2*; $a=5,584$, $b=14,60$, $c=5,374$ Å.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
7,24	ср. сл.	020	1,92	с.	202
3,63	о. сл.	031	1,86	о. о. сл.	152
3,39	о. о. сл.	121	1,81	сл.	080
2,77	с.	002	1,73	о. о. сл.	033
2,67	ср. с.	200	1,57	сл.	143
2,63	о. с.	141	1,53	сл.	341
2,57	о. о. сл.	051	1,51	о. о. сл.	082
2,43	о. о. сл.	211	1,50	о. о. сл.	280
2,20	о. сл.	231	1,45	о. о. сл.	233
2,15	о. сл.	240	1,42	о. о. сл.	004
2,04	ср.	161	1,39	о. о. сл.	342
			1,33	о. о. сл.	353
			1,32	о. б. сл.	282

В клинкерах (в составе ферритной фазы) имеет иногда призматическую форму, однако чаще встречается в виде агрегатов неправильной формы, полисинтетических двойников с малым углом погасания. В тонких прозрачных шлифах кристаллы красноватые; желто-бурые, бурые; двусный, отрицательный; $n_g=2,04$, $n_m=2,01$, $n_p=1,96$ (Li); $2V=75^\circ$ (вычисленный); плеохроизм: по N_p желто-коричневый, по N_g — коричневый. ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 410 с. ($\nu\text{-FeO}_6$, $\nu\text{-AlO}_6$), 530 сл. (возможна комбинация колебаний), 610 ср. 650 с., 720 о. с. (комбинация колебаний AlO_4 -, FeO_4 -, AlO_6 - и FeO_2 -групп), 780 о. сл. (возможна комбинация колебаний), 810 с. ($\nu_3\text{-AlO}_4$). $T_{\text{пл}}=1415^\circ\text{C}$, плавится конгруентно. $\Delta H^0 = -5083,61$ кДж/моль, $\Delta G^0 = -4792,63$ кДж/моль, $S^0 = 326,51$ Дж/моль·град. Плотность 3,77 г/см³; 3,73 г/см³. Может содержать в твердом растворе MgO, при этом плотность и показатели светопреломления уменьшаются. Входит в состав светлого промежуточного вещества портландцементного клинкера. Алюмоферрит Са типа браунмиллерита найден в известняковых включениях в лаве.

6CaO·Al₂O₃·2Fe₂O₃ ($M=757,81$; состав, %: СаО 44,40; Al₂O₃ 13,45; Fe₂O₃ 42,15; Са 31,73; Al 7,12; Fe 29,48; О 31,67). Один из членов твердых растворов ряда $\text{C}_2\text{F} - \langle \text{C}_2\text{A} \rangle$. Показатель светопреломления: $n \sim 2,10$. ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 410. ($\nu\text{-FeO}_6$; $\nu\text{-AlO}_6$); 525 сл. (возможна комбинация колебаний); 595 с., 640 о. с. и 710 с. (комбинация колебаний AlO_4 -, FeO_4 -, AlO_6 - и FeO_6 -групп); 740 (возможна комбинация колебаний); 800 с. ($\nu_3\text{-AlO}_4$).

6CaO·2Al₂O₃·Fe₂O₃ ($M=700,09$; состав, %: Са 48,06; Al₂O₃ 29,13; Fe₂O₃ 22,81; Са 34,35; Al 15,42; Fe 15,95; О 34,28). Предельный состав твердого раствора ряда $\text{C}_2\text{F} - \langle \text{C}_2\text{A} \rangle$ в области, богатой алюминием (по другим данным предельный состав содержит несколько больше алюминия, чем в $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$). Ромбическая сингония. Кристаллы светло-бурого цвета, иногда характеризуются зональной структурой; отрицательный, $n \sim 1,94$; $2V$ — малый. ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 460 с. (комбинация колебаний AlO_4 -, FeO_4 -, AlO_6 - и FeO_6 -групп); 565 ср. сл. (возможна комбинация колебаний); 620 ср., 670 с., 725 о. с., 775 с. (комбинация колебаний AlO_4 -, FeO_4 -, AlO_6 -, FeO_6 -групп); 820 с. ($\nu_3\text{-AlO}_4$).

8CaO·3Al₂O₃·Fe₂O₃ ($M=914,21$; состав, %: СаО 49,07; Al₂O₃ 33,46; Fe₂O₃ 17,47; Са 35,07; Al 17,71; Fe 12,22; О 35,00). Предельный наиболее богатый алюминием состав твердых растворов ряда $\text{C}_2\text{F} - \langle \text{C}_2\text{A} \rangle$. $n_g=1,914$, $n_p=1,854$.

3CaO·2Al₂O₃·MgO ($M=412,46$; состав, %: СаО 40,79; Al₂O₃ 49,44; MgO 9,77; Са 29,15; Al 26,17; Mg 5,89; О 38,79). Другой вариант состава $25\text{CaO} \cdot 17\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{MgO}$. Орторомбическая элементарная ячейка, $a = 16,77$, $b = 10,72$, $c = 5,13$ А.

6CaO·4Al₂O₃·MgO·SiO₂ — «магнезиальный плеохроит» ($M = 844,71$, состав, %: СаО 39,83; Al₂O₃ 48,28; MgO 4,77; SiO₂ 7,12; Са 28,47; Al 25,55; Mg 2,88; Si 3,33; О 39,77). Возможны варианты состава. Ромбическая сингония; $a = 27,70$, $b = 10,78$, $c = 5,13$ А; простр. гр. $P2_12_12$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
5,40	о. о. сл.	2,60	о. о. сл.	1,89	о. о. сл.
4,90	сл.	2,53	о. о. сл.	1,84	о. сл.
4,60	о. сл.	2,44	ср.	1,79	с.
4,11	ср.	2,37	ср. с.	1,76	о. с.
3,70	о. с.	2,34	ср. с.	1,72	ср. сл.
3,01	с.	2,21	о. сл.	1,66	ср. сл.
2,97	о. о. сл.	2,18	о. сл.	1,63	ср.
2,87	о. о. сл.	2,11	ср. сл.	1,55	ср. сл.
2,76	о. сл.	2,03	ср. с.	1,52	ср.
2,69	сл.	1,92	ср. с.	1,48	ср. с.
				1,45	о. о. сл.

Кристаллизуется в виде длинных бледно-голубовато-зеленоватых игл; двуосный; $n_g=1,673$, $n_p=1,669$; (+) $2V=45^\circ$. При замещении части ионов Mg^{2+} ионами Fe^{2+} показатели светопреломления увеличиваются и минерал становится плеохроичным, изменяя окраску на голубую. Встречается в высокоалюминатных цементах.

$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ — геленит ($M=274,21$; состав, %: CaO 40,91; Al_2O_3 37,18; SiO_2 21,91; Ca 29,24; Al 19,67; Si 10,24; O 40,85). Структурная формула $Ca_2Al[AlSiO_7]$. Тетрагональная сингония; простр. гр. $P4_2/m$; $a=7,69$, $c=5,10$ Å; $Z=2$

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,23	20	2,12	20	1,61	30
3,71	60	2,04	60	1,55	20
3,44	20	1,97	30	1,52	70
3,06	60	1,92	60	1,47	30
2,85	100	1,87	50	1,45	20
2,72	20	1,85	50	1,44	50
2,53	20	1,81	60	1,42	30
2,43	70	1,76	}100	1,41	20
2,41	}70	1,75		1,39	30
2,40		}70	1,72	50	70
2,30	}70		1,71	20	37
2,29		}30	1,63	50	36
2,19					

Бесцветные короткопризматические, прямоугольные или квадратные кристаллы с хорошей спайностью по (001); одноосный, отрицательный; $n_o=1,669$, $n_e=1,658$; бесцветный. ИКС: полосы поглощения при (cm^{-1}) 830—1080 (валентные асимметричные и симметричные колебания связи Si—O); 750 (симметричные колебания Si—O); 580—640 (валентные колебания металл—кислород); 450 (деформационные колебания Si—O—Si). $T_{пл}=1590^\circ C$. $\Delta H^0=$

= -3989,18 кДж/моль; $S^0 = 198,45$ Дж/моль·град. Плотность 3,04 г/см³. Твердость 5. Образует неограниченные твердые растворы (мелилиты) с окерманитом. Растворяется в HCl. Слабо взаимодействует при обычных условиях с водой, образуя гелеобразную массу, из которой выкристаллизовывается гидрат геленита состава C_2ASH_8 , устойчиво сохраняющийся в течение длительного периода. В гидротермальных условиях также образуется в основном гидрат геленита и низкоосновный гидросиликат кальция состава CS_2H_2 . При наличии активизаторов (CaO, SO_4^{2-}) проявляет вяжущие свойства. Получают кристаллизацией из расплава. Встречается в основных и кислых доменных шлаках, титанистых и высокоглиноземистых шлаках.

$Ca_2(Al, Mg, Si)Si_2O_7$ — мелилит. Непрерывная серия твердых растворов геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ с окерманитом $2CaO \cdot MgO \times \times 2SiO_2$. Тетрагональная сингония; $Z = 2$.

Дифракционная характеристика мелилита состава, %: 44,44 CaO, 11,11 Al_2O_3 , 11,11 MgO и 33,33 SiO_2 .

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,228	2	2,114	2	1,608	3
3,712	4	2,040	5	1,543	2
3,468	2	1,988	2	1,513	7
3,074	5	1,939	5	1,480	3
2,858	10	1,881	4	1,456	2
2,742	2	1,856	3	1,434	7
2,522	2	1,828	5	1,429	3
2,452	7	1,762	}8	1,4095	3
2,409	3	1,758		1,3865	2
2,399	4	1,734	3	1,3845	7
2,300	5	1,682	2	1,371	3
2,291	3	1,640	}4		
2,205	2	1,636			

Показатели светопреломления мелилитов в зависимости от соотношения геленитовой и окерманитовой составляющих:

Окерманит, %	Геленит, %			Окерманит, %	Геленит, %		
100	0	1,632	1,639	50	50	1,653	1,652
90	10	1,637	1,643	40	60	1,657	1,654
75	25	1,643	1,647	20	80	1,664	1,657
60	40	1,648	1,649	0	100	1,669	1,658

ИКС: полосы поглощения при (cm^{-1}) 950; 980; 1020 (валентные асимметричные колебания связи Si—O в диортогруппах Si_2O_7); 470 (деформационные колебания связи Si—O—Si). Мелилит, гидрати-

рованный в автоклаве, имеет интенсивную полосу поглощения в области $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания групп OH^-). Минимальная $T_{\text{пл}}$ мелилитов ($\sim 1390^\circ\text{C}$) отвечает составу, содержащему 28% геленита и 72% окерманита. В обычных условиях гидратируется чрезвычайно слабо. В гидротермальных условиях при наличии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ гидратируется с образованием гидросиликата тоберморитового типа. При наличии активизаторов (CaO ; SiO_5^{2-}) проявляет слабые вяжущие свойства. Встречается в основных и кислых доменных и других шлаках.

$\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ — однокальциевый борат ($M=125,70$; состав, %: CaO 44,61; V_2O_3 55,39; Ca 31,89; V 17,20; O 50,91). Ромбическая сингония; $a=6,124$, $b=11,604$, $c=4,285$ Å; $Z=4$. Пластинчатые белые кристаллы с совершенной спайностью по (100) и ясной спайностью по (101), $n_g=1,682$, $n_m=1,656$, $n_p=1,540$; (—) $2V=51^\circ$. $T_{\text{пл}}=1544^\circ\text{C}$. Плотность $2,65\text{ г/см}^3$. Образуется при кристаллизации расплава соответствующего состава.

$2\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ — двухкальциевый борат ($M=181,78$; состав, %: CaO 61,70; V_2O_3 38,30; Ca 44,10; V 11,89; O 44,01). Кристаллизуется в виде бесцветных зерен; $n_g=1,667$, $n_m=1,662$, $n_p=1,585$; (—) $2V=25^\circ$ (вычисленный). $T_{\text{пл}}=1304^\circ\text{C}$. Получается при кристаллизации расплава соответствующего состава.

$3\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ — трехкальциевый борат ($M=237,86$, состав, %: CaO 70,73; V_2O_3 29,27; Ca 50,55; V 9,09; O 40,36). Кристаллизуется в виде зерен; $n_g=1,728$, $n_p=1,630$, (—) $2V=0^\circ$.

$\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — данбурит ($M=245,87$; состав, %: CaO 22,81; V_2O_3 28,32; SiO_2 48,87; Ca 16,30; V 8,79; Si 22,85; O 52,06). Ромбические призмы; $n_g=1,636$, $n_p=1,630$; (—) $2V=86\text{--}90^\circ$. Плавится при 1002°C с образованием двух несмешивающихся жидкостей. Образуется твердые растворы с C_2S . Может быть получен гидротермальным синтезом (в безводной среде синтез не удается). Природный минерал.

$5\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ($M=410,10$; состав, %): CaO 68,37; V_2O_3 16,98; SiO_2 14,65; Ca 48,87; V 5,27; Si 6,85; O 39,01. Полисинтетические двойники, зерна; отрицательный; $n_g=1,690$, $n_p=1,666$; $2V$ — варьирует. Образуется твердые растворы с C_2S .

$\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ — однокальциевый хромит ($M=208,069$; состав, %: CaO 26,95; Cr_2O_3 73,05; Ca 19,26; Cr 49,28; O 30,76). Имеет две полиморфные разновидности: высокотемпературную α - и низкотемпературную β -формы с температурой перехода 1570°C (по другим данным $>1900^\circ\text{C}$). α - $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$: тетрагональная сингония, $a=11,67$, $c=11,07$ Å, пластинчатые кристаллы, плеохроизм по N_g более зеленоватый, чем по N_p ; $n_g=2,18$, $n_p=1,869$; (—) $2V=10\text{--}15^\circ$. β - $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$: ромбическая сингония, $a=9,07$, $b=10,61$, $c=2,99$ Å; наиболее интенсивные дифракционные максимумы с d , Å: 5,51, 2,76, 2,99; игольчатые кристаллы или призмы (при получении спеканием) с плеохроизмом — по N_g темно-зеленые; по N_p светло-зеленые; двусный; положительный; $n_g=2,33$, $n_p=2,18$; погасание параллельно спайности и удлинению. $T_{\text{пл}}=2000^\circ\text{C}$. Синтетически монокристаллы α -формы получены плавлением смеси соответствующего состава в

кислородно-водородном пламени. Тетрагональная форма обнаружена в некоторых видах шлаков, ромбическая — в хромито-доломитовых огнеупорах.

$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — **однокальциевый феррит** ($M=215,77$; состав, %: CaO 25,99; Fe_2O_3 74,01; Ca 18,58; Fe 51,76; O 29,66). Ромбическая или тетрагональная сингония; $a=9,16$, $b=10,67$, $c=3,012$ Å; простр. гр. *Pnmt*; $Z=4$. Дифракционная характеристика (d , Å): 2,66 (10); 2,52 (8); 2,23 (5); 2,11 (5); 1,828 (7); 1,508 (8). Игольчатые, призматические или неправильной формы кристаллы; одноосный, отрицательный; цвет в порошке от интенсивно-красного до черного; $n_0=2,58$ (Na), $n_e=2,43$ (Na), также $n_0=2,46$, $n_e=2,34$. Диссоциирует при 1216°C. Плотность 4,53 г/см³. Может содержать в твердом растворе до 10% $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Растворим в HCl. Возможная фаза железистых цементов.

$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($M=375,46$; состав, %: CaO 14,94; Fe_2O_3 85,06; Ca 10,67; Fe 59,50; O 29,83). По данным порошковой рентгенографии соединение состава CF_2 с содержанием 0,5% FeO характеризуется очень большой гексагональной элементарной ячейкой; $a=5,992$, $c=31,121$ Å. В порошке — интенсивно красный материал. Плотность 4,54 г/см³. Возможная фаза железистых цементов.

$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — **двухкальциевый феррит** ($M=271,85$; состав, %: CaO 41,26; Fe_2O_3 58,74; Ca 29,49; Fe 41,09; O 29,42). Ромбическая сингония; простр. гр. *Pnma*; $a=5,428$, $b=14,76$, $c=5,596$ Å; $Z=4$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
7,418	ср. сл.	020	1,949	ср. с	202	1,468	сл.	233
5,242	о. сл.	011	1,903	о. сл.	152	1,434	о. сл.	163; 272
3,898	ср. сл.	101	1,884	сл.	222; 251	1,411	сл.	361
3,696	ср.	031; 040	1,847	ср.	062; 080	1,400	о. о. сл.	004
3,056	сл.	131	1,746	ср. сл.	033	1,375	о. сл.	024
2,799	о. с.	002	1,669	о. сл.	181; 270	1,364	о. о. сл.	253
2,714	с.	200	1,609	о. о. сл.	172	1,357	о. сл.	400
2,680	о. о. с.	141	1,593	ср.	143	1,350	о. о. сл.	352; 410;
2,609	ср. сл.	051	1,578	о. сл.	053			114
2,456	о. о. сл.	060; 112	1,561	ср.	341	1,341	ср. сл.	282
2,356	о. сл.	112; 151	1,541	сл.	082			
2,189	ср. сл.	231; 240	1,527	ср. сл.	262; 280			
2,082	ср.	161	1,488	о. сл.	322; 351			

Черные непрозрачные или слабо просвечивающие призматические кристаллы или неправильные зерна, реже красновато-коричневые или желто-бурые; $n_g=2,29$ (Li), $n_m=2,22$ (Li), $n_p=2,20$ (Li); (+) $2V$ — средний. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 410 ($\nu\text{-FeO}_6$), 435 ср. ($\nu\text{-FeO}_6$), 585 о. с. ($\nu_3\text{-FeO}_4$), 610 ($\nu_3\text{-FeO}_4$), 690 ($\nu_3\text{-FeO}_4$). Характерно отсутствие поглощения при волновых числах более 700 см⁻¹. Плавится инконгруентно при 1436°C, разлагаясь на CaO и жидкость. $\Delta H^0 = -2125,64$ кДж/моль, $\Delta G^0 =$

$= -1987,47$ кДж/моль, $S^0 = 188,82$ Дж/моль·град. Плотность $4,01$ г/см³; $4,06$ г/см³. Растворим в HCl. Атомы железа в C_2F могут замещаться на атомы алюминия с образованием алюмоферритного ряда твердых растворов, в котором C_2F — конечный член. Гидратируется в обычных условиях с образованием гидроферрита кальция, коллоидного гидроксида железа и гидроксида кальция. Возможная фаза железистых порландцементов, присутствует в гидравлической извести и роман-цементе.

$3CaO \cdot Fe_2O_3$ — трехкальциевый феррит ($M = 327,93$; состав, %: CaO 51,30; Fe_2O_3 48,70; Ca 36,67; Fe 34,06; O 29,27). Некоторым авторам данное соединение в системе CaO— Fe_2O_3 обнаружить не удалось. Моноклинная сингония. Структурно близок к C_3A . Непрозрачные, черные до темного рубиново-красного в тонких срезах игольчатые кристаллы с небольшим углом погасания относительно оси N_g ; $n_p > 1,73$; $n_g - n_p = 0,017$ (приблизительно). В отраженном свете металлоидный. Существует предположение, что кристаллический C_3F может образовываться в клинкере при быстром охлаждении клинкерной жидкой фазы.

$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ — монтичеллит (кальциймагниевый ортосиликат) ($M = 156,49$; состав, %: CaO 35,84; SiO_2 38,40; MgO 25,76; Ca 25,61; Si 17,95; Mg 15,54; O 40,90). Структурная формула $CaMg[SiO_4]$. Ромбическая сингония; $a = 4,815$, $b = 11,08$, $c = 6,37$ Å; постр. гр. $Pnma$; $Z = 4$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
5,56	15	2,586	40	1,777	10
4,19	35	2,543	30	1,751	7
3,854	10	2,401	24	1,721	-15
3,637	40	2,355	7	1,704	5
3,188	15	2,209	5	1,687	5
2,935	35	1,916	15	1,600	15
2,666	100	1,818	30		

Кристаллы в виде призм или зерен с несовершенной спайностью по (010); двойники по (031), иногда скелетные формы; $n_g = 1,653$, $n_m = 1,646$, $n_p = 1,639$; (+) $2V = 85^\circ$; бесцветный. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 950—1020 (деформационные колебания связи Si—O); 420—450 (деформационные колебания Si—O—Si); 585 (валентные колебания связи металл — кислород). Монтичеллит, гидратированный в автоклаве, имеет полосы поглощения при 3430 см⁻¹ (колебания свободных OH-групп); 880 см⁻¹ (колебания связей в группах CO_3^{2-}). Плавится инконгруентно при 1300°C с выделением MgO. $\Delta H^0 = -113,67$ кДж/моль, $\Delta G^0 = -115,14$ кДж/моль. Плотность 3,04; 3,2 г/см³.

$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ — диопсид (кальциймагниевый метасиликат) ($M = 216,55$; состав, %: CaO 25,90; SiO_2 55,49; MgO 18,61; Ca 18,50;

Si 25,95; O 44,33; Mg 11,22). Структурная формула $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$. Моноклинная сингония; $a=9,750$, $b=8,926$, $c=5,252$ Å, $\beta=105^\circ 55'$; простр. гр. $C2/c$; $Z=4$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
2,231	30	2,215	14	1,968	8
2,992	100	2,198	14	1,835	10
2,291	30	2,156	12	1,754	14
2,894	40	2,133	18	1,673	6
2,566	25	2,108	10	1,658	6
2,524	65	2,042	20	1,624	35
2,518	65	2,014	14	1,617	35
2,301	16	2,006	10		

Короткие призматические бесцветные, белые или серые кристаллы с ясной спайностью по (110) и двойниками по (100) и (102); $n_g=1,694$, $n_m=1,671$, $n_p=1,664$; (+) $2V=60^\circ$ Плотность 3,22; 3,27 г/см³; твердость 7. В нормальных и гидротермальных условиях диопсид гидратируется чрезвычайно слабо. При длительной гидратации (около 5 лет) поверхность зерен диопсида покрывается гелеобразной массой, не обеспечивающей вяжущих свойств. В кислотах не растворяется. Встречается в основных и титанистых доменных шлаках, шлаках от выплавки металлического никеля и феррохрома.

$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ — окерманит ($M=272,66$; состав, %: CaO 41,13; SiO₂ 44,08; MgO 14,79; Ca 29,40; Si 20,60; Mg 8,92; O 41,08). Структурная формула $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Тетрагональная сингония; $a=7,8435$, $c=5,010$ Å; простр. гр. $P4_2/m$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
4,22	30	2,04	70	1,54	30
3,72	50	2,00	30	1,52	30
3,51	30	1,96	60	1,51	60
3,09	70	1,90	60	1,49	30
2,87	100	1,86	30	1,47	50
2,51	20	1,85	60	1,46	20
2,48	70	1,78	60	1,44	60
2,43	50	1,76	80	1,43	—
2,39	60	1,73	50	1,41	50
2,32	60	1,67	20	1,40	70
2,28	50	1,66	20	1,39	50
2,22	20	1,64	50		
2,11	20	1,60	50		

Бесцветные или белые кристаллы в виде призм или табличек; спайность по пинакoidу; одноосный, положительный; $n_o=1,632$, $n_e=1,639$. ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 700—1100 (валентные колебания связи Si—O диортогрупп Si_2O_7); 475 (деформационные колебания связи Si—O—Si); в области частот, отвечающим валентным колебаниям связи металл — кислород (580—640 см^{-1}), по мере перехода от окерманита к мелилиту, а затем к гелениту, одна из полос поглощения (580 см^{-1}) исчезает полностью, в то время как интенсивность оставшейся полосы (640 см^{-1}) резко снижается. Гидратированный в автоклаве окерманит имеет полосы поглощения в области 3200—3600 см^{-1} с максимумом при 3450 см^{-1} , отвечающим колебаниям групп OH^- . $T_{\text{пл}}=1458^\circ\text{C}$. $\Delta H^0=-183,59$ кДж/моль, $\Delta G^0=-182,96$ кДж/моль, $S^0=20,93$ Дж/моль·град. Плотность 2,95 г/см³. Твердость 5. Растворяется в HCl. При гидратации окерманита в течение 5 лет формируются гиллебрандит (C_2SH) и гидросиликат магнезия состава хризотила ($\text{M}_3\text{S}_2\text{H}_2$). В гидротермальных условиях (95 и 185°C) продуктами гидратации C_2MS_2 являются гидросиликат кальция типа $\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$ и гидросиликат магнезия ($\text{M}_3\text{S}_2\text{H}_2$). Окерманит встречается в основных и кислых доменных шлаках, высокоглиноземистых и ферромарганцевых шлаках.

$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ — мервинит ($M=328,74$; состав, %: CaO 51,18; SiO_2 36,56; MgO 12,26; Ca 36,58; Si 17,09; Mg 7,39; O 38,94). Структурная формула $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$. Моноклинная сингония; $a=5,20$, $b=9,20$, $c=6,78$ Å.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
2,84	50	2,03	50	1,53	70
2,74	50	1,90	70	1,43	30
2,66	100	1,87	60	1,39	30
2,41	30	1,75	30	1,34	50
2,30	50	1,69	30	1,32	50
2,20	50	1,61	50	1,23	50
2,16	50	1,57	50	1,19	30

Бесцветные таблитчатые кристаллы, полисинтетическое двойникование; спайность совершенная по (010); $n_g=1,724$, $n_m=1,712$, $n_p=1,706$; (+) $2V=66-73^\circ$, ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 930—1040 (валентные колебания связи Si—O); 430—440 (деформационные колебания связи Si—O—Si); 585—590 (колебания связи Mg—O); мервинит, гидратированный в автоклаве, дополнительно имеет полосы поглощения при 1420—1450 и 880 (колебания групп CO_3^{2-}); 3400—3600 (валентные колебания групп OH^-). $T_{\text{пл}}=1598^\circ\text{C}$,

плавится с образованием жидкой фазы, периклаза и C_2S . $\Delta H^0 = -238,65$ кДж/моль, $\Delta G^0 = -237,81$ кДж/моль, $S^0 = 253,30$ Дж/моль·град. Плотность 3,15; 3,34 г/см³. Твердость 6. Гидратация при нормальных и повышенных температурах (95°C) сопровождается образованием гидросиликата кальция состава афвиллита ($C_3S_2H_3$). В гидротермальных условиях (185°C) образуется низкоосновный гидросиликат кальция типа CSH (I). Наличие щелочного или сульфатного активаторов, а также их совместной добавки, не изменяет состава гидратных новообразований, однако степень гидратации возрастает. Обладает слабыми вяжущими свойствами. Входит в состав основных доменных, мартеновских, феррохромовых, электропечных и других видов шлаков.

CaO·P₂O₅ — **однокальциевый фосфат** ($M=198,02$; состав, %: CaO 28,32; P₂O₅ 71,68; Ca 20,24; P 31,28; O 48,48). Имеет две модификации: высокотемпературную α -форму и низкотемпературную β -форму. α -CaO·P₂O₅: ромбическая или тетрагональная сингония; слюдоподобная базальная спайность и несовершенная спайность по (010); двуосный; отрицательный; $n_g=1,595$, $n_m=1,591$, $n_p=1,587$. β -CaO·P₂O₅: кристаллизуется в виде идиоморфных пластинок, узких табличек; спайность по (010) и параллельно удлинению; $n_g=1,596$, $n_m=1,587$, $n_p=1,753$; (—) $2V=80^\circ$ (вычисленный); бесцветный. Стекло состава CaO·P₂O₅ имеет показатель светопреломления 1,544.

2CaO·P₂O₅ — **двухкальциевый фосфат** ($M=254,10$; состав, %: CaO 44,14; P₂O₅ 55,86; Ca 31,55; P 24,36; O 44,08). Существует в двух модификациях: высокотемпературной α - и низкотемпературной β -C₂P с предположительной температурой превращения ~ 1050 или 1270°C. Есть сведения о существовании и третьей модификации двухкальциевого фосфата. α -2CaO·P₂O₅: наиболее интенсивные дифракционные максимумы с d , Å: 3,00; 3,20; 3,07; квадратные кристаллы с двумя системами хорошей спайности, обычно полисинтетическое двойникование; $n_g=1,605$, $n_m=1,599$, $n_p=1,584$; (+) $2V=50^\circ$; бесцветный; $T_{пл}=1358^\circ C$. β -2CaO·P₂O₅: третрагональная сингония; одноосный, положительный; $n_e=1,639$, $n_o=1,630$; (+) $2V=0^\circ$. Показатель светопреломления стекла состава 2CaO·P₂O₅ 1,594. Образует твердые растворы с 3CaO·P₂O₅.

2CaO·3P₂O₅ ($M=537,99$; состав, %: CaO 20,85; P₂O₅ 79,15; Ca 14,90; P 34,54; O 50,56). Двуосный, отрицательный; бесцветный; имеет плоскость оптических осей, ориентированную перпендикулярно к хорошей спайности; $n_g=1,513$, $n_m=1,511$, $n_p=1,477$; (—) $2V=23^\circ$. Стекло состава 2CaO·3P₂O₅ имеет показатель преломления 1,523.

3CaO·P₂O₅ — **трехкальциевый фосфат** ($M=310,18$; состав, %: CaO 54,24; P₂O₅ 45,76; Ca 38,76; P 19,97; O 41,27). Имеет две модификации: высокотемпературную α - и низкотемпературную β -формы с температурой перехода 1110°C. Имеются данные о существовании еще одной формы, устойчивой выше 1470°C, называемой «супер α -модификацией». Высокотемпературная форма изоморфна с α -C₂S.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
6,6	10	2,09	15	1,420	7
5,2	15	2,02	15	1,390	5
4,11	10	1,94	31	1,315	3
3,47	20	1,90	25	1,260	10
3,22	63	1,83	15	1,225	5
2,89	100	1,79	15	1,190	5
2,78	15	1,74	50	1,155	5
2,62	75	1,69	10	1,128	15
2,54	10	1,74	8	1,102	5
2,42	15	1,61	10	1,063	3
2,27	20	1,56	22	1,038	7
2,20	15	1,470	5	1,018	5

ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 470 (сл); 566 (с); 603 (с); 964 (сп); 1050 (о. с.); 1090 (о. с.); 1420 (сл.); 1480 (сл.); 1640 (сл); 3450 (сп.). $T_{\text{пл}} = 1810^\circ\text{C}$.

4CaO·P₂O₅ — **четырёхкальциевый фосфат** ($M = 366,26$, состав, %: CaO 61,25; P₂O₅ 38,75; Ca 43,77; P 16,91; O 39,32). Плавится с разложением на CaO и жидкость при температуре 1710°C .

5CaO·P₂O₅·SiO₂ — **силикокарнотит** ($M = 482,43$; состав, %: CaO 58,12; P₂O₅ 29,42; SiO₂ 12,46; Ca 41,54; P 12,84; Si 5,82; O 39,80). Варианты формул: Ca₅(PO₄)₂·SiO₄ или Ca₃(PO₄)₂·Ca₂SiO₄. Моноклинная или ромбическая сингония. В структурном отношении принадлежит к классу апатита. Кристаллизуется в виде голубых коротких ромбических призм, реже в виде пластинчатых кристаллов; отчетливая спайность по двум взаимно перпендикулярным направлениям: (100) и (010); плеохроирует: по N_p бесцветный, по N_m бледно-голубой, по N_g небесно-голубой; $n_g = 1,640$, $n_m = 1,636$, $n_p = 1,632$; для образцов, выделенных из шлака $n_g = 1,652$ — $1,656$, $n_p = 1,638$ — $1,642$; $2V = 90^\circ$. $T_{\text{пл}} = 1700$ — 1850°C . Плотность $3,08 \text{ г/см}^3$. Твердость 4—5. Растворяется в HCl. Может быть получен реакцией в твердой фазе из составов, содержащих от 30 до 39% P₂O₅. Встречается в некоторых видах шлаков.

7CaO·P₂O₅·2SiO₂ — **нагельшмидтит** ($M = 654,67$; состав, %: CaO 59,96; P₂O₅ 21,68; SiO₂ 18,36; Ca 42,86; P 9,46; Si 8,58; O 39,10). Вариант состава 9CaO·P₂O₅·3SiO₂. Аналог α -2CaO·SiO₂. Ромбическая сингония. Наиболее интенсивные дифракционные максимумы с $d, \text{Å}$: 2,66; 2,80; 1,94. Таблитчатые гексагональные кристаллы с хорошей спайностью по (001) и совершенной по (110) или зернистая масса; $n_g = 1,661$ — $1,690$; $n_m = 1,642$ — $1,675$; $n_p = 1,661$ — $1,680$; (+) $2V = 0$ — 20° ; бесцветный. $T_{\text{пл}} = 1800$ — 1900°C . Плотность $3,035$; $3,065 \text{ г/см}^3$. Растворяется в HCl. Получается спеканием смеси порошков соответствующих оксидов или их плавлением.

Трёмелит. Кристаллическая фаза переменного состава в системе CaO—P₂O₅, кристаллизующаяся в интервале концентраций от 32 до 37% CaO. Устойчив в интервале температур 915—985, выше 985

плавится инконгруентно, ниже 915°C — метастабилен. $n_g \sim 1,605$; $n_m \sim 1,594$; $n_p \sim 1,584$; (+) $2V = 88^\circ$; показатель преломления стекла состава трёмелита 1,560.

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — метасиликат кальция ($M = 116,17$; состав, %: CaO 48,27; SiO₂ 51,73; Ca 34,50; Si 24,18; O 41,32). Существует в виде низкотемпературной β -формы (волластонит) и высокотемпературной α -формы (псевдоволластонит) с температурой взаимного превращения 1125°C. Есть указания и о существовании третьей промежуточной формы — α' -формы (параволластонит), переходящей при 1200°C в псевдоволластонит.

$\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — волластонит. Вариант формулы $\beta\text{-Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$. Триклинная сингония; $a = 7,88$, $b = 7,27$, $c = 7,03$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 95^\circ 16'$; простр. гр. $P\bar{1}$; $Z = 6$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
7,7	40	2,33	40	1,72	60
4,05	10	2,29	40	1,602	40
3,83	80	2,18	60	1,531	10
3,52	80	2,08	5	1,515	5
3,40	5	2,01	20	1,478	20
3,31	80	1,98	20	1,455	30
3,16	5	1,91	20	1,426	5
3,09	30	1,88	20	1,387	5
2,97	100	1,86	10	1,358	30
2,80	10	1,83	60	1,332	10
2,72	10	1,80	5	1,312	5
2,55	30	1,79	5		
2,47	60	1,75	40		

Бесцветные белые или серо-белые кристаллы в виде табличек или волокнистые агрегаты, совершенная спайность по (100), (102), (001); $n_g = 1,634$, $n_m = 1,632$, $n_p = 1,620$; (—) $2V = 39^\circ$. $\Delta H^0 = -1585,12$ кДж/моль, $\Delta G^0 = -1499,71$ кДж/моль, $S^0 = 82,06$ Дж/моль·град. Плотность 2,915 г/см³. Твердость 4,5—5. В HCl желатинирует. В твердом растворе может содержать до 17% диоксида, 65% окерманита и 45% ранкинита. Может быть синтезирован из геля состава $0,8 \text{CaO} + 1,0 \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ при 500°C и давлении 37,24 МПа за 7 суток или из геля состава $1,04 \text{CaO} + 1,0 \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ при 400°C и давлении 28,42 МПа за 5 суток. Получают также из расплава. Входит в состав шлаков и горных пород.

$\alpha'\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — параволластонит. Моноклинная сингония, простр. гр. $P2_1/c$, $a = 15,36$, $b = 7,29$, $c = 7,08$ Å; $Z = 12$. Таблитчатые кристаллы с совершенной спайностью по (100), $n_g = 1,631$, $n_m = 1,629$, $n_p = 1,614$; (—) $2V = 35\text{—}40^\circ$. Плотность 2,9 г/см³. Твердость 4,5—5,0.

α -CaO·SiO₂ — псевдоволластонит. Триклинная (псевдомоноклинная) сингония; $a=6,90$, $b=11,78$, $c=19,65$ Å; $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ 48'$, $\gamma=90^\circ$; $Z=8$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
5,70	10	1,83	10	1,38	10
4,37	10	1,75	10	1,29	10
4,04	10	1,70	10	1,25	20
3,42	20	1,68	10	1,22	10
3,23	80	1,61	10	1,20	10
2,80	60	1,54	10	1,18	10
2,44	20	1,47	20	1,14	10
1,99	20	1,44	10	1,11	10
1,97	100	1,41	10		

По другим данным наиболее интенсивные линии на рентгенограмме имеют d , Å: 3,88 (5); 3,30 (8); 1,963 (10) 2,165 (6); 1,817 (5); 1,471 (6). Кристаллы в виде бесцветных или белых пластинок, удлинённых по (010), спайность совершенная по (100) и (001), двойники по (001); $n_g=1,654$, $n_m=1,611$, $n_p=1,610$; (+) $2V=37^\circ$ (или очень мал). ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 420—500 (деформационные колебания связи Si—O—Si); 570—580 (валентные колебания связи Ca—O); 715 (полоса поглощения, характерная для циклических радикалов [Si₃O₉]⁶⁻); 920—1110 (валентные колебания связи Si—O). $T_{пл}=1540^\circ\text{C}$. $\Delta H^0=-1580,10$ кДж/моль, $\Delta G^0=-1496,36$ кДж/моль, $S^0=87,50$ Дж/моль·град. Плотность 2,905 г/см³. Твердость 5. Растворяется в HCl. При комнатной температуре, а также в гидротермальных условиях (95 и 185°C) подвергается чрезвычайно слабой гидратации, сопровождающейся образованием гелеобразной массы. После 2 лет гидратации порошка при 20°C содержание воды составляет ~1%. В растворе Ca(OH)₂ образует гидросиликаты состава C₂SH(A). При наличии активаторов (CaO, гипс) проявляет слабые вяжущие свойства. Входит в состав кислых и основных доменных шлаков.

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — ортосиликат кальция ($M=172,25$; состав, %: CaO 65,11; SiO₂ 34,89; Ca 46,54; Si 16,30; O 37,16). Обладает сложным полиморфизмом; различают следующие полиморфные формы: α -2CaO·SiO₂; α' -2CaO·SiO₂ (α'_H , α'_M , α'_L -C₂S); β -CaO·SiO₂ (β_H , β_L -C₂S) и γ -2CaO·SiO₂.

α -2CaO·SiO₂ — высокотемпературная форма 2CaO·SiO₂ с температурной областью стабильного существования в системе CaO—SiO₂ 1447—2130°C. В метастабильном состоянии при нормальной температуре может быть зафиксирована за счет добавок-стабилизаторов, образующих с α -C₂S твердые растворы, например 33—54% Ba₂SiO₄; 30—40% Ca₃(PO₄)₂; 15—20% (Na₂O+Al₂O₃); 20% Na₃PO₄; 30—40% силикатов лантаноидов и пр. Гексагональная

сингония. Параметры решетки, измеренные на монокристалле α -2CaO·SiO₂, стабилизированном Р, Ва, V, при 20°C: $a=5,401$, $c=7,144$ Å; простр. гр. $P6mm$; на порошке α -2CaO·SiO₂ при 1500°C: $a=5,526$, $c=7,307$ Å, простр. гр. $P\bar{3}m1$; также $a=5,45$, $c=7,03$ Å; $Z=2$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
4,687	сл.	40.0	2,3056	сл.	63.2
3,869	сл.	40.3	2,2080	ср.	20.9
3,409	сл.	0006	2,1292	о. сл.	44.6
3,151	сл.	42.3	2,0718	сл.	42.8
3,017	о. сл.	30.6	2,0517	сл.	40.9
2,8762	ср.	22.6	2,0085	о. сл.	82.2
2,8347	сл.	31.6	1,9679	сл.	43.8
2,7595	с.	40.6	1,9349	ср.	80.6
2,7120	о. с.	44.0	1,8699	о. сл.	83.2
2,5881	сл.	10.6	1,8375	о. сл.	60.9
2,4614	о. сл.	42.6	1,8062	сл.	69.0

Кристаллизуется в виде бесцветных шестигранных кристаллов, призм, зернистых агрегатов, скелетных выделений, волокон со спайностью по (0001), полисинтетических двойников со спайностью параллельно оси призмы; положительный, одноосный или двухосный; показатели светопреломления α -2CaO·SiO₂, стабилизированного при нормальной температуре, зависят от вида и количества стабилизатора; у чистого α -2CaO·SiO₂ $n_{ср} < 1,707$ и слабое двупреломление; $n_o = 1,662$, $n_e = 1,666$, $2V$ — малый; $n_g = 1,737$, $n_m = 1,720$, $n_p = 1,715$; при содержании в α -2CaO·SiO₂ в виде твердого раствора 13,58% Mg₂SiO₄ и 5,62% Fe₂SiO₄ $n_o = 1,724$, $n_e = 1,738$. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 510 с. (ν_2 -SiO₄); 550 (ν_4 -SiO₄); 840 (ν_3 -SiO₄); 930 о.с.ш. (ν_3 -SiO₄); 1000 (ν_3 -SiO₄); 1150 сл. ($2 \times \nu_4$ -SiO₄); полосы поглощения α -формы, стабилизированной 40% Ba₂SiO₄, при (см⁻¹) 973 (перегиб на кривой; ν_{as} -SiO₄); 910 (ν_{as} -SiO₄); 833 (перегиб на кривой; ν_s -SiO₄) 508 (δ_{as} -SiO₄, MeO_n). Спектр ЭПР α -2CaO·SiO₂ с добавкой MnO представляет собой симметричную линию поглощения с хорошо разрешенной шестикомпонентной сверхтонкой структурой и значениями константы сверхтонкого взаимодействия $A = 91,6 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ и фактора спектроскопического расщепления $g = 2,012$. $T_{пл} = 2130^\circ\text{C}$. Плотность 3,04; 3,27; 2,94 (при 1500°C); 3,07 (при 1500°C) г/см³. Твердость 5—6. Растворим в HCl. По одним данным гидравлически инертен, по другим — обладает определенной гидравлической активностью, зависящей от вида и количества стабилизатора. Получается из шихт стехиометрического состава на основе CaCO₃ и SiO₂ с добавкой стабилизаторов при температуре 1400—1500°C и выдержке 3—4 ч. В природе в виде

отдельного минерала не обнаружен. Возможная фаза известково-бариевых силикатных цементов, некоторыми авторами допускается присутствие в портландцементном клинкере.

$\alpha' \cdot 2CaO \cdot SiO_2$ — *бредигит*. Полиморфная форма $2CaO \cdot SiO_2$ с температурной областью стабильного существования в системе $CaO-SiO_2$ 830—1447°C. В метастабильном состоянии при нормальной температуре может быть зафиксирована за счет добавок стабилизаторов, образующих с $\alpha' \cdot C_2S$ твердые растворы, например 3,6% K_2O ; 20% $CaNaBO_3$; 20% $BaSO_4$; 15—20% силикатов лантаноидов; 18—28% Ba_2SiO_4 ; 10% Na_3PO_4 и др. Существует в трех разновидностях: α'_m с областью стабильного существования 710—980°C; α'_L (980—1160°C) и α'_H (1160—1447°C).

$\alpha'_m \cdot 2CaO \cdot SiO_2$: моноклинная сингония; простр. гр. вероятно, $P2_1$, $P2_1$ или Pm ; параметры решетки (стабилизация 3,6% K_2O): $a = 5,504$, $b = 6,831$, $c = 9,318$ Å, $\beta = 90,3^\circ$.

$\alpha'_L \cdot 2CaO \cdot SiO_2$: ромбическая сингония; параметры решетки: $a = 11,07$, $b = 18,80$, $c = 6,85$ Å (монокристалл, стабилизированный Ba, 20°C); также $a = 5,593$, $b = 9,535$, $c = 6,86$ Å; простр. гр. $Pmcm$ (порошок $\alpha'_L \cdot C_2S$, 1250°C).

$\alpha'_H \cdot 2CaO \cdot SiO_2$: ромбическая сингония; простр. гр. $Pmcm$; параметры решетки: $a = 5,494$, $b = 9,261$, $c = 6,748$ Å (монокристалл, стабилизированный Mg, K_2O ; 20°C); $a = 5,605$, $b = 9,543$, $c = 6,883$ Å (порошок $\alpha'_H \cdot C_2S$, 1300°C); $Z = 4$.

Дифракционная характеристика $\alpha'_m \cdot C_2S$ содержащего 3,6% K_2O :

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
4,65	20	022	2,82	20	013	2,375	15	202
3,92	10	111	2,78	50	121	2,285	10	023; 030
3,85	10	012	2,715	100	103	2,24	15	212
3,45	20	020	2,655	10	201	2,1	15	031; 014
3,15	20	112; 003	2,625	10	201	2,15	10	104; 220
2,87	20	120	2,52	10	113			

Дифракционная характеристика $\alpha'_H \cdot C_2S$ при 1200°C:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
3,45	20	002	2,4	5	220
3,27	50	012	2,33	20	040
2,89	90	031	2,27	10	221
2,8	100	200; 112	2,25	10	013
2,71	80	130	2,16	10	202
2,48	5	211			

Дифракционная характеристика α'_L -C₂S:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I'	hkl
5,542	1	021	2,8672	13	061	2,3202	21	062
4,826	4	220	2,7969	70	400	2,2714	16	441, 162
4,736	1	040	2,7881	100	222	2,2375	12	081
3,938	5	221	2,773	18	042	2,2157	32	023
3,895	6	041	2,7496	83	260	2,1764	2	123
3,565	2	231	2,6993	3	341	2,1643	4	402
3,42	12	002	2,6583	2	350	2,1095	—	422, 530
3,217	5	022	2,5514	1	261	2,0744	15	281
3,195	17	241	2,4953	2	421	2,0531	6	043
3,088	2	122	2,4837	2	242	2,0011	—	461, 233
2,918	24	202	2,4076	12	440			

Бесцветные призматические кристаллы, пластинки, округлые зерна, короткие толстые орторомбические волокна, часто скрученные; возможны дендритные или скелетные образования; обычно псевдогексагональное двойникование, спайность ясная по (110); двухосный, положительный; показатели светопреломления α' -C₂S, стабилизированного при нормальной температуре, зависят от вида и количества стабилизатора и могут колебаться в пределах: $n_g = 1,725$ — $1,740$, $n_m = 1,716$ — $1,728$, $n_p = 1,712$ — $1,725$; по другим данным — в пределах $n_g = 1,704$ — $1,749$, $n_p = 1,698$ — $1,744$; при содержании в α' -C₂S в виде твердого раствора 6,8% MgO, 6,9% BaO и 3,4% MnO $n_g = 1,725$, $n_m = 1,716$, $n_p = 1,712$; также $n_g = 1,732$, $n_m = 1,717$, $n_p = 1,713$; $2V = 20$ — 30° . ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 500 (ν_4 -SiO₄); 515 с. (ν_4 -SiO₄); 550 (ν_4 -SiO₄); 850 (ν_3 -SiO₄); 935 о. с. ш. (ν_3 -SiO₄); 980 с. (ν_3 -SiO₄), 1150 сл. ($2 \times \nu_4$ -SiO₄); полосы поглощения α' -C₂S, стабилизированного 13,4% Ba₂SiO₄, при (см⁻¹) 495 (перегиб на кривой; δ_{as} -SiO₄, MeO); 517 (δ_{as} -SiO₄); 545 (перегиб на кривой; δ_{as} -SiO₄); 852 (ν_2 -SiO₄); 890 (перегиб на кривой; ν_{as} -SiO₄); 918 (ν_{as} -SiO₄), 956 (перегиб на кривой; ν_{as} -SiO₄); 994 (ν_{as} -SiO₄). ДТА: (—) 1440—1450°C (полиморфное превращение). Спектр ЭПР α' -C₂S с добавкой MnO представляет собой линию поглощения со слабо разрешенной шестикомпонентной сверхтонкой структурой (СТС) в области фактора спектроскопического расщепления $g = 1,990$ — $2,091$ с дополнительными линиями в области слабых магнитных полей, константа сверхтонкого взаимодействия $A = 90,2 \times 10^{-4}$ см⁻¹. Плотность α'_L -C₂S 3,14 г/см³ (1000°C), α'_H -C₂S 3,11 г/см³ (1250°C); 3,40 г/см³. Растворяется в HCl. Обладает гидравлической активностью, зависящей от вида и количества стабилизатора. Получается обжигом стехиометрических смесей на основе CaCO₃ и SiO₂ с добавкой стабилизаторов при температуре 1400—1500°C и выдержке 3—4 ч. Встречается в природе в виде редкого минерала бредигита (α'_L -C₂S). Обнаружен в шлаках, цементах, изготовленных из фосфорсодержащих известняков, в небольших количествах может

присутствовать в портландцементном клинкере; возможно присутствие в известково-бариевых силикатных цементах.

$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — ларнит. Полиморфная форма $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, не имеющая в системе $\text{CaO}\text{—}\text{SiO}_2$ области стабильного существования. Температурная область метастабильного существования — от комнатной до $\sim 670\text{—}705^\circ\text{C}$. При нормальной температуре может быть зафиксирована в метастабильном состоянии за счет добавок-стабилизаторов, образующих с $\beta\text{-C}_2\text{S}$ твердые растворы, например 0,5% V_2O_5 ; 0,25% Cr_2O_3 ; 0,25% V_2O_5 ; 3% P_2O_5 ; 3% MnO ; 3% As_2O_5 и др. По некоторым данным имеет две разновидности: высокотемпературную $\beta_{\text{H-C}_2\text{S}}$ и низкотемпературную $\beta_{\text{L-C}_2\text{S}}$. Моноклинная сингония; $a=9,28$, $b=5,48$, $c=6,76$ Å; $\beta=94^\circ 33'$ (стабилизация бором); простр. гр. $P112_1/n$; $Z=4$; также $a=5,514$, $b=6,757$, $c=11,197$ Å; $\beta=123,98^\circ$; простр. гр. $P2_1/c$; $a=5,503$, $b=6,749$, $c=9,302$ Å; $\beta=94^\circ 51'$ (стабилизация бором).

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
4,65	сл.	002	2,026	сл.	032
3,83	о. сл.	012	2,020	сл.	130
3,79	о. сл.	110	1,984	ср.	113; $2\bar{2}4$
3,38	сл.	020	1,913	сл.	024
3,24	сл.	113	1,897	сл.	211
3,18	о. сл.	021	1,893	сл.	220
3,05	сл.	111	1,847	сл.	206
2,878	ср.	$12\bar{1}$	1,820	о. сл.	033
2,813	ср.	013	1,809	сл.	$22\bar{5}$
2,794	ср. с.	$10\bar{4}$	1,803	сл.	$10\bar{6}$
2,785	о. с.	$12\bar{2}$	1,791	сл.	015
2,748	с.	$20\bar{2}$	1,768	о. сл.	$31\bar{3}$
2,732	ср.	022	1,762	о. сл.	314
2,718	ср.	120	1,718	о. сл.	$23\bar{3}$; 104
2,609	с.	102	1,707	сл.	$20\bar{2}$; 221
2,546	сл.	$21\bar{2}$	1,696	о. сл.	315
2,452	сл.	$20\bar{4}$	1,635	сл.	306
2,434	сл.	$11\bar{2}$	1,627	сл.	$02\bar{5}$
2,409	сл.	$21\bar{1}$	1,621	о. сл.	$22\bar{6}$
2,322	о. сл.	004	1,615	о. сл.	141
2,305	о. сл.	$21\bar{4}$	1,610	сл.	$32\bar{3}$
2,282	ср.	200; 023	1,606	сл.	$32\bar{2}$
2,196	ср.	014	1,605	сл.	230
2,189	с.	031	1,587	сл.	042
2,166	сл.	210	1,584	сл.	140
2,132	сл.	222	1,574	сл.	$13\bar{5}$
2,094	сл.	115	1,555	о. сл.	217
2,050	сл.	$22\bar{1}$	1,552	о. сл.	$23\bar{5}$
2,047	сл.	$13\bar{2}$	1,547	о. сл.	006
2,042	сл.	215			

Кристаллизуется в виде бесцветных или желтоватых за счет примесей округлых и овальных кристаллов часто со штриховкой, а также ромбических призм; характерно полисинтетическое двойникование по (100), наблюдается зональное строение кристаллов; спайность ясная по (100) и (010); разрезы, перпендикулярные N_g , показывают симметричное погасание, угол между N_g и осью двойникования равен 13—14°; двусный, положительный; показатели светопреломления могут меняться в зависимости от вида и количества стабилизатора: $n_g=1,730$, $n_m=1,715$, $n_p=1,707$; $n_g=1,735$, $n_p=1,717$; $2V$ — от умеренного до большого, $2V=63^\circ$ ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 500 ($\nu_4\text{-SiO}_2$); 520 с. ($\nu_4\text{-SiO}_4$); 540 ($\nu\text{-SiO}_4$); 845 о. с. ($\nu_3\text{-SiO}_4$); 870 ($\nu_3\text{-SiO}_4$); 890 о. с. ($\nu_3\text{-SiO}_4$); 920 ($\nu_3\text{-SiO}_4$); 1000 с. ($\nu_3\text{-SiO}_4$); 1170 о. сл. ($2\times\nu_4\text{-SiO}_4$); полосы поглощения $\beta\text{-C}_2\text{S}$, стабилизированного 0,6% Ba_2SiO_4 , при (см^{-1}) 509 ($\delta_{as}\text{-SiO}_4$; MeO_6); 522 ($\delta_{as}\text{-SiO}_4$); 540 (перегиб на кривой; $\delta_{as}\text{-SiO}_4$); 854 ($\nu_s\text{-SiO}_4$); 878 (перегиб на кривой; $\nu_{as}\text{-SiO}_4$); 902 ($\nu_{as}\text{-SiO}_4$); 922 ($\nu_{as}\text{-SiO}_4$); 958 ($\nu_{as}\text{-SiO}_4$); 1000 ($\nu_{as}\text{-SiO}_4$). ДТА (при нагревании): эффекты полиморфных превращений при (—) 700—720 ($\beta\rightarrow\alpha_L$; (—) 1160 ($\alpha_L\rightarrow\alpha_H$) и (—) 1440—1450°C ($\alpha_H\rightarrow\alpha$). $\Delta H^0=-2310,03$ кДж/моль, $\Delta G^0=-2194,64$ кДж/моль, $S^0=127,70$ Дж/(моль·град). Теплота гидратации до гиллебрандита с формулой $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$ 28,47 кДж/моль. Спектр ЭПР $\beta\text{-C}_2\text{S}$ с добавкой MnO представляет линию поглощения со сложной слабо разрешенной сверхтонкой структурой в области g -фактора 1,990—2,091 со значительным числом линий в области слабых магнитных полей, константа сверхтонкого взаимодействия $A=88,10\times 10^{-4}$ см $^{-1}$. Плотность 3,20; 3,28 г/см 3 ; твердость 5—6. Растворим в HCl . В воде гидролизуется, обладает вяжущими свойствами, твердеет медленно, в поздние сроки твердения способен давать цементный камень высокой прочности. Получается обжигом при температуре 1400—1500°C и выдержке 3—4 ч стехиометрических смесей из CaCO_3 и SiO_2 с добавкой стабилизаторов. Монокристаллы $\beta\text{-C}_2\text{S}$ могут быть получены из расплава C_2S с хлористым кальцием или из стехиометрического расплава методом Вернейля. В природе встречается в виде довольно редкого минерала ларнита. Один из основных минералов портландцементного клинкера (белит); содержится в других вяжущих материалах, например в гидравлической извести, роман-цементе, глиноземистом цементе; встречается в качестве минеральной составляющей в закристаллизованных доменных, маргеновских, электроплавильных шлаках, в некоторых видах огнеупоров — доломитовых, магнезитодолмитовых и др., подинах маргеновских печей, золах ТЭЦ, белитовых (нефелиновых) шла-мах и т. д.

$\nu\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — шеннонит, кальциооливин. Устойчивая при нормальной температуре полиморфная форма $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ с областью стабильного существования в системе $\text{CaO}\text{—SiO}_2$ от комнатной температуры до 830°C. Ромбическая сингония (структурный тип оливина); $a=5,083$, $b=11,232$, $c=6,773$ Å, простр. гр. $Pbnm$; $Z=4$; также $a=5,091$, $b=6,782$, $c=11,371$ Å.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl
5,66	ср. сл.	020	1,411	сл.	—
4,33	ср.	021	1,375	о. сл.	—
4,05	сл.	101	1,349	о. сл.	—
3,82	ср.	111; 120	1,303	о. сл.	—
3,39	сл.	002	1,273	сл.	—
3,01	с.	130	1,253	ср. сл.	—
2,89	о. сл.	022	1,233	о. сл.	—
2,74	о. с./ш.	131; 112	1,218	о. о. сл.	—
2,60	сл.	041	1,207	о. о. сл.	—
2,53	сл.	200; 122	1,185	о. сл./ш.	—
2,46	сл.	210; 140	1,161	сл.	—
2,33	сл.	211	1,138	ср. сл.	—
2,25	о. сл.	132	1,106	о. о. сл.	—
2,18	сл.	042; 221	1,095	сл.	—
2,05	о. сл.	150	1,078	о. сл.	—
2,02	сл.	113	1,059	о. о. сл.	—
1,964	о. сл.	151	1,050	о. о. сл.	—
1,908	с.	222	1,038	о. о. сл.	—
1,873	о. сл.	240	1,026	о. сл.	—
1,805	ср. с.	241; 133	1,014	сл.	—
1,754	ср. сл.	043; 152	1,001	о. сл.	—
1,685	ср. сл.	004	0,988	о. о. сл.	—
1,672	о. о. сл.	310	0,978	о. о. сл.	—
1,631	ср.	062; 242	0,953—0,960	сл./ш.	—
1,618	о. о. сл.	320	0,942	о. о. сл.	—
1,574	о. о. сл.	—	0,933	о. сл.	—
1,541	о. сл.	—	0,921	о. сл./ш.	—
1,527	сл.	—	0,808	о. о. сл.	—
1,501	сл.	—	0,900	о. сл.	—
1,471	ср. сл.	—	0,891	сл.	—
1,440	сл.	—			

Призматические бесцветные кристаллы с совершенной спайностью по (010), реже неправильные зерна; двухосный; отрицательный; положительное и отрицательное удлинение; параллельное погасание; $n_g = 1,654 \pm 0,002$, $n_m = 1,645 \pm 0,002$, $n_p = 1,642 \pm 0,002$; $2V = 60^\circ$. ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 440 ср. ($\nu_2\text{-SiO}_4$); 455 ($\nu_2\text{-SiO}_4$); 495 с. ($\nu_4\text{-SiO}_4$); 515 ($\nu_4\text{-SiO}_4$); 565 с. ($\nu_4\text{-SiO}_4$); 815 сл. ($\nu_1\text{-SiO}_4$); 855 о. с. ($\nu_3\text{-SiO}_4$); 920 сл. ($\nu_3\text{-SiO}_4$); 930 ($\nu_3\text{-SiO}_4$); 950 с. ($\nu_3\text{-SiO}_4$); П50 о. сл. ($2 \times \nu_4\text{-SiO}_4$); полосы поглощения при (см^{-1}) 442 ($\delta_s\text{-SiO}_4$, MeO_6); 495 ($\delta_{as}\text{-SiO}_4$, MeO_6); 520 ($\delta_{as}\text{-SiO}_4$); 566 ($\delta_{as}\text{-SiO}_4$); 819 ($\nu_s\text{-SiO}_4$); 860 ($\nu_{as}\text{-SiO}_4$); 922 ($\nu_{as}\text{-SiO}_4$); 955 ($\nu_{as}\text{-SiO}_4$). ДТА (при нагревании): эффекты полиморфных превращений (—) 780—830 ($\gamma \rightarrow \alpha'_L$); (—) 1160 ($\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$) и (—) 1440—1450°C ($\alpha'_H \rightarrow \alpha$); по некоторым данным чистый $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ дает также эффект при (—) 711°C, соответствующий полиморфному переходу $\gamma \rightarrow \alpha'_m$, и при (—) 979°C, соответствующий переходу $\alpha'_m \rightarrow \alpha'_L$. $\Delta H^0 = -2256,69$ кДж/моль, $\Delta G^0 = -2150,76$ кДж/моль, $S^0 = 120,58$ Дж/(моль·град). Спектр ЭПР $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ с добавкой MnO

представляет линию поглощения с достаточно хорошо разрешенной шестикомпонентной сверхтонкой структурой в области фактора спектроскопического расщепления $g=1,990-2,091$, константа сверхтонкого взаимодействия $A=85,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Плотность 2,97; 2,94 г/см³. Твердость 6. Растворяется в HCl. С водой в обычных условиях практически не взаимодействует или взаимодействует очень слабо. Твердеет в условиях гидротермальной обработки под давлением (чистый $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ после запарки при 19,6 МПа в малых образцах состава 1 : 0 имеет прочность $\sim 18,62$ МПа. Получается обжигом стехиометрической смеси на основе CaCO_3 и SiO_2 при температуре 1400—1500°C с выдержкой в течение 3—4 ч и последующем медленном охлаждении продукта обжига. Состав $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ имеет природный минерал кальциооливин с показателями светопреломления $n_g=1,645$, $n_m=1,640$, $n_p=1,633$. Присутствует в рассыпавшихся белитовых клинкерах и шлаках.

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — трехкальциевый силикат ($M=228,33$; состав, %: CaO 73,69; SiO_2 26,31; Ca 52,67; Si 12,30; O 35,03). Стабилен в интервале температур 1250—2070°C. Существует в шести формах. При комнатной температуре устойчива триклинная модификация T_1 . При 600—620 и 920—925°C она переходит соответственно в формы T_{II} и T_{III} , являющиеся разновидностями, принадлежащими к той же триклинной сингонии. При 970—980°C триклинная форма C_3S переходит в моноклинную форму M_I , а при 990—1000°C — в другую разновидность моноклинной формы M_{II} и, наконец, при 1050°C образуется тригональная (ромбоэдрическая) модификация C_3S , устойчивая вплоть до температуры разложения C_3S . Последовательность полиморфных переходов в системе C_3S изображается следующим образом: $T_1 \xrightleftharpoons{600^\circ} T_{II} \xrightleftharpoons{920^\circ} T_{III} \xrightleftharpoons{980^\circ} M_I \xrightleftharpoons{990^\circ} M_{II} \xrightleftharpoons{1050^\circ} \text{Tr}$ (T — триклинная; M — моноклинная; Tr — тригональная). Указанные формы C_3S по своему строению слабо отличаются друг от друга.

Постоянные решетки модификаций чистого $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$:

Температура, °C	Полиморфная форма	Параметры решетки					
		a , Å	b , Å	c , Å		β°	γ°
1100	Tr	12,384	7,150	25,560	90	90	90
1000	M_{II}	12,342	7,143	25,434	90	90	90
985	M_I	12,332	7,142	25,420	99	89,85	90
940	T_{III}	24,633	14,290	25,412	90,06	89,86	89,91
680	T_{II}	24,528	14,270	25,298	89,98	89,75	89,82
20	T_1	24,398	14,212	25,103	89,91	89,69	89,69

Простр. гр. триклинной ячейки $P1$ или $P\bar{1}$, тригональной (ромбоэдрической) $R\bar{3}m$.

Дифракционная характеристика:

d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
5,901	сл.	2,611	о. сл.	1,328	о. сл.
3,862	сл.	1,979	ср./ш.	1,307	о. сл.
3,510	о. сл.	1,940	ср. с.	1,271	о. сл./ш.
3,346	о. сл.	1,926	ср.	1,212	сл.
3,227	о. о. сл.	1,900	о. сл./ш.	1,198	ср.
3,022	с.	1,863	о. о. с.	1,172	о. сл.
2,957	ср.	1,825	ср./ш.	1,167	сл.
2,891	сл.	1,797	сл.	1,158	сл.
2,818	о. о. сл.	1,771	с.	1,142	сл.
2,776	о. с.	1,752	с.	1,132	ср. сл.
2,730	с.	1,642	о. сл.	1,123	сл.
2,670	о. о. сл.	1,632	с.	1,097	ср.
2,602	о. с.	1,623	ср.	1,089	сл.
2,549	о. о. сл.	1,543	ср.	1,071	сл.
2,449	сл.	1,526	о. сл.	1,066	сл.
2,326	ср.	1,513	о. сл.	1,055	о. о. сл.
2,304	ср. сл.	1,497	ср.	1,044	о. о. сл.
2,277	о. сл.	1,481	ср.	1,034	о. о. сл.
2,234	о. о. сл.	1,466	сл./ш.	1,026	сл.
2,185	о. с.	1,454	сл./ш.	1,016	о. о. сл.
2,159	о. о. сл.	1,433	о. сл.	0,999	о. о. сл.
2,125	сл.	1,409	о. сл.	0,996	сл.
2,083	сл.	1,392	ср.	0,988	о. сл.
2,045	о. сл.	1,377	о. о. сл.		

Бесцветные гексагональные пластинки, таблицы, призмы, полисинтетические двойники, иногда округлые или неправильные зерна без спайности, наблюдается зональное строение; двухосный, отрицательный; для чистого C_3S в низкотемпературной триклинной форме $n_g=1,7172$, $n_p=1,7139$; $2V$ — малый. ИКС: полоса поглощения при (cm^{-1}) 403 ($\delta-SiO_4$); 450 (δ_s-SiO_4); 525 ($\delta_{as}-SiO_4$); 820 (ν_s-SiO_4); 890 ($\nu_{as}-SiO_4$); 914 ($\nu_{as}-SiO_4$); 946 ($\nu_{as}-SiO_4$); характерны мультитиплетность и расщепление полос поглощения ν_{as} -колебаний ЛТА (—) 600—620 (переход триклинной формы T_I в T_{II}); (—) 920—925 (переход T_{II} в T_{III}); (—) 970—980 (переход T_{III} в M_I); слабый, но четкий эффект (—) 990—1000°C (переход M_I в M_{II}). Превращение моноклинной формы в тригональную ($M_{II} \rightarrow Tr$) при 1050°C термическим эффектом не сопровождается. В чистом виде медленно разлагается при температуре ниже 1250°C на C_2S и CaO , плавится инконгруентно при 2070°C (2150°C) с образованием CaO и расплава. $\Delta H^0 = -2970,53$ кДж/моль, $\Delta G^0 = -2786,19$ кДж/моль, $S^0 = 168,73$ Дж/(моль·град). Энергия кристаллической решетки, вычисленная по формуле Капустинского, 23613,55 кДж/моль. Теплота гидратации до гиллебрандита состава $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,17H_2O$ 102,58 кДж/моль. Спектр ЭПР C_3S с добавкой 0,1% MnO при 25°C имеет шесть интенсивных линий сверхтонкой структуры, фактор

спектроскопического расщепления $g = 2,004 \pm 0,001$, константа сверхтонкого взаимодействия $A = 90,6 \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Плотность 3,13; 3,25 г/см³. Твердость 5—6. Растворяется в HCl Гидратируется, подвергаясь одновременно гидролизу. Продукт гидратации при комнатной температуре представляет собой тоберморитовый гель с высоким отношением CaO/SiO₂ (до $\sim 1,77$). Обладает резко выраженными вяжущими свойствами. Твердеет быстро, дает цементный камень высокой прочности. Способен растворять в решетке MgO ($\sim 2,2\%$), Al₂O₃ ($\sim 1\%$), Na₂O ($< 1\%$), Fe₂O₃ ($\sim 1,1\%$), P₂O₅ (0,5—1%), ZnO (2%), MnO (0,5—1%), TiO₂ (2—3%), SrO (до 6—7%), BaO (1,2—2%); CaO (2,5—4%), а также Co₂O₃, SO₃, CaF₂, K₂O, WO₃ и др. Получается однократным или многократным спеканием стехиометрической смеси на основе CaCO₃ и SiO₂ при температурах 1450—1500°C. Образец, содержащий 99% C₃S, может быть получен однократным обжигом при 1500°C в течение 7 ч тонкоизмельченной в струйной мельнице до размера частиц менее 3 мкм шихты из CaCO₃ и SiO₂. Препарат, состоящий из 99,1% C₃S, получается двукратным обжигом стехиометрической смеси из CaCO₃ и SiO₂ при температуре 1450°C. Монокристаллы C₃S могут быть получены по следующей методике: составляется сырьевая смесь из тонкомолотых химически чистых C₂S, SiO₂, CaO и CaCl₂, содержащая 35% (3CaO + SiO₂) + 35% C₂S + 30% CaCl₂; температура обжига 1450°C; длительность выдержки 4 ч; продукт обжига резко охлаждается, причем за счет перехода α - в γ -C₂S происходит его рассыпание в порошок, который затем обрабатывается этиловым спиртом для удаления остатков свободной CaO. Описанным методом удается получить некоторое количество кристаллов C₃S размером около 1 мм, средний размер кристаллов составляет 0,5—0,7 мм. В природе не встречается. Является основным минералом большинства портландцементных клинкеров.

54CaO·16SiO₂·Al₂O₃ MgO — алит (минерал портландцементного клинкера) ($M = 4131,90$, состав, %: CaO 73,29; SiO₂ 23,27; Al₂O₃ 2,47; MgO 0,97; Ca 52,38; Si 10,87; Al 1,31; Mg 0,59; O 34,85). Состав непостоянный. Другие варианты состава: 51CaO·16SiO₂ × Al₂O₃·MgO; (Ca_{1-x-y}Mg_xAl_y)₃(Si_{1-3y}Al_{3y})O₅, где $x = 0,025$, $y = 0,0075$. Алит представляет собой твердый раствор в 3CaO·SiO₂ различных примесных соединений, главным образом Al₂O₃ и MgO с предельной растворимостью соответственно 1 и 2,2%, а также оксидов железа (0,5—1,5%), хрома (0—1%), соединений марганца (0—3%), оксидов натрия, калия и т. д. В зависимости от температуры, вида и содержания примесей алит может аналогично чистому 3CaO·SiO₂ образовывать кристаллы триклинной, моноклинной и тригональной форм. При нормальной температуре алит — моноклинный, при температуре 825—830°C переходит в тригональный. Параметры решетки алита моноклинной сингонии: $a = 12,246$, $b = 7,045$, $c = 24,985 \text{ \AA}$, $\beta = 90,14^\circ$, $Z = 1$; также $a = 33,08$, $b = 7,07$, $c = 18,56 \text{ \AA}$, $\beta = 94^\circ 10'$; параметры решетки алита тригональной сингонии: $a = 7,073$, $c = 25,058 \text{ \AA}$, простр. гр. $R\bar{3}m$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
3,0393	ср.	$\bar{4}01$	1,983	о. о. сл.	$\bar{6}03$; $60\bar{3}$
3,034	ср.	$\bar{2}21$	1,977	о. о. сл.	$\bar{3}33$
2,9728	о. сл.	402	1,938	о. о. сл.	$3\bar{3}3$; 40.10
2,968	о. сл.	$\bar{2}22$	1,934	о. о. сл.	22.10
2,7761	о. с.	009	1,8237	о. о. сл.	40.11
2,748	ср. сл.	$\bar{4}04$	1,8226	о. о. сл.	$\bar{2}2.11$
2,744	ср. с.	$\bar{2}24$	1,7660	ср. сл.	620
2,608	с.	405	1,7613	ср. сл.	040
2,606	с.	$\bar{2}25$	1,6286	о. о. сл.	$\bar{4}0.13$
2,323	о. о. сл.	$\bar{4}07$	1,6251	о. сл.	$\bar{2}2.13$
2,320	о. сл.	$\bar{2}27$	1,5409	о. о. сл.	$\bar{2}2.14$
2,184	ср. сл.	408; $\bar{2}28$; $3\bar{1}9$	1,5396	о. о. сл.	40.14
2,180	ср. сл.	319; 029	1,4901	о. сл.	629; 929
2,170	о. о. сл.	$\bar{5}14$; $5\bar{1}4$; 424	1,4882	о. сл.	049
2,166	о. о. сл.	$4\bar{2}4$; $\bar{1}34$	1,4865	о. сл.	804
2,163	о. о. сл.	134	1,4837	о. о. сл.	$\bar{4}44$
			1,4648	о. о. сл.	$\bar{8}05$
			1,4592	о. о. сл.	445

В портландцементном клинкере в зависимости от вида сырья и условий обжига наблюдается в виде кристаллов различного габитуса, чаще всего в виде бесцветных или при наличии примесей окрашенных шестиугольных или прямоугольных табличек и призм, а также изометрических зерен (часто включающих реликты белита); характерна ясная спайность; в портландцементном клинкере могут быть одноосными отрицательными с углом $2V=0-2^\circ$ (тригональная форма) или двухосными отрицательными с углом $2V=20-60^\circ$ (моноклинная форма); показатели светопреломления моноклинного алита; $n_g=1,7220-1,7238$, $n_p=1,7158-1,7197$; также $n_g=1,723$, $n_p=1,717$, ДТА: (—) 920—925; (—) 980—990; (—) 990 и (—) 1000°C (полиморфные превращения). Энергия решетки алита состава $C_{51}S_{16}AM$, подсчитанная по формуле Капустинского, составляет 22788,75 кДж/моль. Плотность 3,12—3,25 г/см³; твердость 5—6. Растворяется в HCl. Гидравлическая активность и вяжущие свойства аналогичны таковым у C_3S . Минерал портландцементных клинкеров.

$3CaO \cdot 2SiO_2$ — ранкинит (трехкальциевый ортосиликат) ($M=288,41$, состав, %: CaO 58,34; SiO₂ 41,66; Ca 41,69; Si 19,47; O 38,84). Моноклинная сингония; простр. гр. $P2_1/c$; $a=10,55$, $b=8,88$, $c=7,85$ Å; $\beta=120^\circ 6'$; $Z=4$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
4,39	80	2,47	70	1,74	20
4,04	80	2,34	20	1,72	20
3,76	100	2,26	20	1,67	20
3,51	50	2,15	20	1,62	30
3,33	50	2,10	20	1,59	30
3,15	100	2,03	20	1,54	20
2,97	70	1,98	20	1,52	20
2,85	70	1,94	20	1,47	70
2,74	30	1,90	70	1,44	30
2,68	100	1,84	70	1,42	20
2,54	80	1,80	80		

Бесцветные зерна неправильной формы; $n_g=1,650$, $n_m=1,645$, $n_p=1,641$, (+) $2V=64^\circ$ Плотность $2,96$ г/см³. Твердость 5,5. $\Delta H^0 = -3826,82$ кДж/моль, $\Delta G^0 = -3614,90$ кДж/моль. Растворяется в HCl. Получают из расплава при температуре около 1450°C . Кроме того, может быть получен в среде перегретого водяного пара при атмосферном давлении при температурах, которые примерно на 300°C ниже, чем в условиях сухого синтеза. Входит в состав доменных шлаков.

$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ — куспидин ($M=366,48$; состав, %: CaO 45,91; SiO₂ 32,79; CaF₂ 21,30; Ca 43,74; Si 15,33; O 30,56; F 10,37). Моноклинная сингония; $a=7,55$, $b=10,43$, $c=10,85$ Å. $Z=4$. Дифракционная характеристика (d , Å): 3,259 (3); 3,062 (10); 3,034 (3); 2,943 (4); 2,88 (3); 2,018 (2). Бесцветные или розовые копьевидные двойники по (100); псевдоромбические кристаллы; ясная спайность по (001); (+) $2V=62-63^\circ$; $n_g=1,602$, $n_m=1,595$; $n_p=1,590$. Плавится с разложением при температуре немного выше 1400°C ; по другим данным синтетический куспидин плавится конгруентно при 1410°C . При длительном нагревании разлагается с образованием $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ и улетучиванием SiF₄. ДТА: (—) 300—500 и (—) 800—900°C (разложение). Плотность 3,05; 2,95 г/см³; твердость 5—6. Растворим в HNO₃, в HCl желатинирует. Получается из расплава. Встречается в природе. Кристаллизуется в некоторых шлаках.

$(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ($M=422,56$; состав, %: CaO 53,08; SiO₂ 28,44; CaF₂ 18,48; Ca 47,43; Si 13,29; F 8,99; O 30,29). Аналог кальциевого хондродита. Двухосный; отрицательный; средний коэффициент светопреломления 1,60. Разлагается при нагревании в твердом состоянии при 1040°C на $\alpha' = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и CaF₂. Плотность 2,91 г/см³

$2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaCO}_3$ — карбонатный спуррит или спёррит ($M=444,57$; состав, %: CaO 63,07; SiO₂ 27,03; CO₂ 9,9; Ca 45,08; Si 12,63; C 2,70; O 39,59). Структурная формула Ca₅[SiO₄]₂ (CO₃). Образует две модификации: высокотемпературную α - и низкотемпературную β -формы. α -Форма устойчива при температуре $>1200^\circ\text{C}$ и давлении 8,82 МПа; ромбическая сингония; $n_g=1,680$, $n_p=1,665$;

2 *V* — большой; спайность совершенная по (001) и (010); бесцветен. β-форма моноклинная сингония; бесцветные короткостолбчатые кристаллы; $n_g=1,679$, $n_m=1,674$, $n_p=1,640$; (—) $2V=39,5^\circ$; полисинтетическое двойникование; спайность ясная по (001) и несовершенная по (100); бесцветен.

Дифракционная характеристика:

<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>
3,81	3	2,663	5
3,019	7	2,635	7
2,701	10	2,17	4

ДТА: (—) 900—950°C (декарбонизация). Плотность 3,01 г/см³, твердость 5. Растворяется в HCl. Природный и синтетический минерал. Возможно образование как промежуточного соединения при обжиге портландцементных сырьевых шихт.

2(CaO·SiO₂)·CaSO₄ — сульфатный спуррит (сульфосиликат кальция) (*M*=480,63; состав, %: CaO 58,34; SiO₂ 25,00; SO₃ 16,66; Ca 41,69; Si 11,69; S 6,67; O 39,95).

Дифракционная характеристика:

<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>
7,68	10	3,035	30	2,353	5	1,836	15
5,676	10	2,981	35	2,281	20	1,819	10
5,319	10	2,838	100	2,227	10	1,806	10
4,559	25	2,736	10	2,199	10	1,776	15
4,073	20	2,704	10	2,169	20	1,755	20
3,939	30	2,605	40	2,078	10	1,699	15
3,490	30	2,561	50	2,060	15	1,688	10
3,336	45	2,476	10	2,017	20	1,612	10
3,190	65	2,403	10	1,954	20	1,561	5
3,118	30	2,380	5	1,889	50	1,529	15

Бесцветные призматические или пластинчатые кристаллы; (—) $2V \approx 0^\circ$; $n_g=1,637$, $n_p=1,629$; также $n_g=1,628$, $n_p=1,620$. Разлагается в твердом состоянии при температуре 1298°C на CaSO₄ и α'-C₂S; по другим данным разлагается при 1250° на белит и ангидрит. Растворим в HCl. Получается путем обжига при температуре 1000—1240°C смеси 2CaO·SiO₂ с CaSO₄ в присутствии минерализатора (1% NaF). Образует твердые растворы с хроматным спурритом. Встречается в обжигаемом материале и обматке футеровки портландцементных и известковых печей в области температур 600—1200°C. Образуется как промежуточное соединение цементного клинкера при комбинированном процессе производства цемента и серной кислоты из фосфогипса.

2(2CaO·SiO₂)·CaCrO₄— хроматный спуррит ($M=500,55$; состав, %: CaO 56,02; SiO₂ 24,01; CrO₃ 19,97; Ca 40,03; Si 11,22; Cr 10,39; O 38,36).

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
7,98	16,4	3,342	28,5	2,720	13,7	1,970	8,3
5,690	11,0	3,230	60,5	2,645	29,0	1,914	31,0
5,368	6,6	3,173	8,4	2,612	41,2	1,897	13,2
4,818	4,4	3,135	13,6	2,579	16,5	1,842	11,5
4,619	27,5	3,061	22,5	2,499	9,0	1,832	12,0
4,502	4,4	3,015	17,0	2,415	6,1	1,774	14,2
4,177	15,5	3,000	19,7	2,327	10,0	1,763	10,0
3,983	31,5	2,905	8,8	2,199	17,6	1,706	9,3
3,847	10,0	2,864	100,0	2,136	5,5	1,668	7,7
3,646	5,5	2,786	10,0	2,069	11,0	1,550	11,7
		2,744	14,3	2,036	10,0		
				1,987	17,6		

Интенсивно зеленые, плеохроичные кристаллы, $n_g=1,798$, $n_p=1,750$; (—) $2V \approx 0^\circ$. Разлагается на воздухе при температуре $>950^\circ\text{C}$ на Ca₂SiO₄, CaCrO₄ и CaO. Образует твердые растворы с сульфатным спурритом. Встречается в обжигаемом материале и обмазке футеровки порландцементных и известковых печей.

3CaO·2SiO₂·2CaCO₃— тиллеит ($M=488,58$; состав, %: CaO 57,39; SiO₂ 24,60; CO₂ 18,01; Ca 41,02; Si 11,50; C 4,91; O 42,57). Структурная формула Ca₅[Si₂O₇](CO₃)₂. Природный и синтетический минерал.

(3CaO·SiO₂)₃·CaF₂ ($M=763,04$; состав, %: CaO 66,15; SiO₂ 23,62; CaF₂ 10,23; Ca 52,53; Si 11,04; F 4,98; O 31,45). Кристаллы зеленоватого цвета; $n_{cp}=1,690$; (—) $2V < 15^\circ$. Плавится инконгруентно, образуя Ca₃S и жидкость. Неустойчив ниже температуры 1130°C, диссоциируя в зависимости от температуры на Ca₂S, CaO и CaF₂ или выделяя (2CaO·SiO₂)₂·CaF₂. Получен нагреванием смеси соответствующего состава в запаянной платиновой трубке по режиму: 30 мин при 1300 и затем 7 суток при 1130°C.

CaO·TiO₂— перовскит ($M=135,98$; состав, %: CaO 41,24; TiO₂ 58,76; Ca 29,47; O 35,30; Ti 35,23). Псевдокубическая или ромбическая сингония; простр. гр. *Pbca*; $a=5,79 \text{ Å}$ (псевдокубическая ячейка); $a=7,64 \text{ Å}$ (ромбическая ячейка); $Z=4$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
3,81	3	2,03	1	1,345	6
2,69	10	1,903	8	1,203	5
2,57	1	1,846	2	1,136	2
2,42	1	1,704	3	1,100	4
2,29	3	1,665	2	1,017	7
2,20	3	1,552	8	0,897	6
2,11	1				

Черный, бурый, желтый, в шлифе — серый, зеленоватый; плеохроизм слабый; спайность несовершенная по (001); изотропный или слабо двупреломляет; $n_{cp}=2,38$. $T_{пл}=1970^{\circ}\text{C}$. Плотность $4,01 \text{ г/см}^3$; твердость 5,5. Перовскит под воздействием воды как при нормальных, так и в гидротермальных условиях (185°C) покрывается тонкой гелеобразной пленкой, препятствующей дальнейшему процессу гидратации. Вяжущими свойствами не обладает. Кристаллы перовскита были получены при нагревании смеси соответствующих оксидов с флюсом, а также трехкратным спеканием оксидов при температуре 950°C . Входит в состав доменных титанистых шлаков.

CaO·TiO₂·SiO₂ — титанит (сфен) ($M=196,06$; состав, %: CaO 28,60; TiO₂ 40,75; SiO₂ 30,65; Ca 20,44; Ti 24,43; Si 14,33; O 40,80). Моноклинная сингония; простр. гр. $C2/c$; $a=6,55$, $b=8,70$, $c=7,43 \text{ \AA}$. Дифракционная характеристика:

$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
4,87	2	2,05	6	1,410	9
(3,57)	5	1,932	2	1,343	5
3,20	10	1,801	2	1,302	5
2,98	9	1,734	5	1,274	5
2,85	5	1,693	6	1,225	2
2,59	10	1,630	7	1,131	5
2,26	7	1,553	6	1,106	5
2,09	2	1,488	7	1,074	2

Кристаллы клиновидной формы; цвет в зависимости от примесей коричневый, серый, желтый, зеленый, розово-красный, черный, показатели светопреломления меняются в зависимости от содержания титана: $n_g=2,093-1,943$, $n_m=1,970-1,870$, $n_p=1,901-1,843$; (+) $2V=23-35^{\circ}$; спайность ясная по (110). ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 420—500 (деформационные колебания Si—O—Si); 750 (полоса поглощения, характерная для кольцевых кремнекислородных мотивов); 820—1080 (валентные колебания Ti—O). Плотность $3,4-3,6 \text{ г/см}^3$; твердость 5—5,6. Под воздействием воды и водных растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на кристаллах титанита формируется тонкая гелеобразная пленка, препятствующая их растворению. Вяжущими свойствами не обладает.

CaS — ольдгамит (сульфид кальция) ($M=72,14$; состав, %: Ca 55,56; S 44,44). Кубическая сингония; $a=5,686 \text{ \AA}$; простр. гр. $Fm\bar{3}m$; $Z=4$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
2,84	10	1,158	8	0,788	4
2,00	10	1,004	3	0,759	5
1,63	8	0,946	5	0,689	3
1,419	5	0,897	4	0,670	2
1,268	9	0,856	4		

Изотропный, $n=2,120$ (С); 2,137 (Na); бесцветный, каштановый, коричневый. Слабо растворяется в воде, растворяется в кислотах. $\Delta H^0 = -482,39$ кДж/моль, $\Delta G^0 = -477,40$ кДж/моль, $S^0 = 59,87$ Дж/(моль·град). Плотность 2,71 г/см³.

FeO — вюстит ($M=71,846$; состав, %: Fe 77,73; O 22,27). Обычно содержит в решетке избыток кислорода, поэтому состав вюstitа соответствует формуле $FeO_{1,09}$ — $FeO_{1,05}$ или $Fe_{0,91}O$ — $Fe_{0,95}O$. Кубическая сингония; $a=4,29$ Å; простр. гр. $Fm\bar{3}m$; $Z=4$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
2,47	7	1,293	4	0,984	1
2,14	10	1,238	2	0,959	2
1,51	8	1,072	1	0,876	1

Изотропный; $n=2,32$; цвет черный, почти непрозрачный ПТА (+) 294°C (окисление до гематита α - Fe_2O_3); природа имеющихся на кривых ДТА двух небольших эндотермических эффектов при 215 и 263°C не установлена. $T_{пл} = 1370^\circ\text{C}$, $\Delta H^0 = -264,51$ кДж/моль, $\Delta G^0 = -245,97$ кДж/моль, $S^0 = 59,45$ Дж/(моль·град). Плотность 5,5 г/см³. Не растворяется в воде, спиртах, щелочах, разлагается в эфирных и спиртовых растворах галогенов, растворяется в кислотах.

$K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ — калиево-кальциевый силикат ($M=210,367$; состав, %: K_2O 44,78; CaO 26,66; SiO_2 28,56; K 37,18; Ca 19,05; Si 13,35; O 30,42). Гексагональная сингония.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,62	40	1,416	40
2,831	100	1,354	20
2,415	40	1,266	40
2,312	30	1,099	30
2,002	60	1,070	60
1,837	20	1,043	30
1,791	10	1,001	10
1,635	60	0,9437	40
1,541	30	0,9247	40

Кристаллизуется в виде гексагональных бипирамид, одноосный, положительный, $n_e=1,605$, $n_o=1,600$, бесцветный. $T_{пл} = 1630^\circ\text{C}$.

$K_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$ ($M=848,72$; состав, %: K_2O 11,10; CaO 52,86; Al_2O_3 36,04; K 9,22; Ca 37,87; Al 19,07; O 33,93). Тракуется как твердый раствор K_2O в $3CaO \cdot Al_2O_3$. Рентгенограмма несущественно отличается от рентгенограммы $3CaO \cdot Al_2O_3$.

$K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$ ($M=2105,04$; состав, %: K_2O 4,48; CaO 61,27; SiO_2 34,25; K 3,72; Ca 43,79; Si 16,01; O 36,48). По одним данным представляет собой α' -форму C_2S , стабилизированную K_2O , по другим — индивидуальное соединение. Предположительно, гексагональная сингония. Неправильные, иногда округлые зерна, характерно сложное двойникование; одноосный, положительный; $n_e=1,703$, $n_o=1,695$; при содержании небольшого количества железа в твердом растворе показатели светопреломления могут повыситься до $n_e=1,722$, $n_o=1,713$. Способен к гидратации. Может встречаться как самостоятельная фаза в портландцементном клинкере.

K_2SO_4 — арканит ($M=174,27$; состав, %: K_2O 54,06; SO_3 49,54; K 44,88; S 18,40; O 36,72). Ромбическая сингония. Параметры элементарной ячейки: $a=5,74$, $b=10,03$, $c=7,44$ Å.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
5,0	2	1,94	4	1,285	2
4,19	24	1,88	10	1,245	4
3,73	8	1,85	4	1,212	1
3,38	5	1,76	3	1,175	5
3,00	80	1,68	10	1,141	4
2,88	100	1,62	4	1,115	1
2,66	2	1,57	6	1,094	2
2,50	12	1,440	10	1,048	2
2,41	20	1,419	3	1,019	2
2,21	24	1,392	3	0,983	2
2,08	40	1,350	6	0,965	2
2,00	5	1,302	5		

Почти изометричные кристаллы или таблички, часто двойникование, спайность хорошая по (0,10) и (001); бесцветный; положительный; $n_g=1,4973$, $n_m=1,4957$, $n_p=1,4935$; $2V=67^\circ$. Около $650^\circ C$ превращается в одноосную отрицательную форму. $T_{пл}=1069^\circ C$; плотность $2,66$ г/см³. Растворимость в воде: при $20^\circ C$ —0,11, при $100^\circ C$ —0,24 кг на 1 кг растворителя. Обнаружен в заводских портландцементных клинкерах.

MgO — периклаз ($M=40,30$; состав, %: Mg 60,304; O 39,696). Кубическая сингония; $a=4,213$ Å; постр. гр. $Fm\bar{3}m$; $Z=4$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
2,431	9	0,9648	5	0,7103	3
2,108	10	0,9393	8	0,7005	4
1,485	10	0,8578	7	0,6637	4
1,268	6	0,8092	3	0,6411	1
1,213	8	0,7431	4	0,6330	3
1,051	6				

Кристаллы кубического или октаэдрического облика с совершенной кубической и несовершенной октаэдрической спайностью, изотропный, $n=1,7335$ (С), 1,7366 (D), 1,7475 (F), бесцветный. $T_{пл} = 2800^{\circ}\text{C}$; $\Delta H^{\circ} = -601,64$ кДж/моль, $\Delta G^{\circ} = -569,33$ кДж/моль, $S^{\circ} = 26,96$ Дж/(моль·град). Плотность 3,56 г/см³, твердость 5,5. Получается при сплавлении бората магния и извести; при разложении MgCl_2 при температуре красного каления в присутствии HCl , CaO или H_2O ; из расплавленного MgO ; при обжиге MgCO_3 или $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Растворяется в кислотах.

MgS — сульфид магния ($M=56,37$; состав, %: Mg 43,12; S 56,88). Кубическая сингония; $a=5,191$ Å. Изотропный, $n=2,254$ (С), 2,271 (Na); бесцветный, белый, светло-красно-коричневый. $T_{пл} > 2000^{\circ}\text{C}$. Плотность 2,84 г/см³. Разлагается в воде, растворяется в кислотах, PCl_3 , галогенах при нагревании.

MnMn₂O₄ — гаусманит ($M=228,82$; состав, %: Mn 72,24; O 27,76). Тетрагональная сингония; простр. гр. $I4_1/amd$; $a=5,76$ Å, $c=9,44$ Å; $Z=4$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
3,07	8	1,56	8	1,115	4
2,85	4	1,53	9	1,076	4
2,73	10	1,427	6	1,055	2
2,45	10	1,375	2	1,02	4
2,33	6	1,33	2	0,987	2
2,125	2	1,30	2	0,978	2
2,025	7	1,265	4	0,965	2
1,815	—	1,235	2	0,936	2
1,77	6	1,224	2	0,907	4
1,725	2	1,185	4	0,861	2
1,685	6	1,14	—	0,845	4
1,625	6				

Псевдооктаэдрические кристаллы с совершенной спайностью по базису; одноосный, отрицательный; $n_0=2,45$, $n_e=2,15$; коричнево-черный цвет, непрозрачный. ДТА: (—) 950—1050^oC (переход $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ в $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$); (—) 1080—1200^oC (обратимое полиморфное превращение $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ в $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$). $\Delta H^{\circ} = -1387,09$ кДж/моль, $\Delta G^{\circ} = -1280,53$ кДж/моль, $S^{\circ} = 154,07$ Дж/моль·град. Плотность 4,84 г/см³; твердость 5,5. Получают путем нагревания MnO на воздухе.

MnO — манганозит ($M=70,94$; состав, %: Mn 77,45; O 23,55). Кубическая сингония; простр. гр. $Fm\bar{3}m$; $a=4,44$ Å; $Z=4$.

Дифракционная характеристика синтетического MnO:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
2,561	8	1,1089	7
2,218	10	1,0175	8
1,568	10	0,9918	10
1,337	8	0,9054	10

Кристаллы октаэдрические, с хорошей спайностью по кубу; изотропный; $n=2,16$; в свежем изломе цвет изумрудно-зеленый, со временем чернеет. $T_{пл}=1650^{\circ}\text{C}$; плотность $5,36 \text{ г/см}^3$; твердость $5,5$. Не растворяется в воде, разлагается в эфирных и спиртовых растворах галогенов, растворяется в кислотах, растворе NH_4Cl . При прокаливании на воздухе переходит в Mn_3O_4 . Получается при нагревании карбоната или гидроксида марганца без доступа воздуха, а также в результате восстановления при температуре красного каления более высших оксидов или солей марганца. Образуется в виде октаэдрических или кубооктаэдрических кристаллов при сплавлении бората марганца с известью, при нагревании до красного каления MnCl_2 в водяных парах в бескислородной атмосфере.

$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ — родонит ($M=131,03$; состав, %: MnO 54,14; SiO_2 45,86; Mn 41,93; Si 21,44; O 36,63). Триклинная сингония; $a=7,79$, $b=12,48$, $c=6,75 \text{ \AA}$; $Z=2$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
3,541	2	2,222	2	1,476	3
3,342	4	2,170	2	1,427	6
3,082	6	2,114	2	1,386	1
2,968	9	2,055	2	1,335	1
2,938	10	1,887	4	1,297	2
2,755	8	1,661	2	1,270	3
2,595	8	1,722	2	1,098	2
2,518	2	1,685	3	1,081	5
2,466	1	1,610	4	1,063	5
2,373	3	1,554	6	1,049	2

Кристаллы таблитчатые по (001); спайность совершенная по (100) и (010) и хорошая по (001); $n_g=1,739$, $n_m=1,731$, $n_p=1,729$; (+) $2V=60^{\circ}$; цвет розовый, красный, желтый, серый, иногда коричневым и черный. ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 420—500 (деформационные колебания связи Si—O—Si); 570—580 (валентные колебания связи Mn—O); 715 (полоса поглощения, характерная для кольцевого радикала Si_3O_9); 890—1080 (валентные колебания связи Si—O). Гидратированный родонит имеет полосу поглощения при 3350—3600 см^{-1} (валентные колебания групп OH^-). Продукты гидратации синтетического родонита при нормальной температуре — гидроксиды марганца, один из которых (состава вернадита $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) содержит четырехвалентный марганец, а второй (состава псиломелана $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) — смесь двух- и трехвалентного. По мере увеличения времени гидратации возрастает количество гидроксида, содержащего четырехвалентный марганец. Добавка $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в противоположность CaSO_4 , ускоряет гидратацию родонита. Входит в состав ферромарганцовых, а также некоторых видов доменных шлаков. Встречается в природе. Природный родонит при выветривании переходит в пиролюзит (MnO_2)

или же сначала в родохрозит (MnCO_3), а затем в пиролюзит или окисляется с образованием гидроксида марганца — вернадита ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — **натриево-кальциевый силикат** ($M=178,14$; состав, %: Na_2O 34,79; CaO 31,48; SiO_2 33,73; Na 25,81; Ca 22,50; Si 15,77; O 35,92). Кубическая сингония; $a=7,51$ Å. Дифракционная характеристика (d , Å): 2,68; 4,38; 1,88. $n=1,600$. Плотность 2,79 г/см³. Получается при кристаллизации расплава стехиометрического состава.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ — **натриево-кальциевый алюминат** ($M=816,494$; состав, %: Na_2O 7,59; CaO 54,95; Al_2O_3 37,46; Na 5,63; Ca 39,27; Al 19,83; O 35,27). Трактруется как самостоятельное соединение или как твердый раствор Na_2O в $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Ромбический (псевдокубический). Рентгенограмма весьма похожа на рентгенограмму C_3A . Наиболее сильные дифракционные максимумы с d , Å: 2,57; 4,19; 3,90. Кристаллизуется в виде шести- или восьмиугольных многогранников, обычно с двойникованием; бесцветный двуосный, отрицательный; $n_g=1,710$, $n_m=1,708$ (приблизительно), $n_p=1,702$; $2V$ — средний. Плавится инконгруентно при 1508°C, разлагаясь на CaO и жидкость.

Na_2SiF_6 — **малладрит (кремнефтористый натрий)** ($M=188,06$; состав, %: Na 24,45; Si 14,93; F 60,62). Гексагональная или ромбическая сингония. Дифракционная характеристика (d , Å): 4,44 (6); 3,34 (7); 3,07 (3); 2,29 (10); 1,80 (8); 1,591 (3). ДТА: (—) 542—546°C (диссоциация). Кристаллизуется в виде бесцветных базальных пластинок с небольшими пирамидами; одноосный, отрицательный; $n_o=1,3125$, $n_e=1,3089$; $2V$ — малый. Растворимость в воде при 17°C 0,0065, при 100°C 0,0246 кг на 1 кг растворителя. Плотность 2,75; 2,67 г/см³; твердость 2,2.

Идентификационные характеристики соединений, содержащих воду

Соединения, содержащие кристаллизационную и конституционную воду, входят в состав многих сырьевых материалов, используемых для производства вяжущих веществ, и являются основными продуктами химических реакций между минералами вяжущих веществ и водой (реакций гидратации).

Гидратация вяжущих веществ протекает в присутствии небольшого количества воды, т. е. в стесненных условиях, вследствие чего образуется большое число мелких кристаллов, часто переменного состава. Так, например, кристаллизующиеся из пересыщенных водных растворов гидросиликаты кальция могут содержать переменное количество оксида кальция и конституционной воды. Такие кристаллы выделяются одновременно из-за локального изменения степени пересыщения маточного раствора. Вследствие недостатка питательного вещества для образующихся в пересыщенном водном растворе кристаллов гидросиликатов кальция (как и других соединений) развиваются лишь благоприятно расположенные зародыши кристаллов, что предопределяет большой разброс величин размеров кристаллов — от 1 до 10^3 нм и более. Такие особенности гидратированных соединений, как небольшие размеры кристаллов, переменный состав, полифазность осадков, затрудняют проведение идентификационного анализа и являются причиной получения разными исследователями отличающихся в той или иной степени экспериментальных данных.

Кристаллогидраты весьма чувствительны к условиям хранения до проведения идентификационного анализа: температуре, относительной влажности воздуха, характеру газовой атмосферы и др. При изменении этих параметров изменяется содержание воды в соединениях.

Наиболее полные идентификационные характеристики при исследовании кристаллогидратов получают при применении дифференциально-термического анализа, а в случае достаточно крупных кристаллов — также рентгеновского анализа. Формы связи воды в кристаллах гидратов идентифицируются методом инфракрасной спектроскопии, а форма и размеры кристаллов — методами электронной и оптической микроскопии.

$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — моногидрат монобариевого алюмината ($M = 273,32$; состав, %: BaO 56,10; Al_2O_3 37,31; H_2O 6,59; Ba 50,25; Al 19,74; H 0,74; O 29,27). Другие варианты формул: $8\text{BaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{X} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $9\text{BaO} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Кубическая сингония; $a = 6,81 \text{ \AA}$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,85	с.	1,97	сл.
3,94	сл.	1,90	о.сл.
3,42	о.с.	1,71	сл.
3,06	сл.	1,66	о.сл.
2,79	о.с.	1,57	ср.
2,42	ср.	1,45	сл.
2,28	с.	1,36	ср.
2,16	ср.	1,31	сл.

Додекаэдрические кристаллы, $n = 1,644$; ДТА: (—) 250°C (дегидратация). Может быть получен гидротермальной обработкой безводного $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 275°C в течение 7 дней; длительной гидротермальной обработкой при температуре 260—350°C гиббсита, находящегося в контакте с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$; гидротермальной обработкой $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, находящегося в контакте с раствором алюмината бария при температуре 222—295°C; гидротермальной обработкой $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 280°C. При контакте с раствором постепенно переходит в $7\text{BaO} \times 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ с выделением гидратированного глинозема. При температуре до 30°C в контакте с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ является неустойчивой фазой.

$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — двугидрат монобариевого алюмината ($M = 291,33$; состав, %: BaO 52,63; Al_2O_3 35,00; H_2O 12,37; Ba 47,14; Al 18,52; H 1,38; O 32,95).

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
5,81	сл.	2,56	о.сл.
4,56	о.сл.	2,33	о.сл.
3,86	сл.	2,26	о.сл.
3,50	ср.	2,09	о.сл.
3,37	о.сл.	1,98	сл.
3,20	с.	1,91	о.сл.
2,81	сл.	1,75	о.сл.

Кристаллизуется в виде плоских хорошо оформленных пластинок, образующих сферолитические агрегаты; двуосный, положительный, $n_g = 1,613$; $n_p = 1,610$. Медленно растворяется в воде, выделяя гидрат глинозема; неустойчивая фаза в контакте с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при обычных температурах (до 30°C). Получается гидротермальной обработкой семиводного гидроалюмината кальция $(\text{VAH})_7$ при температурах 124—215°C в течение 2—4 дней; гидротермальной обработкой смеси гиббсита и $\text{Ba}(\text{OH})_2$, находящейся в контакте с водой, при температуре около 215°C в течение 4 дней.

$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — четырехводный гидрат монобариевого алюмината ($M=327,36$; состав, %: BaO 46,84; Al_2O_3 31,25; H_2O 22,01; Ba 41,95; Al 16,49; H 2,46; O 39,10).

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
5,46	сл.	2,28	о.сл.
4,91	о.с.	2,15	с.
4,47	о.сл.	2,10	о.сл.
3,61	о.сл.	1,99	сл.
3,22	о.с.	1,92	сл.
2,88	сл.	1,82	сл.
2,68	ср.	1,69	о.сл.
2,47	о.с.	1,64	о.сл.
2,40	о.сл.	1,62	сл.

Призматические и ромбоэдрические крупные кристаллы; характерно двойникование; $n_g=1,650$, $n_m=1,628$, $n_p=1,625$; (+) $2V=40^\circ$ (вычисленный). Образуется при хранении $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в контакте с раствором алюмината бария в течение нескольких месяцев при температуре 30°C . При повышении температуры до 50°C переход VAN_7 в VAN_4 может быть сокращен до нескольких дней. Наиболее стабильный гидроалюминат бария в системе $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Медленно растворяется в воде, вначале конгруэнтно, затем подвергаясь гидролизу с выделением гидрата глинозема. Возможный продукт гидратации бариевых алюминатных цементов.

$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — семиводный гидрат монобариевого алюмината ($M=381,41$; состав, %: BaO 40,20; Al_2O_3 26,73; H_2O 33,06; Ba 36,01; Al 14,15; H 3,70; O 46,14).

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
7,6	о.с.	2,50	с.
4,28	ср.	2,41	сл.
3,74	с.	2,28	о.сл.
3,61	сл.	2,22	о.сл.
3,44	о.сл.	2,05	ср.
3,28	ср.	1,89	о.сл.
2,81	о.сл.	1,71	сл.
2,71	сл.	1,44	о.сл.

Кристаллизуется в виде очень тонких чешуек или пластинок, приблизительно прямоугольных по форме; удлинение положительное; $n_g=1,556$; $n_p=1,538$; N_g параллельна удлинению. ДТА: (—) $80-140^\circ\text{C}$ (дегидратация). Большая часть воды выделяется ниже температуры 120°C ; одна молекула воды связана очень слабо и удаляется из гидрата при его хранении в сухом воздухе; гидрат полностью разрушается при 120°C . Метастабилен по отношению к гидрату VAN_4 особенно при повышенных температурах. Медленно

осаждается из пересыщенных растворов алюминатов бария с концентрацией Al_2O_3 0,07—0,08 моль/л и выше. Растворяется в воде, подвергаясь гидролизу с выделением гидрата глинозема.

$1,1\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — шестиводный гидрат монобариевого алюмината ($M=378,72$; состав, %: BaO 44,54; Al_2O_3 26,92; H_2O 28,54; Ba 39,89; Al 14,25; H 3,19; O 42,67). Другой вариант формулы — $7\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$. Соотношение $\text{BaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ может меняться в небольших пределах от 1,11 до 1,14, а соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ — от 5,9 до 6,2. Предположительно ромбическая сингония.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
10,7	с.	2,72	сл.
8,5	о. сл.	2,61	ср.
6,0	о. сл.	2,48	ср.
5,39	с.	2,25	с.
4,97	о. сл.	2,16	сл.
3,99	ср.	1,87	сл.
3,61	о. с.	1,81	ср.
3,39	ср.	1,70	ср.
3,11	ср.	1,55	о. сл.
2,82	ср.	1,40	сл.

Иглообразные кристаллы: $n_g=1,540$, $n_p=1,535$; (+) $2V=39^\circ 40'$; N_g параллельна удлинению. Большая часть воды удаляется ниже 160°C . ДТА: (—) $80\text{—}140^\circ\text{C}$ (дегидратация). Метастабилен по отношению к гидрату ВАН_4 . Осаждается первоначально из высокопересыщенных растворов алюминатов бария (ВА , $\text{В}_3\text{А}$ или их смеси) при концентрации Al_2O_3 0,10—0,12 моль/л и выше. Довольно быстро растворяется в воде, подвергаясь гидролизу с выделением $\text{Al}(\text{OH})_3$. Продукт гидратации бариевых глиноземистых цементов.

$2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — пятиводный гидрат двухбариевого алюмината ($M=498,72$; состав, %: BaO 61,49; Al_2O_3 20,44; H_2O 18,06; Ba 55,08; Al 10,82; H 2,02; O 32,08). Предположительно моноклинная сингония.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
6,31	о. с.	2,24	сл.
3,98	ср.	2,09	о. с.
3,76	ср.	2,03	сл.
3,25	ср.	1,81	о. сл.
3,03	о. с.	1,76	ср.
2,89	сл.	1,66	с.
2,71	ср.	1,61	о. сл.
2,60	с.	1,49	о. сл.
2,51	ср.	1,43	ср.
2,37	о. с.		

Крупнозернистые кристаллы с приблизительно изометричной формой; $n_g=1,676$, $n_m=1,655$, $n_p=1,642$; (+) $2V=75^\circ$ (вычисленный). ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 408 с.; 522 о. с.; 745 ср.; 800 ср.; 915 сл.; 972 сл.; 1028 ср.; 3470 с.; 3538с.; 3672 ср. Большая часть воды удаляется ниже 250°C . Плотность $3,42 \text{ г/см}^3$. Осаждается при температуре кипения из растворов алюмината бария в широком интервале концентраций Al_2O_3 от 0,03 моль/л и выше или из смеси гибbsite и раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при концентрации BaO порядка 0,32 моль/л. Растворяется в воде сначала конгруентно, а затем гидролизуеться с выделением гидрата глинозема. Предположительно устойчивая (при 30°C) фаза в системе $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ в узком интервале концентрации в растворе от 0,34 BaO и 0,027 Al_2O_3 до 0,36 BaO и 0,026 моль/л Al_2O_3 , при более низких концентрациях BaO метастабилен по отношению к гидрату BaH_4 .

$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($M=315,47$; состав, %: BaO 54,32; H_2O 45,68; Ba 43,53; H 5,75; O 50,72). Моноклинная сингония. Соотношение кристаллографических осей $a:b:c=0,999:1:1,278$; $\beta=98^\circ56'$. Наиболее интенсивные дифракционные максимумы с d , Å: 6,00; 4,62; 2,78. Образует бесцветные сложные, часто уплощенные параллельно (001) или вытянутые параллельно оси a кристаллы; спайность совершенная по базису; $n_g=1,502$; $n_m=1,5017$, $n_p=1,471$; (—) $2V=8^\circ33'$ Плавится в своей кристаллизационной воде при 78°C . Плотность 2,18; $1,66 \text{ г/см}^3$. Образуется при гидратации силикатов бария в процессе твердения бариевых силикатных цементов.

$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (I) ($M=240,45$; состав, %: BaO 63,77; SiO_2 24,99; H_2O 11,24; Ba 57,12; Si 11,68; H 1,26; O 29,94). Другой вариант состава $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1-1,3) \text{H}_2\text{O}$ (I).

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
4,427	о. о. сл.	1,992	ср.	1,427	с.
4,102	о. о. сл.	1,826	ср.	1,376	сл.
3,975	ср.	1,757	о. сл.	1,339	сл.
3,759	о. сл.	1,690	о. сл.	1,240	сл.
3,281	с.	1,651	сл.	1,179	ср.
2,913	с.	1,624	о. сл.	1,167	о. о. сл.
2,739	о. сл.	1,586	о. о. сл.	1,108	о. о. сл.
2,629	о. о. сл.	1,549	о. сл.	1,092	о. сл.
2,367	сл.	1,503	о. сл.	1,051	о. сл.
2,175	с.	1,465	о. сл.	0,919	с.
				0,840	ср.

ДТА: (—) 310; (—) 360; (—) 420°C (дегидратация). Получается осаждением из смеси растворов BaCl_2 и гидросиликата натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ при 100°C .

$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) ($M=231,44$; состав, %: BaO 66,25; SiO_2 25,96; H_2O 7,79; Ba 59,34; Si 12,14; H 0,87; O 27,65). Другой вариант состава $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1 \div 1,3) \text{H}_2\text{O}$ (II). Предположительно представляет собой бариевый дигидромоносиликат с формулой BaH_2SiO_4 .

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,102	сл	2,314	о. о. сл.	1,6060	о. сл.
3,728	с.	2,258	о. сл.	1,571	о. о. сл.
3,637	о. сл.	2,180	о. о. сл.	1,537	о. о. сл.
3,496	о. о. сл.	2,061	о. сл.	1,324	о. о. сл.
3,317	ср.	2,026	о. сл.	1,289	сл.
3,144	ср.	1,959	с.	1,263	ср.
2,932	о. сл.	1,826	с.	1,240	с.
2,867	о. о. сл.	1,782	о. сл.	1,121	ср.
2,614	с.	1,751	о. сл.	1,099	ср.
2,474	о. о. сл.	1,699	о. о. сл.	1,081	о. о. сл.
2,429	о. сл.	1,665	о. о. сл.	1,062	о. сл.
2,373	о. о. сл.	1,635	о. о. сл.		

ДТА: (—) 310; (—) 360°C (дегидратация). Плотность 3,726—3,752 г/см³. Получается осаждением из смеси растворов Ва(ОН)₂ и гидросиликата натрия состава Na₂H₂SiO₄.

BaO · SiO₂ · 6H₂O ($M=321,51$; состава, %: ВаО 47,69; SiO₂ 18,69; H₂O 33,62; Ва 42,72; Si 8,73; Н 3,76; О 44,79). Ромбическая сингония. Параметры решетки: $a=8,43$, $b=12,96$, $c=15,01 \text{ Å}$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
7,294	о. о. сл.	2,423	сл.	1,708	о. сл.
5,842	о. о. сл.	2,337	сл.	1,616	о. сл.
4,808	с.	2,226	о. сл.	1,537	о. сл.
4,140	о. сл.	2,200	о. сл.	1,497	о. о. сл.
3,775	с.	2,140	о. о. сл.	1,471	о. о. сл.
3,392	ср.	2,093	о. сл.	1,396	о. сл.
3,177	о. сл.	2,021	о. сл.	1,285	о. сл.
2,850	о. о. сл.	1,984	с.	1,228	сл.
2,780	о. о. сл.	1,894	о. сл.	1,179	о. сл.
2,675	о. с.	1,836	о. сл.	1,147	о. о. сл.
2,571	о. сл.	1,782	о. о. сл.	0,935	о. сл.

Призматические бесцветные кристаллы; встречаются и другие формы; (—) $2V=39^\circ 40'$; $n_g=1,549$, $n_m=1,548$, $n_p=1,542$. При нагревании до 100°C отдает 5 молекул H₂O, при 175°C — последнюю молекулу H₂O. Плотность 2,59—2,60 г/см³. Может быть получен осаждением из смеси растворов Ва(ОН)₂ и гидросиликата натрия.

BaO · 2SiO₂ · 0,5H₂O ($M=282,52$; состав, %: ВаО 54,28; SiO₂ 42,53; H₂O 3,19; Ва 48,61; Si 19,88; Н 0,36; О 31,15). Другой вариант формулы 0,5BaO · SiO₂ · 0,25H₂O.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,258	о. о. сл.	2,185	о. о. сл.
3,889	с.	2,030	сл.
3,134	ср.	1,854	о. о. сл.
2,780	ср.	1,766	о. о. сл.
2,637	о. сл.	1,606	о. о. сл.
2,542	о. о. сл.	1,526	о. о. сл.
2,343	о. сл.	1,431	о. о. сл.
2,253	ср.		

При нагревании до 850°C переходит в $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — десятиводный однокальциевый гидроалюминат ($M=338,19$; состав, %: CaO 16,58; Al_2O_3 30,15; H_2O 53,27; Ca 11,85; Al 15,96; H 5,96; O 66, 23). Возможная структурная формула $\text{CaAl}_2(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
14,3	о. с.	2,55	с.	1,71	сл.
7,16	о. с.	2,47	ср.	1,64	ср.
5,39	ср. сл.	2,36	ср. с.	1,60	ср. с.
4,75	ср. сл.	2,26	ср. с.	1,52	о. сл.
4,52	сл.	2,18	ср. с.	1,47	сл.
4,16	сл.	2,11	ср. сл.	1,40	о. сл.
3,93	о. о. сл.	2,06	ср. сл.	1,38	ср. сл.
3,72	ср.	1,94	ср.	1,27	о. о. сл.
3,56	с.	1,87	о. о. сл.	1,24	о. сл.
3,26	ср. с.	1,83	сл.	1,18	о. сл.
3,10	ср.	1,79	ср. сл.	1,07	о. сл.
2,88	ср. с.	1,75	о. о. сл.		
2,69	ср.				

Бесцветные гексагональные пластинки, скрученные или свернутые листочки, гексагональные призмы; положительный, удлинение отрицательное; $n_{\text{ср}}=1,48$; 1,471. ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 410 с.; 575 о. с.; 1066 сл.; 1140; 1620 ср.; 350 с. ДТА: (—) 155; (—) 285°C (ступенчатая дегидратация); (+) 545; (+) 930°C (перекристаллизация обезвоженного продукта с образованием СА). Плотность 1,95 г/см³. Растворяется в HCl . Стабилен в присутствии маточного раствора до температуры 22°C, выше которой разлагается с образованием C_2AH_8 . Получается при пониженных температурах (около 1°C) из метастабильного раствора алюмината кальция с молярным отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,1-1,2$ или гидратацией СА в тех же температурных условиях. Входит в состав затвердевших алюминатных цементов, твердевших при температурах до 20°C. Способен давать цементный камень высокой прочности.

$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — гексагональный восьмиводный гидроалюминат кальция ($M=358,28$; состав, %: CaO 31,30; Al_2O_3 28,46; H_2O 40,24; Ca 22,37; Al 15,06; O 58,06; H 4,51). Возможная структурная формула $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Метастабильная при обычных условиях гидратная фаза в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Гексагональная сингония. По некоторым данным имеет несколько мало отличающихся по структуре разновидностей: α_1 -, α_2 - и β - C_2AH_8 , из которых только α_1 - и β -разновидности существуют в контакте с водными растворами, причем β -разновидность не стабильна по отношению к α_1 - C_2AH_8 . Параметры решетки для α_1 - и α_2 - C_2AH_8 : $a=5,7$, $c=10,7$ Å; для β - C_2AH_8 : $a=5,7$, $c=10,4$ Å; $Z=1$.

Дифракционная характеристика α_1 - C_2AH_8 :

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
10,7	о. с.	2,46	о. сл.	1,87	о. сл./ш.
5,36	ср. с.	2,44	сл.	1,85	о. о. сл.
5,01	о. сл.	2,42	о. сл.	1,84	сл.
4,67	о. о. сл.	2,40	ср. сл.	1,83	о. сл.
4,54	о. сл.	2,39	о. о. сл.	1,82	о. сл.
4,40	о. сл.	2,37	о. сл.	1,80	о. о. сл./ш.
4,26	о. сл.	2,33	о. сл.	1,79	о. сл.
4,10	о. сл.	2,30	о. сл.	1,77	о. о. сл./ш.
3,96	о. сл.	2,27	о. о. сл.	1,75	о. о. с.
3,81	о. сл.	2,25	сл.	1,73	о. с.
3,67	о. сл.	2,22	о. сл.	1,72	о. о. с.
3,58	ср. сл.	2,20	о. о. сл.	1,70	о. о. с.
3,53	о. сл.	2,16	о. сл.	1,67	ср. с.
3,40	о. о. сл.	2,13	о. о. сл.	1,65	ср. сл.
3,27	о. сл.	2,11	ср. сл.	1,63	о. о. сл.
2,90	о. сл.	2,09	о. о. сл.	1,61	о. о. сл.
2,87	о. с.	2,05	о. сл.	1,60	ср. сл.
2,79	сл.	2,03	о. сл.	1,57	о. о. сл.
2,68	ср.	2,02	о. сл.	1,55	о. о. сл.
2,62	о. о. сл.	1,98	о. сл.	1,53	о. о. сл.
2,55	с.	1,97	о. сл.	1,51	о. сл.
2,53	о. о. сл.	1,94	о. сл.	1,50	о. о. сл.
2,50	сл.	1,92	о. о. сл.		
2,49	о. сл.	1,91	о. о. сл.		
2,47	о. сл.	1,89	о. о. сл.		

Дифракционная характеристика β - C_2AH_8 :

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
10,5	о. о. сл.	2,87	ср.	2,49	ср. сл.
5,24	ср. с.	2,73	о. сл.	2,46	ср. сл.
4,34	о. о. сл./ш.	2,68	о. о. сл.	2,43	о. о. сл.
3,63	о. о. сл.	2,62	о. о. сл.	2,16	о. сл.
3,49	сл.	2,61	о. сл.	1,88	о. о. сл.
3,27	о. сл.	2,55	о. о. сл.	1,66	сл./ш.

Кристаллизуется в виде бесцветных тонких гексагональных пластинок, часто сферолитов; спайность по (0001); $n_0=1,522$, $n_e=1,502$, по другим данным $n_0=1,519$, $n_e=1,506$; (—) $2V=7^\circ$. Под электронным микроскопом наблюдается в виде гексагональных пластинок. ДТА: (—) 70—100; (—) 150—200; (—) 250—320°C (ступенчатая дегидратация). Плотность α_1 и α_2 - C_2AN_8 1,95 г/см³; β - C_2AN_8 1,97 г/см³. Растворяется в HCl. Может быть получен осаждением из смеси известкового раствора и раствора алюминатов кальция при отношении CaO/Al₂O₃ в начальной смеси около 2 и равновесной концентрации CaO около 0,008 моль/л. Встречается в цементах, содержащих алюминаты кальция как продукт гидратации последних.

3CaO·Al₂O₃·6H₂O — кубический шестиводный гидроалюминат кальция ($M=378,29$; состав, %: CaO 44,47; Al₂O₃ 26,95; H₂O 28,58; Ca 31,78; Al 14,27; H 3,20; O 50,75). Стабильная гидратная фаза в системе CaO—Al₂O₃—H₂O. Возможная структурная формула Ca₃Al₂(OH)₁₂. Кубическая сингония; объемноцентрированная кристаллическая решетка с параметром 12,56 Å, простр. гр. *Ia3d*, $Z=8$.

Дифракционная характеристика:

<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>
5,14	с.	211	1,99	о. сл.	620
4,45	ср.	220	1,82	о. сл.	444
3,37	ср.	321	1,75	ср. сл.	640
3,15	ср.	400	1,71	сл.	633, 552, 721
2,82	ср. с.	420			
2,57	сл.	422	1,68	ср.	642
2,47	ср. сл.	510, 431	1,60	ср.	651, 732
2,30	о. с.	521	1,57	о. сл.	800
2,23	о. с.	440	1,41	ср. с.	840
2,04	с.	611, 532			

Бесцветные округлые зерна, октаэдры, ромбододекаэдры; изотропный; $n=1,604$. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 405 ср.; 522 с.; 805 ср.; 3668 о. с. На ИК спектре отсутствует поглощение в области длин волн 6,2 мкм для так называемой свободной H₂O, поэтому существует предположение, что весь водород в C₃AN₈ должен находиться в гидроксильных группах. ДТА: (—) 330—340°C (большой эффект, соответствующий удалению ~4,5 молекул воды); (—) 500—520°C (более слабый эффект, соответствующий удалению оставшихся 1,5 молекул воды). После второго эндотермического эффекта в продукте дегидратации содержится C₁₂A₇ и CaO. Плотность 2,52 г/см³; 2,52—2,80 г/см³. Растворим в HCl. Образует кубические твердые растворы с C₃FH₆, а также твердые растворы с минералами андрадитом (C₃FS₃) и гроссуляритом (C₃AS₂), называемые гидрогранатами. Образуется при гидратации алюминатов кальция (C₃A; CA; C₅A₃) при температурах выше 25—30°C. Может быть синтезирован гидротермальным способом при темпера-

туре $\sim 150^\circ\text{C}$ из различных исходных материалов: C_3A , стекло или смесей соответствующих гидроксидов надлежащего состава. Гидратная фаза портландцемента и глиноземистых цементов, твердевших при повышенной по сравнению с нормальной температурой.

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — **четырекальциевый монокарбонатный гидроалюминат** ($M=586,47$, состав, %: CaO 38,25; Al_2O_3 17,39; CO_2 7,50; H_2O 36,86; Ca 27,34; Al 9,20; C 2,05; H 4,12; O 57,99). Структурная формула $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Количество воды может колебаться в пределах 11—12 молекул. Гексагональная сингония; $a=8,71$ (5,7), $c=7,56$ (7,6) Å; $Z=1/2$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
7,6	о. о. с.	2,78	о. сл.	2,01	о. сл. ш.
4,93	о. о. сл./ш.	2,73	о. сл.	1,94	о. сл.
4,41	о. о. сл./ш.	2,53	сл.	1,88	о. сл.
3,97	о. о. сл./ш.	2,49	ср. сл.	1,86	о. сл.
3,80	ср. с.	2,45	о. сл./ш.	1,83	сл.
3,65	о. о. сл.	2,42	о. сл./ш.	1,69	о. о. сл.
3,46	о. о. сл.	2,34	о. сл./ш.	1,66	ср.
3,30	о. о. сл.	2,29	о. сл.	1,64	о. сл.
3,17	о. о. сл.	2,24	о. сл.	1,60	о. сл.
3,04	о. о. сл.	2,17	о. сл.	1,58	о. о. сл./ш.
2,86	ср.	2,11	о. сл.	1,55	о. о. сл.
				1,51	о. сл./ш.

Кристаллизуется в виде бесцветных гексагональных пластинок; одноосный, отрицательный; спайность по (0001); $n_0=1,554$, $n_e=1,538$; также $n_0=1,544$, $n_e=1,532$. Под электронным микроскопом — пластинчатые кристаллы, похожие на кристаллы гексагональных гидроалюминатов кальция. ДТА: (—) 180 и (—) 230°C (ступенчатая дегидратация). При температуре $\sim 150^\circ\text{C}$ теряет 5 молекул воды, при 500°C теряет почти всю воду, а также часть CO_2 ; при 600°C полностью дегидратируется и теряет 23% CO_2 . Растворяется в HCl . Синтетически получается при смешивании метастабильного раствора алюмината кальция с растворами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Na_2CO_3 в пропорциях, обеспечивающих отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CO}_3^{2-}$ около 1. Образуется при гидратации теста C_3A с добавкой CaCO_3 .

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ — **шестикальциевый трехкарбонатный гидроалюминат** ($M=1044,98$; состав, %: CaO 32,20; CO_2 12,63; H_2O 55,17; Ca 23,01; C 3,45; H 6,17; O 67,37). Рентгенограмма сходна с рентгенограммой этрингита; наиболее интенсивные линии с d , Å: 9,41; 3,80; 2,70 и 2,51. Из раствора кристаллизуется в виде сферолитов, состоящих из очень тонких иголок. При высушивании над $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ теряет 3 молекулы воды, и в этом состоянии имеет показатели преломления 1,456 и 1,48. Может быть получен осаждением из смеси растворов сахарата кальция и NH_4HCO_3 .

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — **гидромонохлорид алюмината каль-**

ция ($M=561,33$; состав, %: CaO 29,97; Al_2O_3 18,17; CaCl_2 19,77; H_2O 32,09; Ca 28,56; Al 9,61; Cl 12,63; H 3,59; O 45,61). Отношение $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ может колебаться в значительных пределах от 0,1 до 1. Гексагональная сингония, отношение параметров решетки $c/a=2,067$. Дифракционная характеристика (d , Å): 7,91 (10); 3,94 (9); 3,81 (4); 2,35 (5); 2,15 (4). Гексагональные бесцветные пластинчатые или иглоподобные кристаллы, часто звездчатые агрегаты, одноосный, отрицательный; $n_0=1,550$, $n_e=1,535$ или $n_0=1,552$, $n_e=1,553$. Ниже 36°C может превращаться в моноклинный с псевдогексагональными базальными пластинками, обладающими сложным двойникованием. ДТА: (—) $160\text{—}200$ и (—) $310\text{—}330^\circ\text{C}$ (дегидратация); (+) 680 (разложение); (—) 810°C (плавление). После высушивания над CaCl_2 содержит 8 молекул H_2O , над P_2O_5 — 4 молекулы H_2O . Плотность $1,89$ г/см³. Растворяется в HCl . Разлагается в присутствии раствора CaSO_4 . Образует законченный ряд твердых растворов с $\alpha\text{-C}_4\text{AH}_{13}$. Получается при смешивании раствора алюмината кальция с известковой водой, содержащей хлористый кальций с равновесной концентрацией около 3%.

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaCl}_2\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ — гидротрихлорид алюмината кальция ($M=1143,59$; состав, %: CaO 14,71; Al_2O_3 8,92; CaCl_2 29,11; H_2O 47,26; Ca 21,03; Al 4,72; Cl 18,60; H 5,29; O 50,36). При температуре 20°C нестойк в известковой воде и 1,5—10%-ных растворах CaCl_2 и переходит в гидромоноклорид алюмината кальция. Получен гидратацией C_3A в 28%-ном растворе CaCl_2 при температуре 10°C .

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_2)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($M=582,44$; состав, %: CaO 38,51; Al_2O_3 17,51; N_2O_3 13,05; H_2O 30,93; Ca 27,53; Al 9,26; N 4,81; H 3,46; O 54,94). Гексагональная сингония. Основные дифракционные максимумы с d , Å: 8,60 (4), 7,90 (10), 3,81 (4), 2,88 (2), 2,47 (2), 1,658 (1). Бесцветные тонкие гексагональные пластинки; отрицательный; $n_0=1,536$, $n_e=1,502$, ДТА: (—) 110, (—) 160, (—) 250°C (ступенчатая дегидратация). Растворяется в HCl .

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — гидронитроалюминат кальция ($M=614,44$; состав, %: CaO 36,51; Al_2O_3 16,59; N_2O_5 17,58; H_2O 29,32; Ca 26,09; Al 8,78; N 4,56; H 3,28; O 57,29). Гексагональная сингония. Основные дифракционные максимумы с d , Å: 8,7 (10), 4,35 (9), 3,04 (5), 2,94 (4), 2,39 (3), 1,87 (2). Бесцветные тонкие гексагональные пластинки, часто сферолиты; положительный; $n_e=1,532$, $n_0=1,502$. ДТА: (—) 140, (—) 280, (—) 560 (ступенчатая дегидратация), (—) 560 (разложение), (—) 800°C (плавление). Растворим в HCl .

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSiO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — гидрат алюмокальциевого моносиликата ($M=602,54$, состав, %: CaO 37,23; Al_2O_3 16,92; SiO_2 9,97; H_2O 35,88; Ca 26,61; Al 8,96; Si 4,66; H 4,01; O 55,76). Гексагональная сингония. Рентгенограмма близка к рентгенограмме $\alpha\text{-C}_4\text{AH}_{13}$. Гексагональные пластинки; одноосный, отрицательный; $n_0=1,538$; $n_e=1,523$. Получен реакцией метастабильного раствора алюмината кальция с растворами кальциевых силикатов. Продукт реакции, как правило, содержит другие фазы — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_4AH_{13} , гидрат

геленита. Реакция получения не всегда воспроизводима. Существование до конца не установлено.

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSiO}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ — гидрат алюмокальциевого трисиликата ($M=1177,17$; состав, %: CaO 28,58; Al_2O_3 8,66; SiO_2 15,31; H_2O 47,44; Ca 20,43; Al 4,58; Si 7,16; H 5,31; O 62,52). Рентгенограмма близка к рентгенограмме этрингита. Иголоподобные призмы; $n_0=1,487$, $n_e=1,479$. Получен реакцией метастабильного раствора алюмината кальция с растворами кальциевых силикатов. Существование до конца не установлено.

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — низкосульфатная форма гидросульфоалюмината кальция ($M=622,52$; состав, %: CaO 36,03; Al_2O_3 16,38; SO_3 12,86; H_2O 34,73; Ca 25,75; Al 8,76; S 5,15; H 3,89; O 56,54). Структурная формула: $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Имеет разновидности с различным содержанием воды, возникающие в процессе сушки в различных условиях. Гидрат, образовавшийся в равновесии с раствором, содержит около 16 молекул H_2O , в процессе сушки при относительной влажности 35% превращается в гидрат с 12 молекулами H_2O . Гексагональная сингония. Предположительные параметры решетки: $a=8,85$ (5,75), $c=9,01$ Å или $a=5,7$, $c=8,92$ Å; $Z=2$ или $1/2$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
8,92	о. с.	2,41	ср. с.	1,66	ср. с.
4,88	о. сл.	2,35	о. сл.	1,63	ср.
4,72	о. сл.	2,33	сл.	1,58	о. сл.
4,46	с.	2,25	сл.	1,55	о. сл.
3,99	с.	2,19	сл.	1,54	о. сл.
3,65	о. сл.	2,06	ср.	1,44	сл.
2,87	о. с.	1,99	сл.	1,42	о. сл.
2,73	ср.	1,90	о. сл.	1,39	сл.
2,60	о. сл.	1,87	о. сл.	1,37	о. сл.
2,45	с.	1,82	ср.	1,35	о. сл.

Кристаллизуется в виде бесцветных гексагональных пластинок, внешне похожих на гексагональные гидроалюминаты кальция, часто собранные в сферолитовые группы или звездчатые агрегаты, спайность по (0001). Удлинение положительное; одноосный, отрицательный; $n_0=1,504$, $n_e=1,488$; также $n_0=1,517$, $n_e=1,499$. Под электронным микроскопом — пластинки призматического габитуса и гексагональные таблички. ИКС (рис. 65). ДТА: (—) 100; (—) 150; (—) 190—220; (—) 300—320°C (ступенчатая дегидратация); по другим данным: (—) 100—200; (—) 200—300 (большой эффект); (—) 300—320; (—) 500; (+) 800°C (небольшой эффект). Плотность 1,95 г/см³. Образует твердые растворы с C_4AH_{13} , по некоторым данным, с непрерывной растворимостью. Растворим в HCl . Получают из смеси метастабильного раствора алюмината кальция с насыщенным раствором извести, содержащим гипс в концентрации, обес-

печивающей отношение в исходной смеси $\text{CaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1$. Чтобы избежать отделения алюминатного геля, отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ должно превышать 3. Можно также получить из смеси C_3A и гипса, затворенных избытком воды, с последующей водотермической обработкой при 175°C в течение более 20 ч. Возможно появление в гидратированном портландцементе при недостатке гипса. Обнаружен в образцах в виде теста из цемента с высоким содержанием C_3A . По некоторым данным, низкосульфатная форма гидросульфатоалюмината кальция или его твердый раствор с C_4AH_{13} представляет собой равновесный состав гидросульфатоалюминатной фазы затвердевшего портландцементного теста.

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ — эттрингит (высокосульфатная форма гидросульфатоалюмината кальция) ($M=1255,11$; состав, %: CaO 26,81; Al_2O_3 8,12; SO_3 19,14; H_2O 45,93; Ca 19,16; Al 4,30; S 7,66; H 5,14; O 53,74). Структурная формула — $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot (\text{SO}_4)_3 \times \times 26\text{H}_2\text{O}$. По некоторым данным, в обычных условиях содержит 31 молекулу воды. Гексагональная сингония; простр. гр.: $R\bar{6}_3/mmc$; $a=11,24$; $c=21,45$ Å; $Z=2$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
9,73	о. о. с.	100	2,697	ср. сл.	310	2,033	о. о. сл.	413
8,86	ср. сл.	101	2,680	сл.	008	2,027	о. о. сл.	317
5,61	о. с.	110	2,616	ср.	312	1,979	о. сл.	325
4,98	ср.	112	2,564	с.	216	1,94	сл.	—
4,86	сл.	200	2,524	о. сл.	313	1,89	о. сл.	—
4,69	ср. с.	104	2,487	о. сл.	224	1,84	ср. сл.	—
4,41	о. сл.	314	2,434	о. сл.	400	1,80	о. о. сл.	—
4,02	сл.	203	2,422	о. сл.	118	1,75	ср. сл.	—
3,88	с.	114	2,401	сл.	306	1,70	ср. сл.	—
3,67	сл.	210	2,347	о. сл.	208	1,66	ср.	—
3,60	о. сл.	204	2,230	ср.	320	1,62	о. сл.	—
3,48	ср.	212	2,209	с.	226	1,57	ср. сл.	—
3,27	о. сл.	213	2,185	сл.	322	1,54	о. сл.	—
3,240	ср.	300	2,154	ср.	316	1,50	ср. сл.	—
3,016	сл.	116	2,130	о. сл.	323	1,45	сл.	—
2,806	сл.	220	2,124	о. сл.	410	1,34	сл.	—
2,773	ср. с.	304	2,081	о. сл.	412	1,30	сл.	—
2,714	сл.	222	2,062	о. сл.	324			—

Бесцветные игольчатые кристаллы или удлиненные призмы, часто собранные в сферолиты, совершенная спайность по (1010); одноосный, отрицательный, прямое погасание; $n_o=1,464$; $n_e=1,458$; по

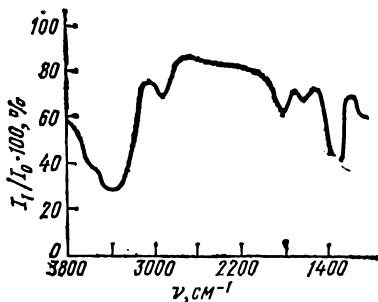


Рис. 65. Инфракрасный спектр поглощения $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \times \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

мере дегидратации показатели преломления возрастают и знак удлинения с отрицательного меняется на положительный. Характерной формой кристаллов под электронным микроскопом являются игольчатые кристаллы, сферолиты, часто довольно толстые длинные стержни или планки, иногда с острыми обрезанными торцами.

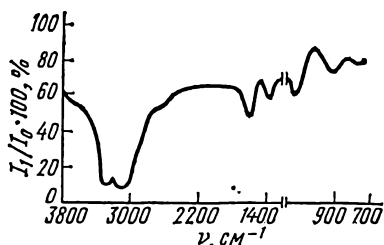


Рис. 66. Инфракрасный спектр поглощения $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x3\text{CaO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

По некоторым данным, формы кристаллов, наблюдаемые под электронным микроскопом, представляют собой дегидратированные псевдоморфозы с первоначального этtringита. ИКС (рис. 66). ДТА: (—) 100—200°C (максимум при 150°C) (дегидратация). При термической дегидратации в структуре этtringита остается: при 60°C—20 молекул; при 110—8 молекул; при 145—6 молекул; при 200°C—2 молекулы H_2O . Плотность 1,73—1,79; 1,48—1,77 г/см³ (для соединения с 31 молекулой воды). Твердость 2—2,5. Растворяется в HCl, разлагается в

присутствии MgSO_4 и растворов щелочных карбонатов. Получается осаждением из смеси растворов алюмината кальция, гипса и извести и также при взаимодействии раствора сульфата алюминия с известковой водой (иногда с добавкой гипса). Может быть получен также при взаимодействии насыщенных растворов C_3A и гипса. Образуется на ранних стадиях гидратации портландцемента, при твердении сульфато-шлаковых и расширяющихся цементов. Встречается в природе в виде минерала этtringита.

$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ — четырехкальциевый тринадцативодный гидроалюминат ($M = 560,47$; состав, %: CaO 40,02; Al_2O_3 18,19; H_2O 41,79; Ca 28,60; Al 9,63; H 4,68; O 57,09). Возможная структурная формула $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Количество воды может колебаться в пределах 12—14 молей на 1 моль Al_2O_3 . Метастабильная в обычных условиях гидратная фаза в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Существует в двух полиморфных разновидностях: α - и β - C_4AH_{13} , имеются также данные о существовании третьей формы C_4AH_{13} . Гексагональная сингония. Параметры решетки для α - C_4AH_{13} : $a = 5,74$, $c = 8,2$ Å; для β - C_4AH_{13} : $a = 5,74$, $c = 7,92$ Å; $Z = 1$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
7,9	о. о. с.	2,47	ср. с.	1,80	о. сл.
4,95	о. о. сл.	2,45	о. сл.	1,77	о. о. сл.
4,75	о. о. сл.	2,38	сл.	1,75	о. о. сл.
4,62	о. о. сл.	2,31	о. сл.	1,74	о. о. сл.
4,54	о. сл.	2,27	о. о. сл.	1,72	о. о. сл.
4,48	сл.	2,24	ср. сл.	1,69	о. о. сл.

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
3,95	ср.	2,21	о. о. сл.	1,66	с.
3,88	сл.	2,17	о. сл.	1,65	с.
3,76	о. о. сл.	2,16	о. о. сл.	1,64	о. сл.
3,62	сл.	2,11	о. сл.	1,61	о. сл.
3,31	о. сл.	2,05	о. сл.	1,60	о. о. сл.
2,88	с.	1,98	о. сл./ш.	1,59	о. сл.
2,86	о. с.	1,94	о. сл./ш.	1,57	о. о. сл.
2,83	о. о. сл.	1,92	о. о. сл.	1,55	о. о. сл.
2,79	ср.	1,88	ср. сл.	1,54	о. о. сл.
2,73	о. о. сл.	1,86	с. сл.	1,52	о. о. сл.
2,69	ср. с.	1,85	о. сл.	1,51	о. о. сл.
2,63	сл.	1,83	о. сл.		
2,49	сл.	1,81	о. сл.		

α - C_4AH_{13} : псевдогексагональные пластинки, $n_g=1,535-1,539$, $n_m \approx n_g$, $n_p=1,520$, отрицательный, $2V=10^\circ$; β - C_4AH_{13} : двойники, отрицательный, $n_g=1,532-1,535$, $n_m \approx n_p$, $n_p=1,505-1,507$; третья форма: одноосный, отрицательный, $n_0=1,549$, $n_e=1,527-1,533$. Бесцветный, спайность по (0001). Под электронным микроскопом имеет вид тонких гексагональных пластинок. Сушка над различными осушителями ($CaCl_2$, $NaOH$ и пр.) приводит к образованию низших гидратов, например C_4AH_{11} . При нагревании до $150^\circ C$ теряется главным образом молекулярная вода. ДТА: (—) $140-170$; (—) $180-220$ и около (—) $300^\circ C$ (ступенчатая дегидратация). Плотность α - C_4AH_{13} $2,01 \text{ г/см}^3$; β - C_4AH_{13} $2,02 \text{ г/см}^3$.

$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$ — четырехкальциевый девятнадцативодный гидроалюминат ($M=668,56$; состав, %: CaO 33,55; Al_2O_3 15,25; H_2O 51,20; Ca 23,98; Al 8,07; H 5,73; O 62,22). Метастабильная при обычных условиях фаза в системе $CaO-Al_2O_3-H_2O$. Структурная формула $Ca_2Al(OH)_7 \cdot 6H_2O$. Имеет две модификации: α_1 - C_4AH_{19} — нестабильная и α_2 - C_4AH_{19} — более стабильная разновидности, с идентичными показателями преломления и незначительными различиями неосновных пиков рентгенограммы. Гексагональная сингония. Параметры решетки α_1 -формы: $a=5,77$, $c=64,08 \text{ Å}$; α_2 -формы: $a=5,77$; $c=21,37 \text{ Å}$.

Дифракционная характеристика α_1 - C_2AH_{19} :

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
10,6	о. о. сл.	2,46	о. сл.	1,83	о. сл.
5,32	сл.	2,38	ср. сл.	1,81	сл.
4,75	о. о. сл.	2,32	сл.	1,74	о. сл.
4,23	ср. сл.	2,23	ср.	1,71	о. сл.
3,92	ср. с.	2,20	о. о. сл.	1,68	о. сл.
3,55	о. сл.	2,18	о. сл.	1,66	с.
3,11	о. о. сл.	2,12	о. сл.	1,64	с.
2,88	с.	2,07	о. сл.	1,62	о. о. сл.
2,78	с.	1,97	о. сл.	1,59	сл.
2,68	о. о. сл.	1,95	о. сл.	1,50	о. сл.
2,66	о. о. сл.	1,89	о. сл.		
2,53	о. с.	1,88	о. сл.		
2,48	о. с.	1,87	о. сл.		

Дифракционная характеристика α_2 - C_4AH_{19} :

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
10,6	о. о. с.	2,48	о. о. с.	1,86	ср. сл.
5,34	сл.	2,43	о. сл.	1,83	ср. сл.
4,89	о. сл.	2,39	сл.	1,78	о. о. сл.
4,53	о. о. сл.	2,36	с.	1,73	о. сл.
4,09	с.	2,24	о. сл.	1,66	о. с.
3,65	о. сл.	2,16	о. сл.	1,64	с.
3,56	о. сл.	2,15	о. о. сл.	1,61	о. о. сл.
2,88	о. с.	2,10	о. о. сл.	1,59	сл.
2,86	о. о. сл.	2,04	о. о. сл.	1,55	о. о. сл.
2,79	о. о. с.	1,96	о. о. сл.	1,51	о. сл.
2,68	о. с.	1,94	о. о. сл.		
2,54	ср. сл.	1,89	ср. сл.		
2,50	о. с.	1,88	о. сл.		

Кристаллизуется в виде бесцветных тонких гексагональных пластинок с совершенной спайностью по (0001); одноосный, отрицательный, $n_o=1,500$, $n_e=1,485$. ДТА: (—) 170—180°C (дегидратация). Сушка над P_2O_5 , безводным $CaCl_2$, твердым $NaOH$ и т. д. вызывает дегидратацию до C_4AH_{11} или C_4AH_7 . Плотность α_1 -формы 1,79 г/см³; α_2 -формы 1,81 г/см³, по другим данным 2,15 г/см³. Растворяется в HCl . Получается при добавлении CaO или известкового раствора к метастабильному раствору алюмината кальция; время, необходимое для реакции, составляет от нескольких до 15—20 дней. Хорошо развитые кристаллы можно синтезировать за счет реакции между $Ca(OH)_2$ и алюминатным гелем при 5°C, а также при гидратации CA_2 в известковой воде. Встречается в цементах, содержащих алюминаты кальция как продукт гидратации C_3A , CA и других алюминатов.

$4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ — трехводный четырехкальциевый трехаляминат ($M=584,24$; состав, %: CaO 38,39; Al_2O_3 52,36; H_2O 9,25; Ca 27,44; Al 27,71; H 1,03; O 43,82). Вероятная структурная формула $Ca_4Al_6O_{10}(OH)_6$. Параметры решетки: $a=12,78$; $b=12,42$; $c=8,9$ Å. Характерные межплоскостные расстояния на порошковой рентгенограмме с $d=3,61$ и 2,8 Å. Кристаллизуется в виде прямоугольных орторомбических пластинок со спайностью по (010). ИКС (рис. 67). ДТА: большой эффект при (—) 700—800°C с максимумом при 760°C, отвечающий одноступенчатой потере воды. При нагревании в сухой среде до 720—750°C разлагается, образуя сначала продукт неопределенного состава, а затем $C_{12}A_7$. В полунасыщенном известковом растворе медленно разлагается с образованием C_2AH_8 . Плотность

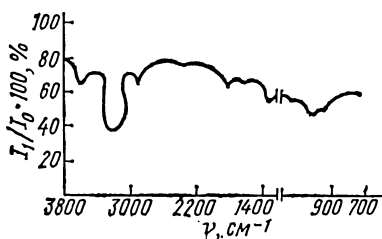


Рис. 67. Инфракрасный спектр поглощения $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

2,71 г/см³. Получается нагреванием С₃А или смеси Са(ОН)₂ и алюмогеля при температуре 350°С в среде насыщенного пара. Хорошо сформировавшиеся пластинки длиной до 60 мкм можно получить из стехиометрической смеси СаО+3Са в воде под давлением насыщенного пара при температуре 350°С. Образуется при гидратации С₃А в гидротермальных условиях при 205—350°С. Можно получить также путем гидротермальной обработки С₃А в закрытом сосуде при 77°С в течение 12 ч с последующим высушиванием в вакууме в течение 12 ч и удалением образовавшейся в процессе синтеза Са(ОН)₂ обработкой сильно разбавленной НСl.

Са₄Аl₂(ОН)₁₄·6Н₂О — гидрокалюмит (*M* = 540,47; состав, %: СаО 40,02; Аl₂О₃ 18,19; Н₂О 41,79; Са 28,60; Аl 9,63; Н 4,68; О 57,09). Минерал, имеющий состав, сходный с С₄АН₁₁, но относящийся к группе водных гидроксидов, может содержать в решетке существенное количество аниона СО₃²⁻. Для минерала со значительным содержанием СО₃²⁻: гексагональная сингония, *a* = 5,7, *c* = 8,2 Å; *Z* = 1. Гексагональные пластинки со спайностью по (0001), одноосный, отрицательный; *n*₀ = 1,536, *n*_е = 1,520.

Дифракционная характеристика:

<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>
8,2	о. о. с.	2,36	ср.	1,82	о. о. сл.
4,63	о. сл.	2,34	о. о. сл.	1,80	о. о. сл.
4,11	ср. сл.	2,31	ср. сл.	1,78	о. о. сл.
3,88	ср. с.	2,27	о. о. сл.	1,76	о. сл.
3,63	о. о. сл.	2,22	сл.	1,74	о. о. сл.
3,51	о. сл.	2,21	о. сл.	1,72	о. о. сл.
2,02	о. сл.	2,19	о. о. сл.	1,69	о. о. сл.
2,88	о. с.	2,17	о. сл.	1,68	о. о. сл.
2,83	о. сл.	2,07	о. о. сл.	1,66	ср.
2,72	ср.	2,04	сл.	1,63	ср.
2,62	о. сл.	1,99	ср. сл.	1,61	о. сл.
2,59	о. о. сл.	1,94	сл.	1,54	о. сл.
2,55	ср.	1,88	о. о. сл.	1,53	о. о. сл.
2,49	о. о. сл.	1,86	сл.	1,51	о. сл.
2,45	о. с.	1,85	о. сл.	1,50	о. сл.

Для минерала состава Са₄Аl₂(ОН)₁₄·6Н₂О: моноклинная сингония, *a* = 9,6, *b* = 11,4, *c* = 16,84 Å; β = 111°; *Z* = 4; наиболее интенсивные дифракционные максимумы с *d*, Å: 8,33; 7,73; 4,02; бесцветный, спайность совершенная по базису и несовершенная под углом 60° относительно (100); *n*_g = 1,557; *n*_т = 1,533; *n*_р = 1,535. Плотность 2,15 г/см³. Твердость 3. Природный минерал.

3СаО·Аl₂О₃·*x*SiО₂·(6-2*x*)Н₂О — гидрогранаты. Продукты замещения в 3СаО·Аl₂О₃·6Н₂О каждые 2 молекул Н₂О на 1 молекулу SiО₂. Представителями гидрогранатов являются, например, соединения 3СаО·Аl₂О₃·SiО₂·4Н₂О, 3СаО·Аl₂О₃·2SiО₂·2Н₂О. Кубическая система. Главный дифракционный максимум лежит в пределах значений *d* = 2,72—2,80 Å. Бесцветные октаэдрические

кристаллы без спайности; $n \approx 1,615-1,675$. Под электронным микроскопом — правильные кубы и октаэдры. ДТА: (—) 450—470°C для C_3ASH_4 и (—) 520—570°C для $C_3AS_2H_2$; по другим данным (—) 450°C для C_3ASH_4 и (—) 470—520°C для $C_3AS_2H_2$. Образуются при твердении смеси C_3A и SiO_2 в условиях гидротермальной обработки, а также при гидротермальной обработке при температуре $>125^\circ C$ смеси этtringита или моносульфатной формы гидросульфоалюмината кальция и SiO_2 .

$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ — монохлорид гидроферрита кальция ($M=619,06$; состав, %: CaO 27,18; Fe_2O_3 25,79; $CaCl_2$ 17,93; H_2O 29,10; Ca 25,90; Fe 18,04; Cl 11,45; H 3,26; O 41,35). При хранении в контакте с маточным раствором медленно превращается в C_3FH_6 . Образует твердые растворы с $Ca_3A \cdot CaCl_2 \cdot xH_2O$. Образуется при добавлении раствора $FeCl_3$ к известковой воде, содержащей $CaCl_2$.

$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ — низкосульфатная форма гидросульфферрита кальция ($M=680,25$; состав, %: CaO 32,97; Fe_2O_3 23,48; SO_3 11,77; H_2O 31,78; Ca 23,57; Fe 16,42; S 4,71; H 3,56; O 51,74). Гексагональная сингония. Дифракционная характеристика (d , Å): 8,90 (10); 4,50 (6); 3,98 (5); 2,87 (4); 2,43 (3); 2,064 (3). Тонкие гексагональные пластинки, иглы, сферолиты; отрицательный; $n_o=1,686$, $n_e=1,682$. При $18^\circ C$ существуют два гидрата низкосульфатной формы гидросульфферрита кальция: один с содержанием 13—14 молекул H_2O и базальным межплоскостным расстоянием 10,4 Å, другой — с 11—12 молекулами H_2O и базальным расстоянием 8,98 Å. Первый гидрат стабилен в контакте с водным раствором, а также на воздухе при относительной влажности 94%, в процессе высушивания при относительной влажности 55% превращается в гидрат с содержанием 11—12 молекул H_2O . ДТА: (—) 100—120; (—) 150; (—) 190—220; (—) 300—320°C (ступенчатая дегидратация). Образует твердые растворы с $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot xH_2O$. Растворим в HCl . Получается в результате реакции между раствором сульфата железа или золя оксида железа с известковой водой.

$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ — высокосульфатная форма гидросульфферрита кальция ($M=1312,83$; состав, %: CaO 25,63; Fe_2O_3 12,16; SO_3 18,30; H_2O 43,91; Ca 18,32; Fe 8,51; S 7,33; H 4,91; O 60,93). Структурная формула $Ca_6Fe_2(SO_4)_3 \cdot (OH)_{12} \cdot 26H_2O$. Соединение по своим морфологическим и структурным свойствам, по видимому, полностью аналогичное этtringиту.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
7,43	1	2,73	1	1,84	5
4,71	4	2,65	3	1,61	1
4,30	1	2,45	4	1,51	3
3,85	3	2,26	5	1,40	2
3,60	1	2,19	4		
3,41	1	2,06	4		
2,98	10	1,89	4		

По другим данным наиболее интенсивные дифракционные максимумы с d , Å: 9,8 (10); 5,60 (7); 4,8 (4); 3,86 (6); 2,78 (5); 2,55 (4). Призматические или игольчатые кристаллы с положительным удлинением; одноосный, положительный; $n_e=1,492$, $n_o=1,486$. По другим данным игольчатые кристаллы, часто сферолиты; отрицательный; $n_o=1,492$, $n_e=1,486$. Под электронным микроскопом — небольшие вытянутые призмочки. ДТА: (—) 170—190; (—) 300—330°C (ступенчатая дегидратация); (—) 750°C. Образует твердые растворы с этtringитом. Растворяется в HCl.

3CaO·Fe₂O₃·6H₂O — шестиводный гидроферрит кальция ($M=436,02$; состав, %: CaO 38,58; Fe₂O₃ 36,63; H₂O 24,79; Ca 27,58; Fe 25,62; H 2,77; O 44,03). Кубическая сингония: $a=12,76$ Å. Изоморфен с C₃AH₆.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
5,18	ср. с.	211	2,26	сл.	440
4,50	с.	220	2,07	с.	611, 532
3,41	ср. с.	321	2,02	сл.	620
3,19	ср. сл.	400	1,84	о. сл.	444
2,85	ср. с.	420	1,77	ср.	640
2,72	о. сл.	332	1,74	о. сл.	633, 552, 721
2,61	ср. сл.	422	1,71	о. с.	642
2,51	сл.	510, 431	1,60	сл.	800
2,33	ср. сл.	521			

Округлые изотропные зерна; положительный; $n=1,710$. Описан также гексагональный C₃FH₆ с $n_e=1,660$ и $n_o=1,610$. ДТА: (—) 330 и (—) 500—520°C (ступенчатая дегидратация). Плотность 2,74—2,80 г/см³. Растворяется в HCl. В структурном отношении, по видимому, нестабилен. Предполагается, что внедрение небольшого количества SiO₂ в решетку C₃FH₆ способствует стабилизации структуры последнего. Получен при постепенном добавлении раствора FeCl₃ к известковой воде с последующим нагреванием смеси до 80°C.

4CaO·Fe₂O₃·13H₂O — тринадцативодный четырехкальциевый гидроферрит ($M=618,20$; состав, %: CaO 36,29; Fe₂O₃ 25,83; H₂O 37,88; Ca 25,93; Fe 18,07; H 4,24; O 51,76). Аналог C₄AF₁₃. Количество воды в зависимости от условий получения и сушки может меняться. Гексагональная сингония. Дифракционная характеристика (d , Å): 8,02 (10); 3,93 (4); 2,92 (3); 2,74 (2); 2,51 (1); 2,38 (2). Гексагональные пластинки: отрицательный; $n_o=1,539$, $n_e=1,524$. ДТА: (—) 170—180°C (дегидратация). Образует твердые растворы с C₄AH₁₃. Растворяется в HCl. Соединение C₄FH_x получается добавлением раствора FeCl₃ и CaCl₂ (Ca/Fe ≈ 5) к большому объему раствора NaOH или постепенным смешиванием 20 см³ раствора FeCl₃ с содержанием 0,25 моль/л Fe₂O₃ с 20 л известковой воды. Образуется, предположительно, при гидратации C₄AF портландцементного клинкера.

3Ca(OH)₂·CaCl₂·12H₂O — гидроксихлорид кальция ($M=549,44$; состав, %: CaO 30,62; CaCl₂ 20,20; H₂O 49,18; Ca 29,18; Cl 12,91; H 5,50; O 52,41). Ромбическая сингония. Дифракционная характеристика (d , Å): 9,58 (7); 8,42 (10); 4,64 (5); 4,17 (7); 3,07 (2); 2,77 (6). Бесцветные удлиненные призмы; погасание косое; отрицательный; $n_g=1,537$, $n_m=1,536$, $n_p=1,517$. ДТА: (—) 50°C; (—) 120; (—) 500 (ступенчатая дегидратация); (—) 570—600°C (разложение). Растворяется в воде и HCl.

Ca(OH)₂ — портландит (гашеная известь) ($M=74,08$; состав, %: CaO 75,69; H₂O 24,31; Ca 54, 10; O 43,18; H 2,72). Гексагональная сингония; $a=3,585$, $c=4,895$ Å; $Z=1$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
4,93	50	1,55	2	1,063	10
3,11	25	1,485	20	1,035	5
2,63	100	1,450	20	1,012	8
1,93	50	1,315	16	0,955	5
1,79	40	1,178	2	0,850	2
1,69	30	1,145	15		

Кристаллы в виде базальных пластинок; спайность совершенная по базису; одноосный, отрицательный; $n_o=1,574$, $n_e=1,545$. ДТА: (—) 585°C (дегидратация и переход в CaO); кривая изобарной термogrавиметрии Ca(OH)₂ показывает двухстадийные потери — на первой ступени удаляется вода из Ca(OH)₂, а на второй — CO₂ из примеси карбоната кальция. $\Delta H^0=-986,87$ кДж/моль, $\Delta G^0=-899,20$ кДж/моль, $S^0=80,93$ Дж/(моль·град). Плотность 2,23 г/см³. Твердость 2.

CaO·SiO₂·H₂O — суолонит ($M=134,19$; состав, %: CaO 41,79; SiO₂ 44,78; H₂O 13,43; Ca 29,87; Si 20,93; O 47,69; H 1,51). Структурная формула Ca₂H₂Si₂O₇·H₂O. Ромбическая система; $a=11,15$, $b=19,67$, $c=6,08$ Å. Брусковидные кристаллические агрегаты; $n_g=1,623$, $n_m=1,620$, $n_p=1,610$. Температура дегидратации 440°C. Конечный продукт разложения — волластонит. Плотность 2,683 г/см³.

CaO·SiO₂·H₂O — тахаранит ($M=134,19$; состав, %: CaO 41,79; SiO₂ 44,78; H₂O 13,43; Ca 29,87; Si 20,93; O 47,69; H 1,51). Габиту кристаллов — пластинки; $n_{cp}=1,537$. Температура дегидратации 350—650°C. Конечный продукт дегидратации — волластонит. Плотность 2,36 г/см³.

5CaO·6SiO₂·3H₂O — риверсайдит ($M=694,95$; состав, %: CaO 40,35; SiO₂ 51,87; H₂O 7,78; Ca 28,84; Si 24,25; H 0,87; O 46,04). Другой вариант формулы: CaO·SiO₂·0,5H₂O. Имеет сходство с тоберморитом 9,3 Å. Ромбическая сингония. Дифракционная характеристика (d , Å): 5,52 (8); 3,06 (10); 2,989 (7); 2,799 (10); 1,940 (7). C₅S₆H₃ представляет собой бесцветные скрытокристаллические, реже пластинчатые массы; $n_g=1,607$, $n_m=1,603$, $n_p=1,593$; отрица-

тельный; угол $2V$ — большой. $\text{CSH}_{0,5}$ образует игольчатые кристаллы; положительный; $n_g=1,605$, $n_m=1,601$, $n_p=1,600$, угол $2V$ — средний. ДТА $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_3$: (+) $800-850^\circ\text{C}$ (кристаллизация). Плотность $2,6 \text{ г/см}^3$, твердость 3—4. Растворим в HCl . В природе представлен обычно плотными массами белого цвета.

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ — крестморит ($M=143,18$; состав, %: CaO 39,17; SiO_2 41,96; H_2O 18,87; Ca 28,00; Si 19,58; H 2,11; O 50,31). По некоторым данным представляет собой смесь гидросиликатов кальция тоберморитового ряда 14 и 10 Å. Моноклинная сингония. Спайность по (100); отрицательный; $n_g=1,607$, $n_m=1,603$, $n_p=1,593$; $2V$ — большой. Снежно-белый цвет. Плотность $2,6 \text{ г/см}^3$. Твердость 3. Разлагается в HCl . Природный минерал. Встречается в накипях котлов.

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — пломбьерит ($M=152,19$; состав, %: CaO 36,85; SiO_2 39,48; H_2O 23,67; Ca 26,34; Si 18,45; H 2,65; O 52,56). Вариант формулы: $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Природный пломбьерит — тождествен гидросиликату тоберморитового ряда 14 Å. Ромбическая сингония. Дифракционная характеристика (d , Å): 5,48 (8); 2,81 (6); 2,07 (8); 1,83 (6); 1,67 (8); 1,403 (10). Бесцветные гелевидные массы, реже сростки мелких листочков; $n_{\text{ср}}=1,53-1,55$. ДТА: (—) $90-120$ и (—) $220-240^\circ\text{C}$ (дегидратация); (+) $800-900^\circ\text{C}$ (кристаллизация). Плотность $2,04 \text{ г/см}^3$. Твердость 3. Растворяется в HCl . В природе встречается в виде масс белого цвета. Встречается в некристаллизующихся известково-силикатных гелях.

$\text{C}-\text{S}-\text{H}(I)$ (синонимы: $\text{CSH}(I)$; $\text{CSH}(B)$ и пр.). Частично закристаллизованный тоберморитоподобный гидросиликат кальция с переменным отношением Ca/Si , меньшим 1,5, и переменным количеством воды. Варианты составов: $(0,8-1,5) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $(0,8-1,5) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5-2,5)\text{H}_2\text{O}$. Орторомбическая сингония; $a=11,2$, $b=7,3$, $c=(9-14)$ Å. Рентгенограммы содержат обычно 6—12 линий, часто имеется базальное отражение при 9—14 Å. Величина базального межплоскостного расстояния зависит от отношения Ca/Si и уменьшается с 13—14 Å при $\text{Ca/Si}=0,8$ до ~ 10 Å для $\text{Ca/Si} \approx 1,5$. Образцы с отношением $\text{Ca/Si} \approx 1$ имеют базальное расстояние 12—12,5 Å. При нагревании базальное межплоскостное расстояние уменьшается.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
12,5	о. с.	001	1,67	ср. сл.	620
5,3	о. о. сл.	—	1,53	о. сл.	440
3,07	о. с.	220	1,40	сл.	800
2,80	с.	400	1,17	о. сл.	260
2,4	сл./ш.	—	1,11	сл.	840
2,1	сл./ш.	—			
1,83	с.	040			

Бесцветные волокнистые кристаллы, закрученные листочки; $n = 1,52—1,58$, также $n = 1,494—1,530$. Под электронным микроскопом обычно имеет вид волокон или крученой фольги, толщина которой составляет 24—67 Å. ИКС (рис. 68). Термогравиметрические кривые не имеют резких переломов, при нагревании равномерно теряют воду в интервале 20—500 или до 700°C. Для гидросиликата с $C/S = 0,8—1,25$ на кривой ДТА имеется эффект при (+) 830—860°C,

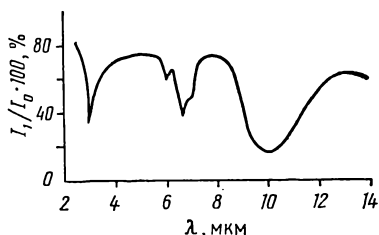


Рис. 68. Инфракрасный спектр поглощения гидросиликата кальция CSH (B) с отношением $C/S = 1,5$

соответствующий переходу продукта обезвоживания в волластонит. Плотность 2,43; 2,0—2,2; 2,40—2,46 г/см³. Обладает большой удельной поверхностью порядка 135—380 м²/г. Растворяется в HCl. В воде или растворе извести поглощает или отдает последнюю в зависимости от концентрации раствора. Относительно стойкими являются образцы с отношением $Ca/Si = 1$, образцы с большим отношением Ca/Si теряют известь до тех пор, пока не будет достигнуто значение $Ca/Si \approx 1$. Легко получается при комнатной

температуре и в гидротермальных условиях. При температурах ниже 100°C образуется в водной среде в результате реакции кальциевой соли с одним из щелочных силикатов. К образованию $C—S—H$ (I) приводит многократная обработка C_3S водой при нормальной температуре. В гидротермальных условиях возникает, по-видимому, как промежуточный продукт, перекристаллизовывающийся довольно быстро в тоберморит 11,3 Å.

$C—S—H$ (II) (синонимы: C_2SH (II); CSH (II); C_2SH_2 и т. д.). Частично закристаллизованный тоберморитоподобный гидросиликат кальция с отношением Ca/Si от $\geq 1,5$ до 2. Содержание связанной воды трудно определимо. После сушки над $Mg(ClO_4)_2 \cdot (2—4)H_2O$ состав продукта соответствует формуле $\sim C_3S_2H_3$; в продуктах, высушенных над P_2O_5 , отношение H_2O/Si составляет от 1 до 1,7. Имеет несколько разновидностей. Варианты состава: $(1,5—2,0)CaO \cdot SiO_2 \cdot (1—4)H_2O$; $(1,7—2,0)CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$. Параметры решетки: $b = 7,3$, $c = 10$ Å.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
9,8	9	2,10	1	1,225	3
4,9	2	2,00	6	1,165	3
3,07	10	1,83	9	1,100	1
2,85	5	1,72	1	1,045	2
2,80	9	1,62	1	1,025	1
2,40	4	1,56	5	1,000	1
2,20	1	1,40	4		

Волокна или гофрированные пластинки; $n=1,53-1,54$. Под электронным микроскопом обычно имеет вид волокон, связок волокон с расщепленными или суживающими концами, скрученной фольги. Морфология гидросиликата $C-S-H$ (II), так же как и другие свойства, изменяется в довольно широких пределах в зависимости от способа получения и величины отношения C/S . ДТА: (—) $120-150^{\circ}C$ (дегидратация). Кривые потери массы при нагревании не имеют крутых переломов; после нагревания при $120^{\circ}C$ в гидросиликате $C-S-H$ (II) остается около 1 моля, а при нагревании до $300^{\circ}C$ около 0,5 молей воды на 1 моль SiO_2 . После нагревания до $600-700^{\circ}C$ образуется C_2S . Плотность $2,56$ г/см³. Растворяется в HCl . Все разновидности $C-S-H$ (II), по-видимому, легко разлагаются этиловым эфиром уксусной кислоты и подобными ему растворителями. Получается при реакции C_3S или $\beta-C_2S$ с водой при комнатной температуре в водной суспензии при встряхивании последней в сосуде, или (в случае $\beta-C_2S$) при обработке в шаровой мельнице. Образуется при гидротермальной обработке смесей кремнезема или $C-S-H$ (I) с известью при температурах $100-200^{\circ}C$. Может быть также получен реакцией раствора глицерата кальция с аморфным кремнеземом или обработкой $\beta-C_2S$ паром при $100^{\circ}C$. Игольчатые кристаллы C_2SH_2 получают при комнатной температуре при смешивании раствора $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$ с пересыщенным раствором $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$. Присутствует в известково-кремнеземистых изделиях автоклавного твердения.

$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ — α -гидрат двухкальциевого силиката (синонимы: $C_{10}S_5H_6$, $C_2SH(A)$; двухкальциевый гидросиликат (I); гидрат $\alpha-C_2S$) ($M=190,26$; состав, %: CaO 58,95; SiO_2 31,58; H_2O 9,47, Ca 42,13; Si 14,76; H 1,06; O 42,05). Возможная структурная формула $Ca_2[SiO_3OH](OH)$. У плохо закристаллизованной разновидности возможен переменный состав, отвечающий формуле $C_{1,8-2,4} \times S \cdot H_{1-1,25}$. Ромбическая сингония; $a=9,34$; $b=9,22$, $c=10,61$ Å; $Z=8$; простр. гр. $P2_12_12_1$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
5,35	сл.	002	2,47	о сл.	114	1,872	ср. сл.	—	1,480	ср. сл.	—
4,63	о. о. сл.	020	2,41	о. с.	223	1,842	о. сл.	—	1,448	сл.	—
4,22	о. с.	021	2,31	о. сл.	204	1,820	ср.	—	1,407	о. о. сл.	—
3,90	с.	211	2,27	о. сл.	410	1,788	с.	—	1,374	о. о. сл.	—
3,54	с.	202	2,24	сл.	041	1,737	ср. сл.	—	1,357	сл.	—
3,27	о. о. сл.	122	2,18	ср.	141	1,712	ср. сл.	—	1,318	о. сл.	—
3,04	сл.	113	2,16	сл.	402	1,687	о. о. сл.	—	1,304	о. сл.	—
2,87	с.	311	2,10	о. сл.	420	1,662	ср. сл.	—	1,289	о. сл.	—
2,80	с.	131; 222	2,08	сл.	323	1,654	ср.	—	1,282	о. сл.	—
2,77	сл.	023	2,06	ср. сл.	240	1,645	ср.	—	1,248	о. сл.	—
2,71	сл.	302	2,03	сл.	332	1,630	ср.	—	1,229	о. сл.	—
2,69	о. сл.	123	2,02	сл.	304	1,608	сл.	—	1,210	о. сл.	—
2,65	ср.	004	1,982	ср.	—	1,572	ср. сл.	—	1,180	о. сл.	—
2,60	с.	312	1,956	сл.	—	1,543	ср. сл.	—	1,161	сл.	—
2,56	сл.	132	1,926	ср.	—	1,521	ср. сл.	—	1,152	о. сл.	—
2,52	ср.	321	1,890	сл.	—	1,499	о. сл.	—	1,141	сл.	—

Бесцветные пластинки или призмы, удлинение положительное по N_g ; параллельное погасание; спайность перпендикулярна N_m ; $n_g=1,633$, $n_m=1,620$, $n_p=1,614$; (+) $2V=68^\circ$. Под электронным микроскопом в продуктах гидратации цемента при повышенных температурах имеет вид больших кристаллов прямоугольной формы или призматических пластинок. ИКС: полосы поглощения при (см^{-1}) 3532, 2844, 2580, 2450, 1278, 998, 981, 920, 863, 756, 746, 719, 709, 675, 513, 468, 424, 400, 386. ДТА: (—) 420—440; (—) 480°C (дегидратация); по другим данным раздвоенный эффект при (—) 430—480, нерегулярный эффект при (—) 520 и эффект при (—) 900°C. Конечным продуктом дегидратации, возникающим выше 600°C, является неориентированный $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Потери массы (по статическому методу) в интервале температур 400—450°C. Плотность 2,80 г/см³. Разлагается кислотами и щелочами. Устойчив по отношению к водным растворам Na_2SO_4 , CaSO_4 и NaOH , медленно разрушается MgSO_4 и Na_2SO_3 и быстро аммонийными солями. Дает цементный камень с низкой прочностью. Легко получается из различных исходных материалов (С—S—Н (II); всех полиморфных разновидностей C_2S , известково-кремнеземистых смесей, C_3S и пр.) при температуре от 95 до 200°C. Наиболее легко получается гидротермальной обработкой $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в течение 14 суток при температуре 140—160°C. Образуется при гидратации C_3S в гидротермальных условиях при температуре 120—200°C или из смеси кварца и оксида кальция с отношением $\text{CaO/SiO}_2=1,8\text{—}2,4$ с шестикратным количеством воды в результате гидротермальной обработки в течение 2—5 суток при 175°C. Как природный минерал не известен. Встречается в строительных растворах, обработанных паром, в силикатном кирпиче и других известково-песчаных изделиях автоклавного твердения.

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — гиллебрандит (синонимы: C_2SH ; $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$; двухкальциевый гидросиликат (II); β -гидрат C_2S) ($M=190,26$; состав, %: CaO 58,95; SiO_2 31,58; H_2O 9,47; Ca 42,13; Si 14,76; O 42,05; H 1,06). Структурная формула $\text{Ca}_{12}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2 \cdot (\text{OH})_4 \cdot 12\text{Ca}(\text{OH})_2$. По некоторым данным может иметь переменный состав, выражаемый формулой $\text{C}_{1,75\text{—}2,4}\text{SH}_{1,1\text{—}1,5}$. С гиллебрандитом сходен гидросиликат состава $(1,8\text{—}2,4)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1\text{—}1,5)\text{H}_2\text{O}$. Моноклинная сингония; $a=16,6$, $b=7,26$, $c=11,85$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$. По другим данным ромбическая сингония; $a=9,22$, $b=9,34$, $c=10,61$ Å.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
12,600	с.	2,830	о. сл.	2,056	сл.
4,770	ср.	2,750	о. сл.	1,963	ср.
4,050	о. сл.	2,680	о. сл.	1,928	сл.
3,520	о. сл.	2,620	о. сл.	1,864	ср.
3,340	ср.	2,450	о. сл.	1,812	ср.
3,010	ср.	2,373	ср.	1,747	сл.
2,920	о. с.	2,247	ср.		

Образует бесцветные волокнистые или призматические кристаллы со спайностью по (110); удлинение положительное; $n_g=1,612$, $n_m=1,610$, $n_p=1,605$; $(-)$ $2V=70^\circ$. Под электронным микроскопом — волокнистые или игольчатые кристаллы небольшого размера, образующие скопления. ИКС: полосы поглощения синтетического гиллебрандита при (см^{-1}) 3626, 3584, 1154, 1078, 1025, 990, 968, 934, 903, 840, 722, 646, 590, 540, 509, 468; полосы поглощения природного гиллебрандита при (см^{-1}) 3638, 3563, 1150, 1074, 1031, 1017, 987, 968, 930, 898, 854, 762, 647, 570, 530, 510, 468. ДТА: главный эффект дегидратации при $(-)$ 540—600°C, по другим данным 540—630 или 540—560°C. Продукт дегидратации — неориентированный $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Потеря массы (по статическому методу) в основном в пределах температур 520—540°C. Плотность 2,69 г/см³. Твердость 5,5. Растворяется в HCl. Синтез гиллебрандита может быть осуществлен из смесей кремниевой кислоты или тонкомолотого кварца и извести по различным режимам гидротермальной обработки. Например, при использовании кремниевой кислоты из смесей с C/S=1,8 при 250°C в течение 12 суток; с C/S=2 при 200°C в течение 7 суток; при использовании тонкомолотого кварца из смеси C/S=1,75 при 225°C в течение 5 суток. При синтезе навеску CaO заливают 6-кратным количеством воды, перемешивают, в полученную сметанообразную массу добавляют необходимое количество кремнекислоты (с 18—23% H₂O) и воды до отношения В/Т=4, массу тщательно перемешивают и подвергают гидротермальной обработке. Синтетически может быть получен также из $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и плохо закристаллизованных тоберморитов гидротермальной обработкой насыщенным паром под давлением обычно при температурах от 150 до 250°C. Встречается в природе в виде радиально-волокнистых масс белого цвета. Образуется в портландцементном тесте при пропаривании, обнаружен как одна из фаз известково-кремнеземистых изделий автоклавного твердения.

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,26 \div 1)\text{H}_2\text{O}$ — γ -гидрат C_2S (синонимы C_2SH (C); двухкальциевый гидросиликат (III); $\text{C}_2\text{S} \cdot \text{aq}$; гидрат $\gamma\text{-C}_2\text{S}$). Отношение CaO/SiO₂ может изменяться в пределах от 1,5 до 2,25. Варианты составов: $(1,5\text{—}2,25) \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,3\text{—}0,4)\text{H}_2\text{O}$; $(1,75\text{—}2,25)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,3\text{—}0,4)\text{H}_2\text{O}$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,220	сл.	2,350	сл.	1,540	сл.
3,820	о. сл.	1,897	с.	1,264	ср.
3,040	о. сл.	1,850	сл.	1,770	сл.
2,840	ср.	1,799	ср.	1,156	сл.
2,700	с.	1,732	сл.		
2,470	ср.	1,656	ср.		

Бесцветные зерна неправильной формы; положительный; $n_e = 1,640$, $n_o = 1,620$. Под электронным микроскопом — округлые сферолитоподобные образования или тонкозернистая масса, в которой наблюдаются отдельные призматические кристаллы. ИКС (рис. 69). ДТА: главный эффект, соответствующий дегидратации при (—) 727—800°C, по другим данным при (—) 740—750 или (—) 600—800°C. Потеря массы (по статическому методу) в интервале температур 650—700°C. Плотность 2,67 г/см³. Разлагается кислотами и содой. Образуется при автоклавной обработке β -C₂S, γ -C₂S или известково-кремнеземистых смесей с отношением Ca : Si = 2 : 1 насыщенным паром при температуре 160—130°C или в результате гидратации C₃S при 180°C. Легче синтез протекает при гидротермальной обработке γ -C₂S при 250—300°C в течение 5—10 суток. Природный аналог γ -гидратата C₂S не известен.

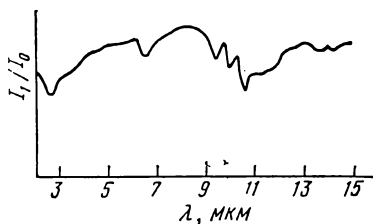


Рис. 69. Инфракрасный спектр поглощения гидросульфата кальция C₂SH(C)

2CaO · 3SiO₂ · 2H₂O — гиrolит (M = 328,44; состав, %: CaO 34,15; SiO₂ 54,88; H₂O 10,97; Ca 24,40; Si 25,66; O 48,71; H 1,23). Вариант формулы: 8CaO · 12SiO₂ · 9H₂O. Возможная структурная формула Ca₈[Si₁₂O₃₀](OH)₄ · 6H₂O. Гексагональная сингония; a = 9,72, c = 22,13 Å; Z = 24.

Дифракционная характеристика:

Дифракционная характеристика:

a, Å	I	a, Å	I	a, Å	I
9,6	6	3,02	2	2,12	4
7,9	4	2,92	2	2,095	4
6,4	4	2,85	8	2,060	2
4,68	4	2,65	6	1,990	2
4,24	8	2,58	2	1,940	2
3,84	6	2,52	2	1,884	8
3,54	4	2,45	4	1,813	3
3,36	10	2,29	4		
3,15	6	2,25	6		

По другим данным дифракционная характеристика гиrolита соответствует межплоскостным расстояниям:

<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>
22	о. с.	2,42	сл.	1,37	сл.
11,0	с.	—	—	1,34	ср. сл.
8,4—7,4	ср.	2,31	сл.	1,28	о. сл.
7,4—5,4	сл.	2,17	сл.	1,195	ср. сл.
4,75	сл.	2,06	сл.	1,168—1,154	сл. (полоса)
4,20	сл.	1,90	сл.	1,060	сл.
3,72—3,45	сл.	1,82—1,73	о. сл.	1,040	сл.
3,65	ср. сл.	1,82	с.	0,965	о. о. сл.
3,21—3,02	ср.	1,57	ср. сл.	0,934	о. о. сл. (полоса)
3,12	о. с.	1,52—1,50	о. сл.	0,908	сл.
2,80—2,61	ср.	1,50	сл.	0,882	сл.
2,80	ср. с.	1,41—1,37	о. сл.	0,868	о. о. сл.

Бесцветные или белые пластинчатые или чешуйчатые кристаллы с совершенной базальной спайностью; одноосный, отрицательный; $n_o = 1,545$, $n_e = 1,535$. ДТА: (—) 140—150; (—) 700—780°C (ступенчатая дегидратация); (+) 820°C (кристаллизация α -CS). Потеря массы (по статическому методу) в основном в пределах температур 20—300 и 600—800°C. Плотность 2,34—2,45; 2,39 г/см³. Твердость 3—4. Растворяется в кислотах. Хорошо кристаллизуется. Не стабилен по отношению к трускотиту и ксонотлиту в среде насыщенного пара под давлением при температуре >220°C. Медленно образуется при гидротермальной обработке насыщенным паром под давлением смесей извести и кремнезема при температуре 120°C и более быстро при температуре 150°C и выше. Монокристаллы гиrolита получены при гидротермальной обработке суспензии кремнегеля, содержащей 20% SiO₂ и Ca(OH)₂ с соотношением CaO/SiO₂ = 2/3 при 150°C в течение 76 суток. Хуже закристаллизованный гиrolит получен на основе смеси Ca(OH)₂ с водной кремнекислотой (20% H₂O) при 175°C и В/Т = 17 за 10 суток, а при В/Т = 5 за 20 суток. Встречается в природе в виде пластинчатых бесцветных гексагональных кристаллов и крупночешуйчатых радиально-лучистых агрегатов. Из гиrolита состоят многие образцы природного минерала централассита. Обнаружен как одна из фаз известково-кремнеземистых изделий автоклавного твердения.

2CaO·4SiO₂·3H₂O — Z-фаза Ассарсона ($M = 406,54$; состав, %: CaO 27,59; SiO₂ 59,12; H₂O 13,29; Ca 19,72; Si 27,63; H 1,49; O 51,16). Вариант состава: CaO·2SiO₂·2H₂O. Структурная формула CaH₄Si₂O₇. Гексагональная сингония; $a = 9,73$ Å. По структуре близок к гиrolиту, точная кристаллическая структура не определена; наибольшее базальное расстояние 15 Å. Дифракционная характеристика (d , Å): 16,10 (10); 8,35 (7); 5,07 (7); 3,357 (4); 3,003 (6); 1,817 (8). Габитус кристаллов — пластинки, $n_{ср} = 1,502$; по другим данным бесцветно-гелевидные массы с $n_{ср} = 1,52—1,53$. При нагревании до 800°C превращается в псевдоволластонит. Образуется при автоклавной обработке известково-кремнеземистых смесей при температуре от 180 до 240°C.

3CaO·2SiO₂·3H₂O—афвиллит ($M=342,45$; состав, %: CaO 49,13; SiO₂ 35,09; H₂O 15,78; Ca 35,11; Si 16,40; H 1,77; O 46,72). Структурная формула Ca₃(HSiO₄)₂·2H₂O; Ca₃SiO₃(OH)₂·2H₂O. Моноклинная сингония, $a=16,27$, $b=5,63$, $c=13,23$ Å, $\beta=134^{\circ}48'$; также $a=11,39$, $b=5,47$, $c=13,09$ Å, $\beta=98^{\circ}26'$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	l	d , Å	l	d , Å	l	d , Å	l
6,46	8	2,44	3	1,704	6	1,183	1
5,74	8	2,35	6	1,683	6	1,159	3
5,08	5	2,31	5	1,630	6	1,149	3
4,73	8	2,21	5	1,604	8	1,138	1
4,15	5	2,145	8	1,589	6	1,113	1
3,91	5	2,064	3	1,563	3	1,103	1
3,75	5	2,017	3	1,507	5	1,079	3
3,28	5	1,989	6	1,413	3	1,068	1
3,19	10	1,949	8	1,382	3	1,049	1
3,05	5	1,924	5	1,380	3	1,031	1
2,84	10	1,862	6	1,369	3	1,017	3
2,74	10	1,805	8	1,345	1		
2,67	5	1,776	8	1,265	1		
2,59	5	1,724	3	1,197	1		

Бесцветные удлиненные призматические кристаллы с совершенной спайностью по (001) и хорошей по (100); $n_g=1,634$, $n_m=1,620$, $n_p=1,617$; (+) $2 V=54^{\circ}$. Может образовывать кристаллы весьма больших размеров — до нескольких сантиметров. Под электронным микроскопом — призматические кристаллы. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 3340, 3150, 2770, 2412, 1658, 1623, 1320, 1280; ν_{100} , 989, 963, 912, 883, 868, 813, 781, 673, 632, 512, 481. Стабильная фаза в системе CaO—SiO₂—H₂O при температурах от 110 до 160°C. ДТА: (—) 370—400 (дегидратация); (+) 800—850°C (кристаллизация). По другим данным на кривой ДТА афвиллита три эффекта (—) 240, (—) 320 и (—) 470°C (дегидратация), а также эффект (+) 820°C (образование C₃S₂ или β -CS). Дегидратация при нагревании на воздухе (статический метод) при температуре 275—285°C, конечный продукт дегидратации γ -C₂S. Плотность 2,64 г/см³. Твердость 4. Растворим в HCl. Образуется при помолу C₃S с водой в шаровой мельнице, а также при гидротермальной обработке β - и γ -C₂S или известково-кремнеземистых смесей с водой при температуре 110—160°C. Получен синтезом из смеси кремнегеля и извести с C/S=3/2 за 15—100 суток при 140—160°C. В природе встречается в виде бесцветных или белых призматических кристаллов.

3CaO·3SiO₂·H₂O—розенганит ($M=366,51$; состав, %: CaO 45,90; SiO₂ 49,18; H₂O 4,92; Ca 32,81; Si 22,99; H 0,55; O 43,65). Триклинная сингония; $a=6,946$; $b=9,474$; $c,809$ Å; $\alpha=108^{\circ}49'$, $\beta=94^{\circ}49'$, $\gamma=95^{\circ}43'$. Планкообразные кристаллы; $n_g=1,646$, $n_m=1,640$, $n_p=1,625$. Температура дегидратации 400—500°C. Конечный продукт разложения — волластонит. Плотность 2,89—2,90 г/см³.

3CaO·6SiO₂·6H₂O — окенит ($M=636,84$; состав, %: CaO 26,42; SiO₂ 56,61; H₂O 16,97; Ca 18,88; Si 26,46; H 1,90; O 52,76). Вероятная структурная формула Ca₃[Si₆O₁₅]·6H₂O. Вариант состава: CaO·2SiO₂·2H₂O. Триклинная сингония; $a=9,84$, $b=7,20$, $c=21,33$ Å; $\alpha=90^\circ$, $\beta=103,9^\circ$, $\gamma=111,5^\circ$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
21	10	2,77	7	1,56	5
10,3	2	2,68	2	1,52	5
8,8	9	2,53	3	1,47	1
7,4	5	2,44	1	1,45	5
6,8	2	2,38	2	1,39	1
6,19	3	2,30	2	1,36	5
5,79	1	2,24	3	1,33	3
5,22	3	2,20	2	1,289	3
4,42	3	2,15	5	1,256	3
4,27	1	1,98	2	1,207	3
4,08	2	1,91	2	1,193	2
3,90	2	1,89	3	1,146	2
3,56	9	1,84	2	1,112	3
3,34	1	1,80	8	1,080	3
3,22	1	1,77	2	0,064	3
3,07	8	1,74	1		
3,05	8	1,71	1		
2,98	7	1,68	1		
2,93	9	1,64	1		
2,80	3	1,59	7		

Кристаллизуется в виде планок, удлинённых по оси b , волокон и пластинок с совершенной спайностью по (010); двойникование по (010); отрицательный; удлинение положительное; показатели светопреломления заметно варьируют: $n_g=1,541$, $n_p=1,530$; также $n_g=1,515$; $n_m=1,514$, $n_p=1,512$ или n_g от 1,536 до 1,553. ДТА: (—) 700—730°C (дегидратация). Конечный продукт дегидратации — неориентированный волластонит и кристобалит. По некоторым данным окенит теряет воду уже при 200°C. Плотность 2,33 г/см³. Твёрдость 5. Растворяется в HCl с выделением студенистого кремнезема. В природе встречается в виде спутанно-волоконистых белых масс или мелких плоских кристаллов.

3CaO·6SiO₂·8H₂O — некоит (или некоит) ($M=672,87$; состав, %: CaO 25,00; SiO₂ 53,58; H₂O 21,42; Ca 17,87; Si 25,04; H 2,40; O 54,69). Вероятная структурная формула Ca₃[Si₆O₁₅]·8H₂O. Вариант состава 3CaO·6SiO₂·6H₂O. Триклинная сингония, $a=9,86$, $b=7,32$, $c=7,60$ Å; $\alpha=111^\circ48'$, $\beta=86^\circ12'$, $\gamma=103^\circ54'$, также $a=14,78$, $b=3,66$, $c=9,15$ Å; $\beta=91^\circ30'$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
9,25	10	2,92	3	1,90	6
7,45	3	2,82	10	1,83	8
6,61	3	2,47	8	1,79	6
5,64	3	2,36	2	1,69	3
4,55	2	2,28	2	1,65	3
4,14	2	2,20	3	1,546	3
3,36	10	2,15	1		
3,04	3	2,09	—		

Бесцветные спутанно-волокнистые массы или кристаллы в виде планок, удлинённых параллельно оси b , и волокон; $n_{cp} = 1,535$. ДТА: (—) 700—750°C (дегидратация); (+) 750—800°C (кристаллизация продуктов дегидратации). Потеря массы (по статическому методу) в пределах температуры 40—500°C. Конечный продукт обжига при 800°C — волластонит и кристобалит. По некоторым данным теряет воду обычно при 200°C. Плотность 2,24 г/см³. Растворяется в HCl с выделением студенистого кремнезема. В природе встречается в виде белых волокнистых масс. В синтетическом виде не получен. Предполагается, что синтез можно осуществить в гидротермальных условиях только при сравнительно низких температурах (несколько выше, а возможно и ниже 100°C).

4CaO · 2SiO₂ · H₂O — рустамит ($M = 362,50$; состав, %: CaO 61,88; SiO₂ 33,15; H₂O 4,97; Ca 44,23; Si 15,49; H 0,56; O 39,72). Структурная формула Ca₄[Si₂O₇](OH)₂. Моноклинная сингония; $a = 7,62$, $b = 18,55$, $c = 15,51$ Å; $\alpha = 104^{\circ}20'$. Пластинчатые кристаллы; $n_g = 1,651$, $n_m = 1,640$. Плотность 2,86 г/см³.

4CaO · 3SiO₂ · H₂O — фошагит ($M = 422,59$; состав, %: CaO 53,08; SiO₂ 42,66; H₂O 4,26; Ca 37,94; Si 19,94; H 0,48; O 41,65). Вероятная структурная формула Ca₄[SiO₃]₃ · (OH)₂. Варианты состава: 5CaO · 3SiO₂ · 3H₂O; 3CaO · 2SiO₂ · 2H₂O. Моноклинная сингония; $a = 10,32$, $b = 7,35$, $c = 14,07$ Å; $\beta = 106^{\circ}$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
10	5	2,12	3	1,57	2	1,29	2
6,8	7	2,09	3	1,55	2	1,26	5
4,95	7	2,07	5	1,53	3	1,22	2
3,56	2	1,99	2	1,52	3	1,18	2
3,37	7	1,93	2	1,51	2	1,17	2
3,25	6	1,86	1	1,47	5	1,154	3
2,92	10	1,84	7	1,46	3	1,127	2
2,79	5	1,82	1	1,42	5	1,115	1
2,68	2	1,77	6	1,40	2	1,107	2
2,48	6	1,74	9	1,39	2	1,100	1
2,33	2	1,72	1	1,36	2	1,077	1
2,30	7	1,66	2	1,35	1	1,057	2
2,25	2	1,63	5	1,34	2	1,039	5
2,16	7	1,59	6	1,32	3		

Образует четко выраженные бесцветные игольчатые или волокнистые кристаллы; $n_g=1,605$, $n_m=1,603$, $n_p=1,597$; $(-)$ $2 V=60^\circ$. Под электронным микроскопом — волокна или иголки. ДТА: $(-)$ $650-700^\circ\text{C}$ (дегидратация). Потеря массы (по статическому методу) в области температур $650-750^\circ\text{C}$. Продуктом дегидратации при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ является волластонит и $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Плотность $2,36-2,73$ г/см³. Твердость 3. В HCl желатинирует. Синтетически может быть получен в гидротермальных условиях при температуре от 300 до 500°C и давлении от $7,64$ до 196 МПа из различных исходных материалов. Гидросиликат состава $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_2$ получается гидротермальной обработкой смеси силикагеля и извести при температуре 350°C в течение 30 суток. Встречается в природе.

$5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — кальциевый хондродит (синонимы: X-фаза, X-фаза Рой) ($M=418,58$; состав, %: CaO 66,99; SiO₂ 28,71; H₂O 4,30; Ca 47,88; Si 13,42; H 0,48; O 38,22). Вероятная структурная формула $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$. Моноклинная сингония; $a=8,94 \pm 0,05$, $b=11,42 \pm 0,05$, $c=5,06 \pm 0,05$ Å; $\gamma=109^\circ 18'$.

Дифракционная характеристика:

d , Å	l	d , Å	l	d , Å	l	d , Å	l
8,45	3	2,84	1	1,903	10	1,552	6
5,42	8	2,76	8	1,898	5	1,459	4
4,24	5	2,69	6	1,846	5	1,277	4
3,98	5	2,57	7	1,820	5	1,261	4
3,79	7	2,54	7	1,801	7	1,232	4
3,67	4	2,51	6	1,775	4	1,173	6
3,31	8	2,48*	6	1,724	6	1,160	6
3,02*	10	2,46	3	1,695	4		
2,92	8	2,36	3	1,682	7		
2,89	8	2,02	4	1,657	8		

* Возможно, линии кальцита.

Кристаллизуется в виде призматических удлиненных кристаллов, часто имеющих простое двойникование в поперечном направлении; $n_{\text{ср}}=1,630$. Потеря массы (по статическому методу) в основном в пределах температур $650-700^\circ\text{C}$. При разложении образуется $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Плотность $2,84$ г/см³. Растворяется в HCl. Образуется при гидротермальной обработке различных исходных материалов с соответствующей величиной отношения Ca/Si при температурах $400-800^\circ\text{C}$ и давлении $>29,4$ МПа. Может быть получен из C_3S при температуре 807°C и давлении $17,15$ МПа при выдержке в течение 1 суток или из смеси CaO и геля SiO₂ с C/S=2,5 при 812°C и давлении $78,89$ МПа в течение 3 суток. Как природный минерал не известен.

$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — тоберморит 14 A ($M=803,04$; состав, %: CaO 34,92; SiO₂ 44,89; H₂O 20,19; Ca 24,96; Si 20,98; H 2,26; O 51,80). Вероятная структурная формула $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Сходен с при-

родным минералом пломбьеритом. Слоистая кристаллическая структура. Орторомбическая сингония; $a=11,28$, $b=7,32$, $c=28,06$ Å. Под электронным микроскопом имеет вид пластинок или планок, обычно октаэдрических, реже встречаются волокнистые образования. При температуре 55 ± 6 начинается переходить в тоберморит $11,3$ Å, при $200-220$ образуется тоберморит $11,3$ и $9,3$ Å, при температуре $250-450$ возникает тоберморит $9,3$ Å, $>700^\circ\text{C}$ — волластонит. ДТА: основной эффект дегидратации при (—) 128°C . Потеря массы (по статическому методу) в пределах температур $55-60^\circ\text{C}$. Плотность $2,2$ г/см³. Может быть синтезирован при температуре 60°C из известково-кремнеземистых суспензий. Встречается в природе в чистом виде, а также в виде прорастаний в крестморейте и тоберморите $11,3$ Å.

Тоберморит 12,6 Å. Кристаллический гидросиликат кальция, встречающийся в некоторых образцах крестморейтовых прорастаний. Мало исследован. Точный состав не известен.

$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — тоберморит $11,3$ Å (или просто «тоберморит») ($M=730,98$; состав, %: CaO 38,36; SiO₂ 49,32; H₂O 12,32; Ca 27,42; Si 23,05; H 1,38; O 48,15). Вероятная структурная формула $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Имеет ряд разновидностей с аномальными свойствами. Вариант состава: $4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ромбическая сингония; $a=11,23$, $b=7,37$, $c=18-29$ Å; также $a=11,24$, $b=7,30$, $c=22,6$ Å; $Z=4$. По другим данным элементарная ячейка тоберморита характеризуется триклинной симметрией. Кристаллическая структура состоит из пакета слоев при толщине каждого слоя $11,3$ Å.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
11	с.	002	2,07	ср.	228; 029	1,405	сл.	800
5,6	ср. с.	201	2,00	ср.	425			
3,55	о. сл.	205	1,93	о. о. сл.	—	1,370	о. о. сл.	—
3,28	о. о. сл.	—	1,83	о. с.	040; 427	1,260	о. о. сл.	—
3,07	о. о. с.	220	1,76	о. о. сл.	605	1,225	о. сл.	—
2,97	с.	222	1,71	о. о. сл.	—	1,185	о. о. сл.	—
2,80	с.	400; 008	1,67	с.	620	1,160	о. о. сл.	260
2,70	о. сл.	402	1,61	о. сл.	607	1,110	сл.	840
2,52	о. сл.	404	1,59	о. о. сл.	—			
2,48	о. сл.	027	1,53	ср.	440			
2,28	ср. с.	209	1,50	о. о. сл.	609			
2,15	ср.	423	1,43	о. сл.	628			

Морфологически разновидности тоберморита $11,3$ Å могут существенно отличаться друг от друга. Бесцветные тонкие удлиненные пластинки или узкие таблички; двусный; удлинение положительное по оси b ; спайность перпендикулярна (001); $n_g=1,575$, $n_m=1,571$, $n_p=1,570$; $2V$ — небольшой. Природные разновидности могут быть представлены октаэдрическими пластинчатыми кристаллами размером в поперечнике до нескольких мкм. Для этих кристал-

лов характерна совершенная спайность по (001) и хорошая по (100), удлинение параллельно оси b . Внешний вид под электронным микроскопом тоберморита 11,3 Å — плоские пластинки или планки, обычно октаэдрические, реже — волокна. ИКС (синтетический тоберморит 11,3 Å): полосы поглощения при (см^{-1}) 3365; 1635; 1206; 1173; 1140; 1075; 1027; 977; 930; 897; 747; 675; 633; 610; 524; 479; 450. При нагревании до 260°C обычная разновидность тоберморита 11,3 Å теряет часть воды и переходит в тоберморит 9,3 Å; при 800—850°C образуется волластонит. ДТА: (—) 230—240 (дегидратация); (+) 830—850°C (кристаллизация волластонита). Потеря массы (по статическому методу) в пределах температур 100—300°C. Плотность 2,44; 2,42—2,46 г/см³. Твердость 2,5; 4. Растворяется в HCl. Синтетический стабильный продукт может быть получен в среде насыщенного водяного пара обработкой под давлением водной суспензии С—S—Н (I) от 110 до 140°C в течение от 1 до 3 месяцев. Более быстро тоберморит 11,3 Å можно получить в среде насыщенного пара под давлением из смеси извести и кремнезема при температуре 170—180°C, однако полученный продукт метастабилен и имеет тенденцию к переходу в ксонотлит. Хорошим методом синтеза тоберморита 11,3 Å можно считать обработку С—S—Н (I) или смеси извести и кварца паром при температуре около 250°C под высоким давлением (74,6—166,6 МПа). Природный минерал. Главный компонент связующего вещества в большинстве автоклавных цементно-кремнеземистых и известково-кремнеземистых продуктов.

Тоберморит 10 Å. Кристаллический гидросиликат кальция, встречающийся в некоторых образцах прорастаний в минерале крестоморите, а иногда в чистом виде в форме различных разновидностей. Мало исследован. Орторомбическая сингония; $a=11,2$, $b=7,32$, $c=20,5$ Å. Плотность 2,5—2,6 г/см³.

5CaO·6SiO₂·(0—2)H₂O — тоберморит 9,3 Å. Приблизительная структурная формула Ca₅[Si₆O₁₈H₂]. Возможно метастабильная фаза, не имеющая области стабильного существования. Имеет сходство с риверсайдитом. Орторомбическая сингония; $a=11,2$, $b=7,32$, $c=18,6$ Å. Габитус кристаллов — пластинки; $n_g=1,605$, $n_m=1,601$, $n_p=1,600$. Под электронным микроскопом имеет вид пластинок обычно октаэдрической формы или реже — волокон. ДТА: слабо выраженный эффект при (+) 800—850°C. Потеря массы (по статическому методу) в пределах температур 300—800°C. Конечный продукт обжига β-CS. Плотность 2,6—2,7 г/см³. Образуется при нагревании тоберморита 11,3 Å на воздухе при 300°C. Гидротермальным синтезом из тонкодисперсных известково-кремнеземистых материалов не получен. Встречается в природе как компонент прорастаний в минерале крестоморите.

Тоберморитовый гель — близкие к аморфным, слабозакристаллизованные гидросиликаты тоберморитоподобной группы с отношением CaO/SiO₂, вероятно, всегда $\geq 1,5$. Указанное отношение может меняться (например, в тесте из C₃S и β-C₂S от 1,39 до 1,73). Количество воды также переменное и соответствует примерно количеству

воды в гидросиликате типа С—S—Н (II). Элементарная ячейка орторомбическая с примерными параметрами: $a=5,59$, $b=3,64$, $c=9,3$ Å. Рентгенограмма содержит 1—3 слабые линии с d , Å: 3,05, 2,78 и 1,82. Морфология тоберморитов, близких к аморфным, различна в зависимости от состава и условий образования. Под электронным микроскопом — деформированные пластинки неправильной формы размером в несколько сот ангстремов в поперечнике, сморщенные листочки фольги, волокна. ДТА: (—) 120°C (дегидратация). Потеря массы (по статическому методу) в основном в пределах температур 20—700°C. Конечный продукт обжига β -C₂S. Имеет большую удельную поверхность порядка 250—450 м²/г и более. Плотность тоберморитового геля с формулой Ca₃Si₂O₇·2H₂O (после равновесной сушки при давлении водяного пара над льдом при —78°C) ~2,86 г/см³. Без существенного изменения структуры Al₂O₃ в тоберморитовом геле может замещать SiO₂. Тоберморитовый гель с содержанием в твердом растворе до 4—5% Al₂O₃ может быть приготовлен в гидротермальных условиях. Образуется при твердении портландцемента и смешанных цементов на его основе в обычных условиях, при гидратации C₃S и β -C₂S в тесте. При гидратации силикатов кальция в суспензии образуется в виде начального продукта, превращается затем в продукты с более упорядоченной структурой. Является наиболее важной составной частью затвердевшего портландцементного камня и бетона.

6CaO·2SiO₂·3H₂O — гидрат трехкальциевого силиката ($M=510,79$; состав, %: CaO 65,89; SiO₂ 23,53; H₂O 10,58; Ca 47,09; Si 11,00; H 1,18; O 40,73). Вероятная структурная формула Ca₄[Si₂O₇](OH)₂·2Ca(OH)₂ или Ca₆[Si₂O₇](OH)₆. Ромбическая сингония, $a=17,2$, $b=10,5$, $c=7,63$ Å. Образует длинные волокнистые или игольчатые кристаллы с повторяющимся расстоянием вдоль оси волокон 7,48 Å. $n_g=1,597$, $n_p=1,589$. Под электронным микроскопом в цементе, гидратированном при повышенных температурах, наблюдается в виде переплетенных иголок. ДТА: (—) 565 (500); (—) 720°C (ступенчатая дегидратация). Потеря массы (по статическому методу) в основном в пределах температур 420—550°C. Кристаллические фазы, образующиеся при разложении, γ -C₂S и CaO. Плотность 2,61 г/см³. Получается из C₃S или других исходных материалов с соответствующим отношением Ca/Si при температурах от 200 до 350°C в среде насыщенного пара под давлением. Из C₃S образуется и при более низких температурах. При давлении насыщенного пара синтетический продукт, как правило, содержит примеси (гидрата α -C₂S; кальциевого хондродита). В природе не обнаружен. Встречается в продуктах гидратации цемента в условиях автоклавной обработки.

6CaO·3SiO₂·H₂O — деллаит (синонимы: фаза Y; C₂SH (D); C₂SH_{0,5}) ($M=534,74$; состав, %: CaO 62,92; SiO₂ 33,71; H₂O 3,37; Ca 44,97; Si 15,76; H 0,38; O 38,88). Вероятная структурная формула Ca₆[Si₂O₇](SiO₄)(OH)₂. Триклинная сингония; $a=6,85$, $b=6,95$, $c=12,90$ Å; $\alpha=90^\circ 45'$, $\beta=97^\circ 20'$, $\gamma=98^\circ 15'$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
6,90	2	2,860	2	2,270	1
4,61	1	2,823	4	2,243	1
3,435	7	2,736	1	2,135	1
3,349	2	2,718	2	2,002	1
3,293	2	2,634	2	1,936	1
3,258	2	2,594	1	1,725	1
3,209	1	2,556	2	1,716	2
3,067	5	2,488	1	1,635	1
2,986	4	2,473	1		
2,890	2	2,290	10		

Кристаллизуется в виде пластинок и призм, часто наблюдается двойникование; $n_g=1,661$, $n_m=1,661$, $n_p=1,650$. ИКС (рис. 70). Отличается большой термической стабильностью. ДТА: (—) 690°C (дегидратация); (---) 980°C. Конечным продуктом дегидратации является неориентированный $\beta=C_2S$. Плотность 2,94—2,98 г/см³. Легко получается из различных исходных продуктов (полиморфных разновидностей C_2S , известково-кремнеземистых смесей, гидрата $\alpha-C_2S$ и др.) при температурах от 350 до 800°C и давлении от давления насыщенного пара до 196 МПа. Обнаружен в природе.

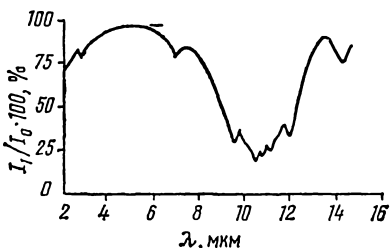


Рис. 70. Инфракрасный спектр поглощения гидросиликата кальция C_6S_3H

$6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$ — ксонотлит
 ($M=715,00$; состав, %: CaO 47,06; SiO_2 50,42; H_2O 2,52; Ca 33,63; Si 23,57; H 0,28; O 42,52). Вероятная структурная формула $Ca_6[Si_6O_{17}] \cdot (OH)_2$. Варианты состава: C_5S_5H ; $CSH_{0,18}$; C_3S_3H . Моноклинная сингония; $a=16,5$, $b=7,33$, $c=7,03 \text{ Å}$; $\beta \approx 90^\circ$; $Z=2$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
8,5	2	2,34	3	1,575	1
7,05	5	2,25	3	1,519	3
4,27	5	2,04	9	1,427	2
3,96	2	1,95	9	1,393	2
3,65	7	1,84	5	1,348	1
3,23	7	1,756	3	1,319	1
3,07	10	1,710	5	1,306	2
2,83	6	1,687	2	1,252	1
2,71	5	1,655	2	1,220	1
2,65	2	1,639	2	1,125	1
2,51	5	1,598	1	1,106	2

Кристаллизуется в виде призматических кристаллов или волокнистых и игольчатых агрегатов, удлинённых параллельно оси b ; спайность, возможно, по (001); положительный; удлинение положительное; $n_g=1,594$, $n_m=1,583$, $n_p=1,583$; 2 V — малый; бесцветный или розоватый. Под электронным микроскопом имеет вид длинных тонких иголок (получен при 200°C; $C/S=1$) или волокон. ИКС (синтетический ксонотлит): полосы поглощения при (см^{-1}) 3607, 1198, 1137, 1078, 1000, 973, 927, 710, 671, 633, 609, 534, 493, 476, 456, 415. ИКС (природный ксонотлит): полосы поглощения при (см^{-1}) 3608, 1197, 1138, 1063, 1000, 971, 925, 708, 670, 634, 610, 535, 493, 478, 462, 455, 410. ДТА: (—) 775—800°C (дегидратация). По другим данным эффект дегидратации соответствует температурам 800; 880; 775°C. Потеря массы (по статическому методу) при 680—700°C. Конечный продукт дегидратации — ориентированный волластонит. Плотность 2,70; 2,67—2,71 г/см³. Твердость 6,5. Разлагается кислотами и содовым раствором. Получается из стехиометрической смеси известия и кварца в гидротермальных условиях в интервале температур 200—400°C. При 200°C для получения хорошо оформленных кристаллов требуется около 100 ч, при 300° — 5—10 ч. Распространенный в природе минерал. Может присутствовать в известково-песчаных изделиях автоклавного твердения. Встречается в накипях котлов.

6CaO · 10SiO₂ · 3H₂O — **трускоттит** ($M=991,37$; состав, %: Ca 33,94; SiO₂ 60,61; H₂O 5,45; Ca 24,26; Si 28,33; H 0,61; O 46,80). Состав точно не установлен. Другие варианты состава: 3CaO · 6SiO₂ · 2H₂O; CaO · 2SiO₂ · 0,5H₂O. Не исключена возможность, что состав изменяется внутри области C₂SH—C₆S₁₀H₃. Кристаллическая структура точно не определена. Характерно наибольшее базальное расстояние 19 Å. Гексагональная сингония; $a=9,72$, $c=18,71$ Å.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
19	10	2,04	4	1,439	2
9,4	10	1,921	4	1,417	1
7,65	6	1,893	2	1,407	4
6,30	4	1,836	8	1,348	4
5,02	2	1,801	4	1,316	4
4,65	6	1,762	4	1,298	2
4,13	10	1,750	6	1,266	1
3,8	6	1,717	1	1,240	2
3,71	4	1,690	1	1,215	1
3,47	6	1,652	4	1,181	4
3,14	10	1,618	1	1,175	1
2,83	10	1,585	2	1,165	4
2,63	10	1,565	2	1,055	2
2,49	2	1,557	2	1,035	4
2,42	2	1,507	4		
2,08	4	1,469	2		

Образует бесцветные спутанно-волокнистые массы или волокнистые и пластинчатые кристаллы; отрицательный; $n_g=1,549$, $n_m=$

$=1,549$, $n_p=1,528$. ДТА: (—) 600—700°C (дегидратация); (+) 800—850°C (кристаллизация продукта дегидратации). Потеря массы (по статическому методу) в интервале температур 20—300 и 700—800°C. Конечный продукт разложения α -CS. Плотность 2,47; 2,35 г/см³. Твердость 4. Растворяется в HCl с выделением студенистого кремнезема. Получается при гидротермальной обработке гелей, стекол и смесей извести с кремнеземом соответствующего состава при температуре от 200 до >300°C и давлении от соответствующего насыщенному пару до нескольких сот МПа. Получен из геля состава CS₂H₃ при 300—400°C, а также из CaO и кремнекислоты с отношением CaO/SiO₂ при 220°C за 112 суток. Может быть получен обработкой гиролита при 210—265°C и давлении 137,2 МПа. Встречается в природе в виде спутанно-волокнистых масс.

8CaO·3SiO₂·3H₂O — фаза X ($M=682,93$; состав, %: CaO 65,69; SiO₂ 26,39; H₂O 7,92; Ca 46,95; Si 12,34; H 0,88; O 39,83).

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
8,45	2	2,950	4	2,372	1	1,811	6
5,435	7	2,920	6	2,326	1	1,783	1
4,351	2	2,815	2	2,144	1	1,727	1
4,220	6	2,781	4	2,110	1	1,700	2
4,020	2	2,716	6	2,026	1	1,690	10
3,832	4	2,582	2	1,914	6	1,665	2
3,708	1	2,561	4	1,901	2	1,558	1
3,346	6	2,526	3	1,875	1	1,461	1
3,143	1	2,498	2	1,855	1		
3,043	6	2,481	1	1,829	2		

Образует слабо развитые кристаллы с косым погасанием около 18° и отрицательным удлинением; положительный; $n_g=1,636$, $n_p=1,630$, $2V$ — очень мал.

9CaO·6SiO₂·H₂O — фаза Z ($M=883,24$; состав, %: CaO 57,14; SiO₂ 40,82; H₂O 2,04; Ca 40,84; Si 19,08; H 0,23; O 39,85). Соединение, трудно отличимое от ранкинита. Параметры решетки: $a=5,07$, $b=11,3$, $c=23$ Å.

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
5,10	2	2,883	10	2,264	1
4,76	1	2,840	1	1,964	3
4,18	1	2,733	1	1,902	2
3,970	2	2,673	8	1,833	3
3,758	1	2,549	2	1,749	2
3,670	1	2,481	2	1,692	1
3,559	4	2,424	3	1,570	1
3,057	8	2,350	2	1,489	1

Мелкие зерна; $n_g=1,654$, $n_p=1,649$. ИКС (рис. 71). Устойчив при температурах до 800°C и умеренном давлении водяного пара. Получается из геля SiO_2 и CaO с соотношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2$ при 443°C и давлении 97,4 за 6 суток; при 500 и 600°C и 137,2 МПа за 3 суток; при 750°C и 137,2 МПа за 2 суток.

$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ — бассанит (полуводный гипс) ($M=145,15$; состав, %: CaO 38,63; SO_3 55,16; H_2O 6,21; Ca 27,61; S 22,09; H 0,69; O 49,60). Различают две разновидности полуводного гипса: α - и β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: моноклинная сингония; $a:b:c=1,744:1,852$; $\beta=90^\circ36'$; бесцветные кристаллы псевдогексагональной формы, обычно с двойниками по (100); $n_g=1,583$; $n_m=1,561$, $n_p=1,559$; по другим данным $n_g=1,57$, $n_p=1,55$ или $n_g=1,556$, $n_p=1,550$; (+) $2V=14^\circ$; ДТА: (—) 200 — 210°C (дегидратация); плотность 2,72 г/см³, твердость 2. β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: гексагональная сингония; $a=6,83$, $c=6,25$ Å; бесцветные кристаллы в виде гексагональных призм, встречаются также игольчатые кристаллы с шелковистым блеском; одноосный, положительный, $n_e=1,586$, $n_o=1,558$; вода цеолитная, находится в каналах кристаллической структуры; плотность 2,75 г/см³. Обе разновидности имеют весьма сходные ИК спектры; спектр β -формы характеризуется четкой полосой поглощения около 1008 см^{-1} , обусловленную связью S—O, которая практически отсутствует на спектре α -формы; по некоторым данным в области 700 — 500 см^{-1} спектр β -формы имеет две полосы при 655 и 600 см^{-1} с одинаковой интенсивностью, а у α -формы в этой области фиксируется лишь один мультиплет при 597 см^{-1} . Рентгенографически обе формы мало различимы.

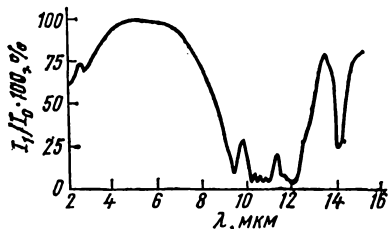


Рис. 71. Инфракрасный спектр поглощения гидросиликата кальция $\text{C}_9\text{S}_6\text{H}$

Дифракционная характеристика:

d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl	d , Å	I	hkl
5,98	о. с.	10.0	2,20	о. о. сл.	20.2	1,60	о. о. сл.	31.1	1,21	сл.	41.2
4,35	о. о. сл.	10.1	2,12	с.	21.1	1,53	о. сл.	21.3; 10.4	1,17	о. о. сл.	—
3,45	с.	11.0	1,99	о. сл.	30.0	1,47	сл.	31.2	1,15	о. сл.	—
2,98	о. о. сл.	20.0	1,89	ср.	30.1	1,44	о. сл.	30.3	1,13	о. о. сл.	—
2,78	о. о. с.	10.2	1,84	о. с.	21.2	1,35	о. сл.	40.2	1,12	о. о. сл.	—
2,69	о. сл.	20.1	1,72	сл.	22.0	1,29	ср. с.	21.4	1,11	о. о. сл.	—
2,33	сл.	11.2	1,69	с.	30.2	1,26	ср.	32.2	1,09	о. о. сл.	—
2,26	о. о. сл.	21.0	1,65	ср.	31.0	1,24	ср.	30.4	1,08	о. сл.	—

α - и β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ образуются при частичной дегидратации двухводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре ~ 115 — 120°C , при-

чем α -форма возникает при дегидратации в условиях повышенного давления водяного пара, а β -форма — при нормальном давлении. $\hat{\alpha}$ -форма представляет собой основную фазу так называемого высокопрочного или технического гипса, обладающего по сравнению с β -формой повышенной прочностью; β -форма — основная фаза строительного или штукатурного гипса.

$6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — скоутит ($M=815,09$; состав, %: CaO 48,16; SiO_2 44,23; CO_2 5,40; H_2O 2,21; Ca 34,42; Si 20,68; C 1,47; H 0,25; O 43,18). Структурная формула $\text{Ca}_7[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Предположительно может быть получен под давлением в паровой среде, содержащей CO_2 , при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$. Природный минерал.

$3\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — зеофиллит ($M=480,61$; состав, %: CaO 35,01; SiO_2 37,51; CaF_2 16,24; H_2O 11,24; Ca 33,36; Si 17,53; F 7,90; H 1,26; O 39,95). Вероятная структурная формула $\text{Ca}_4[\text{Si}_3\text{O}_8]\text{F}_2 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Псевдогексагональные кристаллы, подобные кристаллам слюды. Обнаруживает некоторое сходство с гиролитом. Природный минерал. Синтетически не получен.

$\text{K}_2\text{O} \cdot 28\text{CaO} \cdot 48\text{SiO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ — рейерит ($M=4818,72$; состав, %: K_2O 1,95; CaO 32,95; SiO_2 59,85; H_2O 5,61; K 1,62; Ca 23,29; Si 27,98; H 0,63; O 46,48). Структурная формула $\text{KCa}_{14}[\text{Si}_{24}\text{O}_{60}](\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Тригональная сингония; $a=9,72$, $b=18,71$ Å. $n_{\text{ср}}=1,560$. ИКС (рис. 72). Температура дегидратации 800°C , продукт дегидратации — псевдоволластонит. Плотность $2,47 \text{ г/см}^3$.

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — бишовит (бишофит) ($M=203,30$; состав, %: MgCl_2 46,83; H_2O 53,17; Mg 11,96; Cl 34,87; H 5,95; O 47,22). Моноклинная сингония. Отношение кристаллографических осей: $a : b : c = 1,387 : 1 : 0,854$; $\beta = 93^\circ 42'$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
5,8	15	2,55	3	1,78	8
4,10	100	2,46	3	1,72	10
3,57	15	2,31	15	1,63	3
2,98	20	2,23	25	1,59	3
2,88	50	2,15	8	1,480	10
2,72	44	2,05	18	1,420	3
2,65	75	1,84	31	1,390	10
				1,365	3

Короткие бесцветные или белые призматические кристаллы; $n_g=1,528$, $n_m=1,507$, $n_p=1,495$; (+) $2V=79^\circ 24'$. ДТА: (—) $116-120^\circ\text{C}$ (плавление с одновременным разложением до четырехводно-

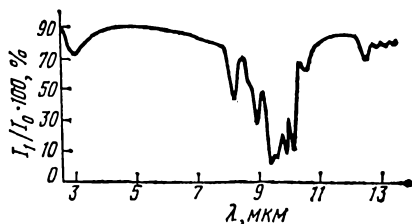


Рис. 72. Инфракрасный спектр поглощения рейерита

го гидрата); (—) 155—190 (переход четырехводного гидрата в двухводный с одновременным кипением); (—) 230 (переход двухводного гидрата в одноводный с одновременным разложением соли); (—) 300 (разложение одноводного гидрата); (—) 470—540°C (диссоциация безводного продукта). $T_{пл} = 116,7^\circ\text{C}$. Плотность 1,59 г/см³. Твердость 1—2. Сильно гигроскопичен, расплывается на воздухе; хорошо растворим в воде, растворяется в этиловом спирте.

3MgO·MgCl₂·11H₂O — триоксигидрохлорид магния ($M = 414,34$; состав, %: MgO 29,18; MgCl₂ 22,98; H₂O 47,84; Mg 23,46; Cl 17,11; H 5,35; O 54,06). Единственная стабильная фаза в системе MgO—MgCl₂—H₂O при концентрации раствора MgCl₂ более 1,5 моль/л. Дифракционная характеристика (d , Å): 8,3 (10); 6,1 (4); 4,08 (6); 3,88 (9); 2,71 (6); 2,46 (8). Бесцветные кристаллы неправильной, часто удлинённой формы; $n_{ср} = 1,510$; слабое двупреломление. ДТА: (—) 150—180 и (—) 200—220°C (ступенчатая дегидратация); (—) 500—520°C (разложение). Плотность 1,86 г/см³. Растворяется в воде, HCl. Образует, возможно, как одна из гидратных фаз при твердении каустического магнезита, затворяемого раствором MgCl₂.

3MgO·2MgSO₄·8H₂O — гидроокисульфат магния ($M = 505,76$; состав, %: MgO 39,84; SO₃ 31,66; H₂O 28,50; Mg 24,03; S 12,68; H 3,19; O 60,10). Основной дифракционный максимум $d = 5,06$ Å. ДТА: (—) 230—250; 350—390 и 630—680°C. Присутствует в затвердевшем каустическом доломите, затворенном раствором MgSO₄.

5MgO·MgCl₂·13H₂O — пентооксигидрохлорид магния ($M = 530,93$, состав, %: MgO 37,96; MgCl₂ 17,93; H₂O 44,11; Mg 27,47; Cl 13,36; H 4,93; O 54,24). Метастабильная фаза в системе MgO—MgCl₂—H₂O, устойчивая существующая при концентрации MgCl₂ в растворе от 1,5 до 3 моль/л. Бесцветные игольчатые кристаллы, слабо анизотропные с прямым погасанием и отрицательным удлинением; $n_{ср} = 1,525$. Дифракционная характеристика (d , Å): 7,7 (10), 4,17 (9), 2,72 (3), 2,43 (7), 2,39 (8), 1,965 (3). ДТА: (—) 160—170; (—) 350—370°C (ступенчатая дегидратация); (—) 480—500°C (разложение). Плотность 1,89 г/см³. Растворим в воде, HCl. Присутствует в затвердевшем каустическом магнезите, затворенном раствором MgCl₂.

MgSO₄·6H₂O — гексагидрат сульфата магния ($M = 228,46$, состав, %: MgO 17,64; SO₃ 35,05; H₂O 47,31; Mg 10,64; S 14,04; H 5,29; O 70,03). Моноклинная сингония; $a = 10,06$, $b = 7,16$, $c = 24,39$ Å, $\beta = 98^\circ 14'$. Наиболее интенсивные дифракционные максимумы с d , Å: 4,40, 2,92, 4,04. Кристаллизуется в виде толстых базальных табличек или призм с совершенной спайностью по (100), бесцветный, белый, иногда бледно-зеленый, $n_g = 1,456$, $n_m = 1,453$, $n_p = 1,426$, (—) $2V = 38^\circ$. Плотность 1,75; 1,56 г/см³. Твердость 2. Получают из водного раствора при температуре 48—69°C.

MgSO₄·7H₂O — эпсомит ($M = 246,47$; состав, %: MgO 16,35; SO₃ 32,48; H₂O 51,17; Mg 9,86; S 13,01; H 5,73; O 71,40). Ромбическая сингония (имеются данные о существовании второй разновидности MgSO₄·7H₂O, принадлежащей к моноклинной сингонии); $a = 11,96$, $b = 12,05$, $c = 6,879$ Å; $Z = 4$. Наиболее сильные дифракционные мак-

симумы с d , Å: 4,21; 5,35; 2,68. Призматические, часто волокнистые кристаллы с ясной спайностью по (010) и несовершенной по (101); бесцветный; двуосный; отрицательный; $n_g=1,4608$ (D); $n_m=1,4554$ (D); $n_p=1,4325$ (D). ДТА: (—) 55—58°C (плавление с переходом в гексагидрат); (—) 85—90 (плавление гексагидрата); (—) 105—110 (выкипание раствора); (—) 125 (дегидратация); (—) 135—145 (дегидратация); (—) 185—195 (дегидратация до моногидрата); (—) 320—340°C (полное обезвоживание). Плотность 1,677 г/см³. Твердость 2,5. Образует непрерывные твердые растворы с $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. С сульфатами Mn, Fe, Cu и Co образует ограниченные твердые растворы. Растворяется в воде, этиловом спирте и глицерине. Кристаллизуется из водного раствора при температуре несколько ниже 50°C.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ — бора (тинкал) ($M=381,37$; состав, %: Na_2O 16,25; B_2O_3 36,51; H_2O 47,24; Na 12,06; B 11,34; H 5,28; O 71,32). Моноклинная сингония; $a=11,84$, $b=10,63$, $c=12,32$ Å; $\beta=107^\circ 35'$. Наиболее интенсивные дифракционные максимумы d , Å: 2,57; 2,84; 4,86. Призматические кристаллы, спайность совершенная по (100) и ясная по (110), встречается двойникование; $n_g=1,4724$ (D); $n_m=1,4694$ (D), $n_p=1,4467$ (D); (—) $2V=39^\circ 28'$ (красный свет). Полностью обезвоживается при нагревании до 350—400°C до безводного $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, который плавится при 878°C. Расплав легко образует стекло. Плотность 1,70 г/см³. Твердость 2. Растворимость в воде при 30°C 39 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в 1 л воды. Получают из водного раствора борной кислоты и карбоната натрия при обычной температуре. В промышленности получают из природного минерала кернита — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Природный минерал.

Полимеры, применяемые для модифицирования вяжущих материалов и изделий на их основе

В последние годы в связи с развитием новых отраслей техники значительно возросли требования к бетонам на основе минеральных вяжущих веществ. Бетонные конструкции все в большей степени подвергаются воздействию различных агрессивных сред (на химических заводах, установках по очистке сточных вод и т. д.), повышенным динамическим и ударным нагрузкам (высокоскоростные железнодорожные пути, фундаменты под вибрирующее оборудование), а также облучению радиоактивными веществами.

Для повышения качества минеральных вяжущих веществ, получения на их основе бетона со специальными свойствами и увеличения долговечности конструкций из сборного и монолитного бетона в качестве модификаторов свойств бетонов используют различные органические и неорганические соединения. Путем введения в бетонную смесь модифицирующих добавок представляется возможным направленно воздействовать на кинетику твердения вяжущих веществ, изменять реологические свойства бетонных смесей, обеспечивать твердение бетонов в условиях отрицательных температур, предотвращать коррозию стальной арматуры и пр.

Один из путей модифицирования свойств бетонов — введение в их состав органических мономеров (низкомолекулярных веществ, молекулы которых способны вступать в реакцию друг с другом или с молекулами других веществ, образуя полимеры), олигомеров (соединений, по молекулярной массе занимающих промежуточное положение между мономерами и полимерами, до $1,5 \cdot 10^4$), а также высокомолекулярных соединений.

Указанные классы органических, а также кремнийорганических и ряд неорганических соединений используют в качестве модификаторов двумя путями: 1) добавляют в бетонную смесь при ее приготовлении; 2) пропитывают затвердевший бетон мономерами или олигомерами с последующей их полимеризацией или поликонденсацией.

Большинство полимерных добавок, вводимых в бетонную смесь, армирует и уплотняет бетон, повышает сцепление свежееуложенной бетонной смеси с затвердевшим бетоном. Полимерные добавки в основном используют в бетонных или растворных смесях, предназначенных для ремонта или поверхностной обработки бетонных сооружений.

Полимерные добавки по их свойствам можно разбить на три группы: латексы; жидкие полимеры; растворимые в воде полимеры.

Латексы, представляющие собой дисперсии твердых полимерных частиц в воде,— наиболее распространенные полимерные добавки к цементу. При этом полимеры могут быть эластомерными (каучукообразными) или аморфными термопластами.

Дисперсия обычно содержит около 50% воды, которая при твердении бетонной смеси участвует в процессах гидратации цемента. Латексы получают полимеризацией эмульсии жидких мономерных частиц в воде, поэтому латексы иногда относят к эмульсиям.

В бетонную смесь в качестве основных эластомерных полимеров, используемых в виде латексов, вводят натуральный, бутадиенстирольный, бутадиенакрилонитрильный, полихлоропреновый и другие виды синтетических каучуков.

Основные термопластичные полимеры, используемые в виде водных дисперсий,— поливинилацетат и сополимеры винилацетата с такими мономерами, как винилхлорид, винилиденхлорид, дибутилмалеинат и винилпропионат; полистирол и сополимеры стирола с различными акриловыми мономерами; поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида с такими мономерами, как винилиденхлорид и винилпропионат; полиакрилаты и их сополимеры.

В цементные растворы и бетоны добавляют также жидкие полимеры терморезактивного типа — полиэфир и эпоксины, отверждаемые в процессе гидратации цемента. Преимущество таких добавок состоит в том, что они придают бетонам и растворам повышенную термическую стабильность, а наличие пространственной сетки в реактопласте увеличивает сопротивляемость бетонов к воздействию агрессивных растворов.

В бетоны вводят также растворимые в воде полимеры, например такие терморезактивные полимеры, как фенолоформальдегид, мочевиноформальдегид, меламиноформальдегид, и термопластичный полимер — поливиниловый спирт.

Обычно полимеры добавляют в бетонную смесь в пропорции от 0,05 до 0,2 кг полимера на 1 кг цемента. Эта пропорция называется полимерцементным отношением.

Второе направление молифицирования свойств бетонов основано на пропитке уже затвердевших бетонных изделий, конструкций или сооружений жидкими мономерами или олигомерами. Будучи введенными в поровое пространство бетона, эти модифицирующие соединения полимеризуются, переходя в водонерастворимое состояние, уплотняя таким образом бетон, что резко повышает устойчивость его поверхностных слоев к воздействию агрессивных растворов.

В настоящее время в строительстве для этой цели в основном используют мономеры стирола и метилметакрилата, а также некоторые виды олигоэфиракрилатов.

Ниже приведены наиболее важные характеристики ряда олигомеров и полимеров, используемых для модифицирования бетонов.
...— CH_2 — CH_2 —... — полиэтилен (ПЭ). ДТА ПЭ низкого давле-

ния (высокой плотности): (—) 135°C (плавление кристаллов); (+) 260 (образование гидроперекисных групп — 1-й этап окисления); (—) 375 (разрыв слабых связей); (—) 450 (деполимеризация); (+) 610°C (окисление деполимеризованных обрывков цепи). ДТА ПЭ высокого давления (низкой плотности): (—) 120 (плавление кристаллов); (+) 260 (образование гидроперекисных групп — 1-й этап окисления); (—) 410 (разрыв слабых связей); (—) 460 (деполимеризация); (+) 575°C (окисление обрывков деполимеризованной цепи). Продукты термодеструкции — мономер, большие осколки цепей. ИКС: сильные полосы поглощения при (см⁻¹) 2925; 2853; 1470; 1351; 721 (колебания групп —CH₂—). Нерастворим в воде. Плотность ПЭ 0,92—0,96 г/см³. Твердость ПЭ высокого давления 13,7—245 МПа, низкого давления 44,1—56,8 МПа. Температурный диапазон эксплуатации: —60 — +100°C.

...—O—CH₂—CH₂—...—полиоксэтилен (ПОЭ) — полиформальдегид (ПФА). ДТА: (—) 172°C (плавление полимера); (—) 360°C (деполимеризация). ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 1250—1000 (широкая сильная полоса с максимумом при 1111, относимая к колебаниям групп C—O—C); 3015, 2940, 1437, 1386 (полосы средней интенсивности, относимые к скелетным колебаниям групп CH₂). Температурный диапазон эксплуатации от —40 до +80°C. При постоянной эксплуатации в воде набухание составляет около 1%. Не стоек к действию минеральных кислот, устойчив к щелочам. Прочность на сжатие 107,8—127,4 МПа, на растяжение 63,7—68,6 МПа. Твердость 147—245 МПа. Плотность 1,43 г/см³.

...—CH₂— $\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$ —... — полипропилен (ПП). ДТА изотактического

ПП: (—) 160°C (плавление); (+) 270; (—) 470°C (деполимеризация). ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 2950—2960 и 1460 (колебания групп CH₃); 1163; 1045; 971; 840 (полосы средней интенсивности). Нерастворим в воде. Температурный диапазон эксплуатации от —20 до +300°C. Прочность на сжатие 58,8—68,6 МПа на растяжение 24,5—39,2 МПа. Твердость 61,7 МПа. Плотность 0,9—0,91 г/см³.

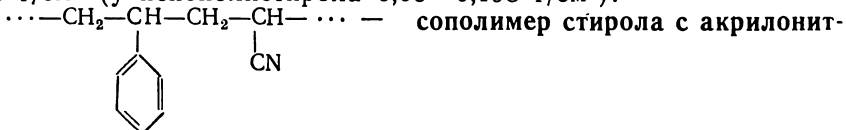
...—CH₂— $\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$ —... — полиизобутилен (ПИБ). ДТА: (—) 300—

400°C (деполимеризация). Продукты термодеструкции — мономер, димер, тример, тетрамер. ИКС (см⁻¹): 1470 (сильная полоса, относимая к колебаниям групп —CH₂—); 1227 [—C—(CH₃)₂]; 1389; 1370 (дублет, —CH₃); 952,5; 934,6 (дублет, скелетные колебания групп —C—C—).

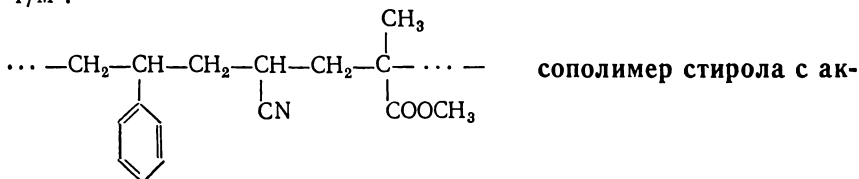
...—CH₂— $\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$ —... — полистирол (ПС). ДТА: (—) 240°C (плав-



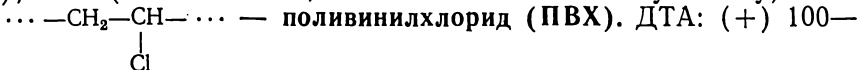
ление); 220—260 (деструкция по кислородсодержащим связям); (+) 270—290°C (деструкция по алифатическим связям). Температура стеклования (изотактического) 80°C. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 700; 760; (сильные полосы, относящиеся к колебаниям монозамещенного бензольного ядра); 1250—833; 1667—1645. Продукты термодеструкции — мономер, димер, тример, тетрамер. Температурный диапазон эксплуатации от —50 до +60°C. В воде нерастворим. Прочность на сжатие 29,4—43,1 МПа, на растяжение 78,4—109,8 МПа. Твердость 107,8—117,6 МПа. Плотность 1,05—1,06 г/см³ (у пенополистирола 0,06—0,198 г/см³).



рилом. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 760, 700 (сильные интенсивные полосы, относящиеся к колебаниям монозамещенного бензольного ядра); 1600 (средняя, четкая полоса, относящаяся к колебаниям бензольного ядра); 2237 (узкая полоса, характерная для колебаний групп —С≡N). Нерастворим в воде. Температурный диапазон эксплуатации выше, чем у полистирола. Прочность на сжатие 35,3—51 МПа. Твердость 161,7—186,2 МПа. Плотность 1,1 г/м³.



рилонитрилом и метилметакрилатом (МСН). ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 2237 (узкая четкая полоса, относимая к колебаниям групп —С≡N); 1724 (сильная, колебания групп —С=O); 1282; 1255; 1170; 1149 (сильные полосы, характерные для групп С—O); 760; 700 (полосы, относимые к монозамещенному бензольному кольцу); 1600 (четкая полоса, относимая к бензольному кольцу).

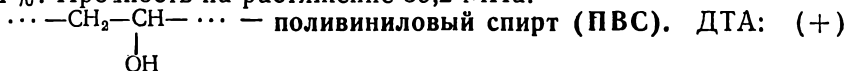


150°C (кристаллизация ПВХ); (—) 200—220 (плавление ПВХ); (—) 250—280 (дегидрохлорирование ПВХ, потеря около 60% первоначальной массы), (+) 400°C (термоокислительная деструкция дегидрохлорированного ПВХ). Продуктом термической деструкции является в основном хлористый водород. Температура стеклования 80°C. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 1429 (колебания групп —CH₂—); 1333; 1250; 689 (колебания групп —CH); 635; 615 (колебания групп С—Cl); 1099; 971; 833 (полосы средней интенсивности, относящиеся к скелетным колебаниям групп —С—С—). Плотность 1,35—1,43 г/см³. Температурный диапазон эксплуатации от —10 до +60°C. Нерастворим в воде. Водопоглощение за 24 ч

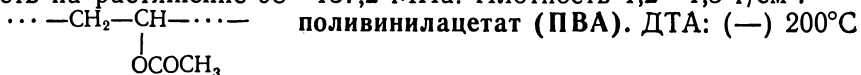
0,1—0,3%. Прочность на сжатие 76,4—156,8 МПа, на растяжение 39,2—58,8 МПа.



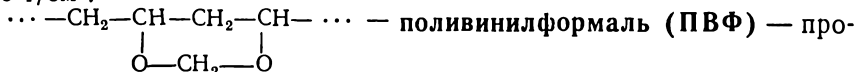
вании свыше 130 начинается разложение с отщеплением HCl, при 200 образуется метилхлорид, при пиролизе (400—500°C) образуются тройные связи, препятствующие дальнейшему разложению остатка. Потери массы при 500—600°C ~ 60%. Продукт термодеструкции — хлористый водород. Температура стеклования — 19°C. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 1047; 1070 (четкий дублет, относимый к скелетным колебаниям групп —C—C—); 754; 657; 603; 531 (сильные полосы, относимые к колебаниям групп C—Cl₂); 1399 (средней интенсивности полосы, характерные для групп —CH₂—). При обычных температурах ПВИХ устойчив к кислотам и щелочам. Плотность 1,6—1,875 г/см³. Водопоглощение за 24 ч 0,01%. Прочность на растяжение 39,2 МПа.



160°C (плавление); (—) 230—260 (деструкция); (+) 380 (окисление продуктов деструкции); (—) 425°C (деструкция окисленного остатка). Температура стеклования 70°C. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 3340 (широкая полоса групп OH); 2942; 1430 (сильные полосы групп CH₂); 1096; 1144 (колебания групп C—O—C); 640; 610 (колебания групп OH). Растворим в горячей воде; устойчив к действию разбавленных кислот и щелочей; растворяется в H₃PO₄. Температурный диапазон эксплуатации от —50 до 100°C. Прочность на растяжение 98—137,2 МПа. Плотность 1,2—1,3 г/см³.



(деструкция ПА с выделением уксусной кислоты и образованием двойных связей); (+) 400°C — термоокисление. Выше 120°C развивается необратимое пластическое течение. Температура стеклования — 28°C. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 1739 (колебания групп C=O); 1255; 1020 (колебания групп C—O—C); 1445 (колебания групп CH₂); 1375 (колебания групп CH₃). Водопоглощение за 16 ч при 25°C 1,5—2,0%; легко омыляется растворами щелочей и кислот. Прочность на растяжение 34,3 МПа. Плотность 1,18—1,19 г/см³.



дукт конденсации поливинилового спирта с формальдегидом. Температура стеклования +85 (до 95)°C; температура текучести +150 (до 170)°C. Температурный диапазон эксплуатации до 100°C. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 1250—909 (область пяти сильных полос, относимая к колебаниям групп C—O—C); 1740 (сла-

бая полоса групп С=О). Водопоглощение 0,5—3,0%, устойчив к воздействию разбавленных щелочей. Прочность на растяжение 58,8—68,6 МПа. Твердость 156,8 МПа. Плотность 1,2—1,4 г/см³.

...—CH₂—CH—... —полиакриловая кислота (ПАК). ДТА: (—)



260; (—) 290°C (декарбоксилирование, наличие двух эндотермических максимумов свидетельствует об изменении энергетики процесса декарбоксилирования при элиминировании карбоксильных групп); (—) 450°C (глубокие превращения, сопровождающиеся потерей ~50% массы). Температура стеклования 106 (до 150)°C. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹): 3600—2940 (сильная широкая полоса групп СН); 2940 (полоса групп —CH₂—); 1710 (колебания групп С=О); 1460 (колебания групп —CH₂—); 1281—1176 (колебания групп С—О—С). В воде растворяется. По химическим свойствам подобна многоосновным предельным кислотам.



...—CH₂—C—... —полиметакриловая кислота (ПМАК). ДТА:



125°C (удаление толуола); (—) 220 (первая ступень деструкции — циклодегидратация с образованием ангидридных структур; процесс циклизации завершается к 250; основной продукт деструкции — вода; образующийся полиангидрид устойчив до 350); (—) 400°C (интенсивное разложение полиангидрида). ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 3600—2800 (колебания групп ОН); 1710 (колебания групп С=О); 1460 (колебания групп —CH₂—); 1380 (колебания групп —CH₃); 1270; 1190 (колебания групп С—О—С). Растворяется в воде и водоаммиачном растворе. Взаимодействует с основаниями, образуя полиэфиры.

..—CH₂—CH—... — полиметилакрилат (ПМА). ИКС: полосы по-



глощения при (см⁻¹) 1730; 1266; 1198 (сильные полосы, относящиеся к колебаниям групп С=О); 1170; 833 (колебания групп С—О—С); 1440 (колебания групп —CH₂—). Температура стеклования 8°C, температура хрупкости 4°C. Прочность на растяжение 6,86 МПа. Плотность 1,07 г/см³. При обычных температурах ПМА устойчив к разбавленным кислотам и щелочам, нерастворим в воде. При нагревании выше 200°C подвергается деструкции.

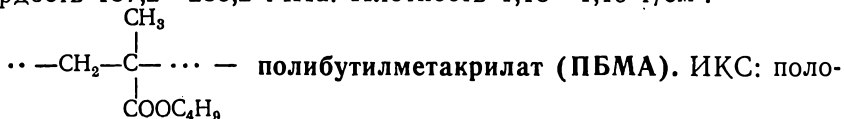


...—CH₂—C—... — полиметилметакрилат (ПММА). ДТА: (—)

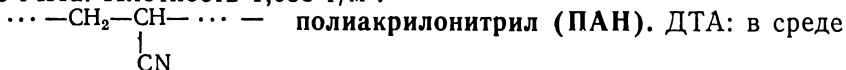


320°C (термоокислительная деструкция); (+) 370°C (окисление продуктов деструкции). Температура стеклования 72°C. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 1730 (колебания групп С=О); 752 (сильные полосы поглощения, относимые к колебаниям групп С—О—С); 1440, 1380 (полосы средней интенсивности в области колебания групп —CH— и —CH₃—). Нерастворим в воде, устойчив к воздей-

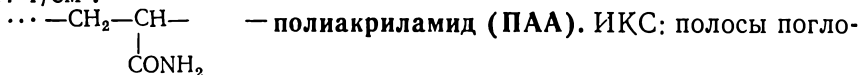
вию разбавленных щелочей и кислот. Гидролиз начинается при $t \approx 160^\circ\text{C}$. Концентрированная кислота гидролизует ПММА при 25°C на 52%, а при 75°C — полностью. Водопоглощение при 100°C от 1,5 до 3%. Температурный диапазон эксплуатации от -75 до 40°C . Прочность на сжатие 98—117,6 МПа, на растяжение 58,8—78,4 МПа. Твердость 137,2—235,2 МПа. Плотность 1,18—1,19 г/см³.



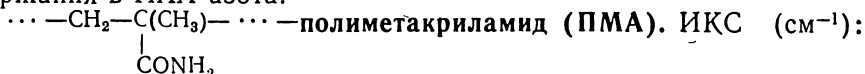
сы поглощения при (см⁻¹) 1730 (сильные полосы, относящиеся к колебаниям групп С=О); 1282; 1255; 1175 (колебания групп С—О—С); 3110, 940 (колебания групп $\text{CH}_2=\text{C}$); 1470 (колебания групп —CH₂—). Водопоглощение невелико и не зависит от температур до 60°C . Устойчив в щелочах и в большинстве разбавленных кислот, за исключением HF. Концентрированные минеральные кислоты разрушают ПБМА. При повышенных температурах (до 100°C) подвергается кислотному или щелочному гидролизу. Температура размягчения $\sim 30^\circ\text{C}$. Прочность при растяжении 6,86 МПа. Плотность 1,055 г/м³.



аргона (+) 230 (реакция циклизации); нагревание на воздухе приводит к термической деструкции при (—) 420°C ; к 600°C образец теряет 80% первоначальной массы. Продуктами термодеструкции являются мономер, небольшое количество HCN. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 2940, 1447 (полосы средней интенсивности, относимые к колебаниям групп —CH₂—); 2237 (узкая четкая полоса в области колебаний групп —C≡N); 1073 (скелетные колебания групп С—С); 532, 430 (слабые полосы, относимые к колебаниям групп —C≡N). Растворим в воде, конц. HNO₃ и H₂SO₄; слабые растворы кислот и щелочей при комнатной температуре не действуют. Прочность на растяжение 5,88 МПа. Плотность 1,14—1,17 г/см³.



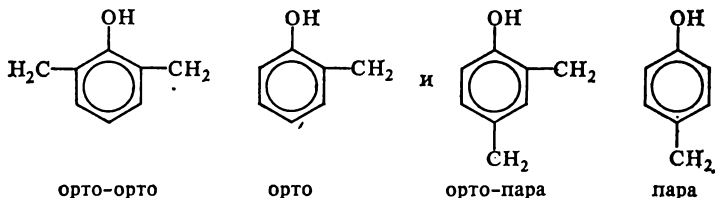
щения при (см⁻¹) 3340, 1667 (сильные дублетные полосы, относимые к колебаниям первичных амидных групп); 1429, 1250, 1111 (полосы средней интенсивности в области колебаний групп —CH₂— и С—О—С). ПАА растворим в воде; в щелочной среде происходит превращение амидных групп в карбоксильные. Нагревание при температуре выше 100°C приводит к постепенному уменьшению содержания в ПАА азота.



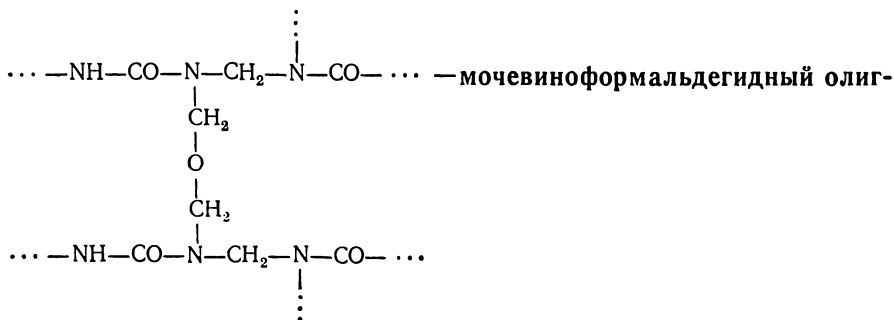
3340, 1667 (сильные дублетные полосы, относимые к колебаниям

олигомер (ФФО) резольного типа (олигометиленоксифенилен). ДТА: (—) 130°C (плавление и образование эфирных мостиков); (+) 220°C (разрушение образовавшихся диметиленэфирных связей). ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 3340 (сильные полосы поглощения, относящиеся к колебаниям групп OH); 1449, 1010 (колебания спиртовых гидроксильных групп); 885, 784 (полосы умеренной интенсивности, отвечающие колебаниям метиленовых мостиков). Пресс-материалы из ФФО относительно стойки к слабым кислотам и щелочам; разрушаются сильными щелочами. Температурный диапазон эксплуатации от —20 до 100°C. Прочность на сжатие 122,5—245 МПа, на растяжение 27,4—58,8 МПа. Плотность 1,4—1,85 г/см³.

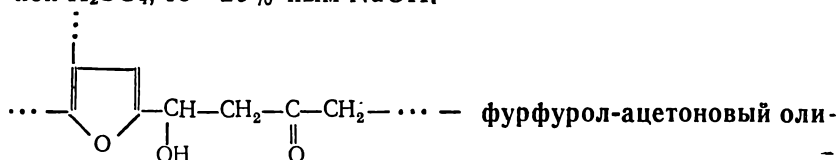
Фенолоформальдегидный олигомер (ФФО) новолачного типа (олигометиленоксифенилен). ДТА: (—) 100°C (плавление олигомера); (—) 140 (удаление летучих веществ и начало термоокислительной деструкции); (—) 230—285 (внутренняя перестройка линейных молекул исходного олигомера в резит); (+) 400—460°C (интенсивная термоокислительная деструкция, переходящая в горение). ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 3340 (сильные полосы поглощения, относимые к колебаниям OH-групп); 1250 (колебания групп C—O с арильным радикалом); 1667, 1429, 909, 666 (полосы средней интенсивности, относящиеся к колебаниям замещенного ароматического ядра); 820, 752 (колебания отдельных структур):



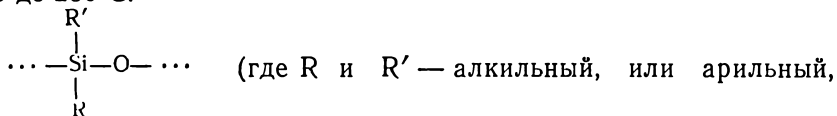
На пресс-материалы из ФФО новолачного типа не действуют слабые кислоты, небольшое действие оказывают сильные кислоты и слабые щелочи, сильные щелочи разрушают. Температурный диапазон эксплуатации от —20 до 120°C. Прочность на сжатие 147—156,8 МПа, на растяжение 29,4—58,8 МПа. Твердость 196—392 МПа. Водопоглощение 0,2—0,6%. Плотность 1,25—1,4 г/см³.



190 (плавление закристаллизованного полимера); (—) 300 (термическое разложение с выделением CO, CO₂, H₂O, NH₃, метана и бензола, сопровождающееся окислением); (+) 420°C (горение). Температурный диапазон эксплуатации от —25 до 150°C. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 3340 (колебания групп NH); 1695, 1538 (колебания карбонатной группы); 2273 (колебания изоцианатной группы —N=C=O); 1724 (колебания группы C=O); 1176 (колебания группы C—O); 1639 (колебания мочевинной группы). Прочность на сжатие 73,5—83,3 МПа, на растяжение 49,0—58,8 МПа. Твердость 78,4—117,6 МПа. Плотность 1,2—1,22 г/см³. Линейный ПУ устойчив к действию разбавленных минеральных кислот и щелочей; растворим в конц. H₂SO₄. Жесткий ПУ устойчив в кипящей воде, водных растворах солей; разрушается 30%-ной HCl, 10%-ной H₂SO₄, 15—20%-ным NaOH.



гомер (ФАО). ИКС: полоса поглощения в области 1100—1075 см⁻¹, относящаяся к колебаниям групп =C—O—C. Отвержденный полимер стоек к воздействию воды, до 120°C не взаимодействует с уксусной, 85%-ной фосфорной, 60%-ной серной, 40%-ной фтористоводородной и соляной кислотами. Хромовая, азотная и 70%-ная серная кислоты разрушают ФАО. Концентрированные щелочи до 100°C не действуют. Температурный диапазон эксплуатации от —60 до 250°C.



— кремнийорганические полимеры (силиконы, или полисилоксаны) — продукты гидролиза и поликонденсации алкил- и арилхлорсиланов и эфиров ортокремниевой кислоты. ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 2222, 2128 (узкие сильные полосы, относящиеся к колебаниям связи Si—H); 1270—1260 (колебания связи Si—CH₃); 909—667 (колебания связи Si—C₆H₅); 1111—1000 (сильная широкая полоса в области колебаний связи Si—O—Si). Кремнийорганические полимеры в воде нерастворимы, образуют эмульсии; устойчивы к слабым растворам кислот и щелочей, но взаимодействуют с концентрированными кислотами и щелочами. Температурный диапазон эксплуатации от —60 до 250°C. Водопоглощение 0,06—0,1%.

- Блюменфельд В. В., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение ЭПР в химии. — Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.
- Бутт Ю. М., Рашкович Л. М. Твердение вяжущих при повышенных температурах. — М.: Стройиздат, 1965.
- Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. — М.: Высшая школа, 1973.
- Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. — М.: Мир, 1967.
- Геологический словарь, т. 1 и 2. — М.: Гос. научно-технич. изд. литературы по геологии и охране недр, 1960.
- Горбунов И. И., Цюрупа И. Г., Шурыгина Е. А. Рентгенограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в глинах. — М.: АН СССР, 1952.
- Горелик С. С., Расторгуев Л. М., Скаков Ю. М. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. — М.: Металлургия, 1970.
- Горшков В. С. Термография строительных материалов. — М.: Стройиздат, 1968.
- Грицаенко Г. С., Звягин Б. Б. и др. Методы электронной микроскопии минералов. — М.: Наука, 1969.
- Казицина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. — М.: Высшая школа, 1971.
- Калинин С. К., Файн Э. Е. Спектральный анализ минерального сырья. — Алма-Ата: Изд-во АН Каз. ССР, 1962.
- Качанов Н. А., Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов: Практическое руководство. — М.: Машгиз, 1960.
- Ларионова З. М., Виноградов Б. Н. Петрография цементов и бетонов. — М.: Стройиздат, 1974.
- Ляминов Ю. С. Физико-химические методы анализа. — М.: Химия, 1974.
- Малинин Ю. С., Рязин В. П., Волков О. С. Количественный рентгеновский фазовый анализ клинкера. — М.: Госстройиздат, 1962. (Труды НИИЦемент; вып. 17, с. 3—12).
- Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ: Справочное руководство. — М.: Наука, 1976.
- Михеев В. Н. Рентгенометрический определитель минералов. — М.: Гос. технико-теоретич. изд-во, 1959.
- Николаев А. Ф. Технология пластических масс. — Л.: Химия, 1977.
- Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1973.
- Пинес Б. Я. Лекции по структурному анализу. — Изд-во Харьковского ун-та, 1967.

- Пятый международный конгресс по химии цемента. — М.: Стройиздат, 1973.
- Сайдов Г. В., Свердлова О. В. Практическое руководство по абсорбционной молекулярной спектроскопии. — Изд-во Ленинградского ун-та, 1973.
- Тейлор Х. Ф. У. Химия цемента. — М.: Стройиздат, 1969.
- Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. — Л.: Наука, 1969, вып. 1; 1972, вып. 3.
- Чистяков Ю. Д., Пекарев А. И. Методы исследования структуры материалов. — М.: Изд-во Моск. ин-та электронной техники, 1971.
- Шестой международный конгресс по химии цемента: Химия цементного клинкера. — М.: Стройиздат, 1976, т. I.
- Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. — М.: Мир, 1972.
- Энциклопедия неорганических материалов. — Киев: Главная редакция украинской советской энциклопедии, 1977, т. 1 и 2.

- Агалит 216
 Адуляр 201
 Актинолит 194
 Алебастр 196
 Алит 143, 262—263
 Аллофан 190
 Альбит 202—203
 Ангидрит 197—198
 Андезин 205—207
 Анортит 203—205
 Антигорит 214—215
 Антофиллит 216—217
 Арагонит 167, 192—193
 Арканит 269
 Асбест 117
 Афвиллит 300
- Байерит 183—184
 Бассанит 310—311
 Бейделлит 187—188
 Бейделлитизированная гидрослюда 210—211
 Бемит 184—185
 Биотит 209—210
 Битовнит 205, 207
 Бишовит 311—312
 Бравезит 210—211
 Браунмиллерит 241—242
 Бредигит 254—256
 Брусит 213—214
 Бура 313
- Ватерит 167, 193
 Вермикулит 210—211
 Вернадит 271—272
 Волластонит 165, 252
 Вюстит 268
- Галлуазит 88, 189—190
 Гаусманнит 217, 270
 Геленит 243—244
 Гематит 199—200
 Гетит 198—199
- Гиббсит 182—183
 Гидрагиллит 182—183
 Гидрогранаты 167, 289—290
 Гидрокалюмит 289
 Гидромусковит 210—211
 Гидрослюда 210
 Гиллебрандит 164
 Гипс двухводный 120, 196—197
 — полуводный 310—311
 Гиrolит 70, 298—299
 Глауконит 211
 Глаукофан 195
 Глимертон 210—211
 Глинозем 227—229
- Данбурит 245
 Деллаит 306—307
 Диаспор 184
 Диккит 186
 Диопсид 247—248
 Dolomит 193—194
- Енделит 189—190
- Зеофиллит 311
 Змеевик 214—215
- Известь негашеная 236
 — гашеная 292
 Иллит 210—211
 Исландский шпат 191—192
- Кальфидин 240
 Кальциевый хондродит 303
 Кальциооливин 258—260
 Кальцит 88, 120, 167, 191—192
 Каолинит 185—186
 Карнегит 218—219
 Кварц 23, 82, 88, 120, 167, 219—220
 — Керолит 189
 Китит 223
 Корунд 120, 227—228
 Козсит 222—223

Кремнезем 219—223
— волокнистый 223
Кремнийорганические полимеры
(силиконы и полиорганосилоксаны)
324

Крестморит 293
Кристобалит 221—222
Ксонотлит 70, 164, 307—308
Куммингонит 195
Куспидин 264

Лабрадор 205, 207
Ларнит 257—258
Лепидомелан 209

Маггемит 198
Магнезиальный плеохроит 242—243
Магнезит 213
Магнетит 198
Магнитный железняк 198
Магнитный колчедан 200
Майенит 239—240
Малладрит 272
Манганозит 270—271
Меламиноформальдегидный олигомер
323
Мелилит 244—245
Мервинит 249—250
Микроклин 202
Монотермит 188—189
Монтчеллит 247
Монтмориллонит 187
Мочевиноформальдегидный олиго-
мер 322—323
Мусковит 207—208
Мыльный камень 216

Нагельшмидтит 251
Накрит 186—187
Некоит 301—302
Нефелин 218—219
Нонтронит 188

Окениит 301
Окерманит 248—249
Олигоклаз 205—206

Олигоэфиракрилат 321
Олигоэфирмалеинат 321
Ольдгамит 267—268
Ортоклаз 120, 201—202

Пальгорскит 191
Параволластонит 252
Периклаз 269—270
Перовскит 266—267
Пирит 200—201
Пирролюзит 271—272
Пирофиллит 190—191
Пирротин 200
Плагиоклазы 205—207
Пломбьерит 293
Полевые шпаты 201—207
Полиакриламид 320
Полиакриловая кислота 319
Полиакрилонитрил 320
Полибутилметакрилат 320
Поливинилацетат 318
Поливинилиденхлорид 318
Поливиниловый спирт 318
Поливинилформаль 318—319
Поливинилхлорид 317—318
Полиизобутилен 316
Полиметакриламид 320—321
Полиметакриловая кислота 319
Полиметилакрилат 319
Полиметилметакрилат 319—320
Полиоксэтилен-полиформальдегид
316
Полипропилен 316
Полистирол 316—317
Полиуретан 323—324
Полиэтилен 315—316
Портландит 292
Псевдоволластонит 252—253
Псилломелан 271

Ранкинит 263—264
Рейерит 311
Риверсайдит 292—293
Роговая обманка 195—196
Родонит 271—272
Родохрозит 217
Розенганит 300

Рустамит 302

Санборнит 233

Санидин 201

Сепнолит 215—216

Селенит 196

Серицит 207—208

Серный колчедан 200—201

Серпентин 214—215

Силикокарнотит 251

Скоутит 311

Сополимер стирола с акрилонитри-
лом 317

Сополимер стирола с акрилонитри-
лом и метилметакрилатом 317

Спуррит карбонатный 264—265

— сульфатный 265

— хроматный 266

Стеатит 216

Стиповерит 223

Стишовит 233

Суолунит 292

Сфен 267

Тальк 120, 216

Тахаранит 292

Тиллеит 266

Тинкал 313

Титанит 267

Тоберморит 70, 163, 303—305

Тоберморитовый гель 305—306

Тремолит 194—195

Тридимит 220—221

Трускоттит 308—309

Фаза X 309

— Y 306—307

— Z 309—310

Z — фаза Ассарсона 299

Фатерит 193

Фенолоформальдегидный олигомер
новолачного типа 322

Феңолоформальдегидный олигомер
резольного типа 321—322

Ферригаллуазит 189

Флопоит 208—209

Флюорит 23, 52, 120, 235—236

Фошагит 164, 302—303

Фурфурол-ацетоновый олигомер 324

Хлориты 212—213

Хлоропал 188

Хризотил 214—215

Хризотил-асбест 214

Частингасит 195

Чермакит 195

Шеннонит 258—260

Эденит 195

Эпсомит 312—313

Эпоксидный олигомер 323

Эттрингит 285—286

**УКАЗАТЕЛЬ
МИНЕРАЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ ПО ФОРМУЛАМ**

- AlO(OH)** 184—185
Al₂O₃ 58 227—229
Al₂O₃·3H₂O 167, 182—184
Al₂O₃·P₂O₅ 229
Al₂O₃·3P₂O₅ 229
(Al, Mg)₂(OH)₂[Si₄O₁₀] H₂O 187
Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O 185—187
Al₂O₃·2SiO₂·4H₂O 189—190
Al₂O₃·4SiO₂·H₂O 190—191
Al₂[Si₄O₁₀](OH)₂·nH₂O 187—188
- BaO·Al₂O₃** 229—230
BaO·6Al₂O₃ 230—231
3BaO·Al₂O₃ 231
BaO·Al₂O₃·H₂O 273—274
BaO·Al₂O₃·2H₂O 274
BaO·Al₂O₃·4H₂O 275
BaO·Al₂O₃·7H₂O 275—276
1,1BaO·Al₂O₃·6H₂O 276
2BaO·Al₂O₃·5H₂O 276—277
BaO·2CaO·3SiO₂ 231
6BaO·4CaO·5SiO₂ 231
BaO·Fe₂O₃ 231
BaO·6Fe₂O₃ 231
2BaO·Fe₂O₃ 231
Ba(OH)₂·8H₂O 277
BaO·SiO₂ 232—233
BaO·2SiO₂ 233—234
2BaO·SiO₂ 234
2BaO·3SiO₂ 234—235
3BaO·5SiO₂ 233, 235
5BaO·8SiO₂ 233, 235
BaO·SiO₂·H₂O (II) 277—278
BaO·SiO₂·(1—1,3)H₂O (I) 277
BaO·SiO₂·(1—1,3)H₂O (II) 277—278
- BaO·SiO₂·1,5H₂O (I)** 277
BaO·SiO₂·6H₂O 278
BaO·2SiO₂·0,5H₂O 278—279
- CaCO₃** 29, 31, 38—40, 88—89, 191—193
CaF₂ 23, 52, 120, 235—236
CaO 69, 87, 117, 119—120, 162, 236
Ca(OH)₂ 70, 119—120, 162, 292
CaO·Al₂O₃ 23, 58, 236—237
CaO·2Al₂O₃ 237
CaO·6Al₂O₃ 229, 237—238
3CaO·Al₂O₃ 69, 87, 90—93, 162, 238
3CaO·5Al₂O₃ 237
5CaO·3Al₂O₃ 238—239
12CaO·7Al₂O₃ 239—240
CaO·Al₂O₃·10H₂O 166, 279
2CaO·Al₂O₃·8H₂O 280—281
3CaO·Al₂O₃·6H₂O 165, 281—282
4CaO·Al₂O₃·13H₂O 286—287
4CaO·Al₂O₃·19H₂O 165, 287—288
4CaO·3Al₂O₃·3H₂O 288—289
12CaO·7Al₂O₃·(0—1)H₂O 239
3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O 282—283
3CaO·Al₂O₃·3CaCl₂·30H₂O 283
3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·12H₂O 166, 282
3CaO·Al₂O₃·3CaCO₃·32H₂O 282
3CaO·3Al₂O₃·CaF₂ 240
11CaO·7Al₂O₃·CaF₂ 241
3CaO·Al₂O₃·Ca(NO₂)₂·10H₂O 283
3CaO·Al₂O₃·Ca(NO₃)₂·10H₂O 283
3CaO·Al₂O₃·CaSiO₃·12H₂O 283
3CaO·Al₂O₃·3CaSiO₃·31H₂O 284
4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ 87, 90—93, 241—242

$6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 242
 $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 242
 $8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 242
 $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 242
 $6\text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 242—243
 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_7$ 244—245
 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 289
 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 203—205
 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 243—244
 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 244
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot (6-2x) \text{H}_2\text{O}$ 167,
 289—290
 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 240—241
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 166, 284—
 285
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 166,
 285—286
 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 245
 $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 245
 $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 245
 $5\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 245
 $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 245—246
 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 246
 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 246
 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 58, 246—247
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 247
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 290
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 290
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 290—291
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 167, 291
 $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 291
 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 193—194
 $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ 195
 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 247
 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 247—248
 $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 248—249
 $2\text{CaO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 194—195
 $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ 194
 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 249—250
 $\text{Ca}, \text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Al}, \text{Fe})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}](\text{OH})_3$ 195—196
 $3\text{Ca}(\text{OH})_2\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 292
 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 250
 $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 250
 $2\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 250
 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 250—251
 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 251 ✓
 $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ 251
 $7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$ 251
 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 165, 252—253
 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 69, 87, 90—93, 143, 157,
 161—162, 253—260
 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 69, 87, 90—92, 143,
 161—162, 260—262
 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 263—264
 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaCO}_3$ 266
 $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)\text{CaCO}_3$ 264—265
 $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)\text{CaCrO}_4$ 266
 $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaSO}_4$ 265
 $(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)_2 \cdot \text{CaF}_4$ 264
 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ 264
 $(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)_3 \cdot \text{CaF}_2$ 266
 $54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 262—263
 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ (I) 293—294
 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ (II) 294—295
 CSH (I) 163, 293—294
 CSH (II) 163, 294—295
 CSH (B) 70, 293—294
 C_2SH_2 293—294
 C_2SH (A) 70, 295—296
 C_2SH (B) 70, 296—297
 C_2SH (C) 70, 297—298
 C_2SH (II) 294—295
 C_2SH (D) 306—307
 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ 292
 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 292
 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ 293
 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 293
 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 164, 295—297
 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,26-1)\text{H}_2\text{O}$ 297—298
 $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 70, 298—299
 $2\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 299
 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 165, 300
 $3\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 311
 $3\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 300
 $3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 301
 $3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 301—302
 $4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 302
 $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 164, 302—303
 $5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 303
 $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 292—293
 $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 70, 304—305
 $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 303
 $6\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 165, 306
 $6\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 306—307
 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 311

$6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 307—308
 $6\text{CaO} \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 308—309
 $8\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 309
 $9\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 309—310
 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 266—267
 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 267
 CaS 117, 267—268
 CaSO_4 197—198
 $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ 310—311
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 163, 196—197

 FeO 268
 FeFe_2O_4 198
 FeOOH 198—199
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 198
 FeS 200
 FeS_2 200—201
 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 188
 $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_4 \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 189

$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 229
 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 201—202
 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 207—208
 $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 268
 $\text{K}_2\text{O} \cdot 23\text{CaO} \cdot 12\text{SiO}_2$ 269
 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 268
 $\text{K}_{<1}\text{Al}_2[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 210—211
 $\text{K}_{<1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3}[\text{Si}_3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 211
 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 208—209
 $\text{K}_2\text{O} \cdot 28\text{CaO} \cdot 48\text{SiO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 311
 $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$ 209—
 210
 K_2SO_4 269

$\text{MgAl}_2[\text{SiO}_4\text{O}_{11}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 191
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 311—312

MgCO_3 213
 MgO 87, 119, 267—270
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 213—6
 $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 1214$ 312
 $3\text{MgO} \cdot 2\text{MgSO}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 312
 $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 312
 $(\text{Mg}, \text{Fe})_3[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 211—212
 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 215—216
 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 214—215
 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 216
 $\text{Mg}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 189
 $m[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2] \cdot p[\text{Fe}, \text{Al}]_2 \cdot$
 $(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 188
 $\text{Mg}_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_8$ 212
 $7\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 216—217
 $\text{Mg}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}] \cdot (\text{OH}, \text{F})_2$ 216
 MgS 270
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 312—313
 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 312

MnMn_2O_4 270
 MnO 270—271
 MnCO_3 217
 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 271—272

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 229
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 228—229
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 218—219
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 202—203
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 313
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 272
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 272
 Na_2SiF_6 272

$0,2 \text{ RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ 188—
 189

SiO_2 23, 167, 219—223.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	<i>Стр.</i>
Условные обозначения	3
Предисловие	4
Глава 1. Термические методы анализа	5
§ 1. Аппаратура для ДТА и техника его проведения	9
§ 2. Метод термогравиметрии	25
§ 3. Метод дифференциальных термогравиметрических кривых (ДТГ)	31
§ 4. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии	35
§ 5. Термогравиметрия при изучении кинетики процессов	37
Глава 2. Спектральный анализ	43
§ 1. Эмиссионный спектральный анализ	43
§ 2. Молекулярная спектроскопия	51
§ 3. Спектроскопия электронного и ядерного (протонного) магнитного резонанса	63
Глава 3. Рентгенографический анализ	71
§ 1. Общие сведения	71
§ 2. Рентготехника	74
§ 3. Качественный рентгенофазовый анализ	86
§ 4. Количественный рентгенофазовый анализ	89
§ 5. Индицирование рентгенограмм. Определение типа решетки и размеров элементарной ячейки	93
§ 6. Прецизионные измерения параметров элементарной ячейки	97
§ 7. Рентгенографическое исследование твердых растворов	98
§ 8. Определение размеров частиц и блоков в мозаичной структуре кристаллов, а также степени микроискажений кристаллической решетки	100
§ 9. Рентгенографический анализ при высоких и низких температурах, в вакууме и под давлением	103
Глава 4. Электронографический и нейтронографический анализы	105
§ 1. Электронографический анализ	105
§ 2. Нейтронографический анализ	106
Глава 5. Микроскопический анализ	108
§ 1. Поляризационные микроскопы	109
§ 2. Металлографические микроскопы	110
§ 3. Универсальные микроскопы	111
§ 4. Приготовление препаратов	112
§ 5. Методы исследования препаратов	115
§ 6. Определение содержания свободных оксида и гидроксида кальция	119
§ 7. Определение микротвердости	120
§ 8. Методы специального микроскопического анализа	121
Глава 6. Электронно-микроскопический метод анализа	131
§ 1. Методы исследования	132
§ 2. Приготовление и исследование препаратов	136
§ 3. Специальные методы электронно-микроскопического анализа	148
§ 4. Исследование дефектов кристаллической решетки	156

	<i>Стр.</i>
§ 5. Идентификация минералов под электронным микроскопом	161
Глава 7. Другие методы исследования материалов	168
Глава 8. Идентификационные характеристики соединений, входящих в состав природных сырьевых материалов .	177
Глава 9. Идентификационные характеристики безводных соединений, составляющих технические продукты	224
Глава 10. Идентификационные характеристики соединений, содержащих воду	273
Глава 11. Полимеры, применяемые для модифицирования вяжущих материалов и изделий на их основе	314
Литература	325
Указатель названий материалов	327
Указатель минералов и соединений по формулам .	330

Зав. редакцией

С. Ф. КОНДРАШКОВА

Редактор

М. М. ПОПЛАВСКАЯ

Мл. редакторы

Т. С. КОСТЯН и С. М. ЕРОХИНА

Технический редактор

Э. В. НУЖДИНА

Художественный редактор

Т. М. СКВОРЦОВА

Художник

А. И. ШАВАРД

Корректор

С. К. ЗАВЬЯЛОВА

ВЛАДИМИР СЕРГЕЕВИЧ ГОРШКОВ,
ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ ТИМАШЕВ,
ВЛАДИМИР ГРИГОРЬЕВИЧ САВЕЛЬЕВ

Методы физико-химического анализа вяжущих веществ

ИБ № 2871

Изд. № Хим-615. Сдано в набор 27.11.80. Подп. в печать 20.07.81. Формат 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 21 усл. печ. л. 21,38 усл. кр.-отт. 24,78 уч.-изд. л. Тираж 10 000 экз. Зак. № 923. Цена 95 коп.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.