

УДК 664.94/95

ПОЛИМЕРНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ХИМИИ ЦЕМЕНТОВ

Ю. С. Черкинский

1. ВВЕДЕНИЕ

Основными химическими элементами, входящими в состав цемента, являются кремний, алюминий, кислород и кальций.

В неорганическом мире кремний обладает выдающейся способностью к образованию полимерных цепей¹. Это гомоцепной полимер — элементарный кремний и многочисленные гетероцепные полимеры, из которых наиболее распространены в природе и имеют практическое применение кремниевые кислоты и их соли — силикаты²⁻⁸.

Алюминий — металл, но подавляющее большинство его кислородных соединений, например, такие как корунд и гидраргиллит, являются гетероцепными полимерами^{2, 9-13}.

Кислород в полимерных цепях, образуемых различными элементами, играет роль мостика и лишь в перекисях может построить гомоцепь, состоящую из двух атомов¹.

Кальций же выступает в качестве катиона.

Поскольку основные элементы, входящие в состав цемента, способны к образованию неорганических полимерных цепей, имеются все основания предполагать, что процессы полимеризации и деполимеризации будут происходить также и при синтезе и твердении цемента.

Представления Ле Шателье, развитые в дальнейшем многими учеными, позволили познать основы механизма твердения неорганических вяжущих веществ. В большинстве работ, посвященных этому вопросу, в качестве модели-эталона был взят гипс — соединение не полимерного характера. В некоторых работах в качестве модели использовались и высокомолекулярные соединения. Однако проводя аналогию между механизмами твердения цемента и столярного клея или силикателя, сторонники коллоидной теории (Михаэлис, Кюль) увидели в этих веществах только высокую дисперсность, большую удельную поверхность и способность к сорбционным процессам^{14, 15}.

Современные теоретические воззрения на механизм гидратационного твердения цемента основываются на представлениях физико-химической механики, основные положения которой разработаны Ребиндером^{16, 17}.

Работами Бернала¹⁸ и Белова с сотрудниками^{19, 20} и других исследователей установлено, что в продуктах гидратационного твердения портландцемента имеются как островные гидросиликаты кальция, так и соединения, содержащие цепи из конденсированных кремнийкислородных тетраэдров, т. е. полисилоксанные цепи. Периодичность проявления вяжущих свойств, связанная с таблицей Д. И. Менделеева, была установлена Журавлевым²¹ и подтверждена Мощанским²².

Рассматривая цемент и бетон с позиций химии высокомолекулярных соединений, Коршак и Мозгова² высказали соображение о том, что

«цемент и бетон содержат в своем составе неорганические силикатные полимеры». Предположение о силикатных цементах как пространственных полимерах в менее явной форме высказывалось и раньше¹¹. В последнее время вопросы полимерии все чаще затрагиваются в работах, посвященных неорганическим вяжущим веществам²³⁻²⁹.

Ниже рассматриваются основные, по нашему мнению, вопросы химии портландцемента и глиноземистого цемента с точки зрения полимерных превращений.

2. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

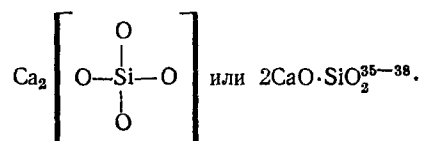
Сырье, используемое для получения портландцемента, содержит в своем составе, во-первых, элементы, способные к образованию совместно с кислородом высокомолекулярных соединений (в первую очередь кремний и алюминий) и, во-вторых, элемент (кальций), который выступает в роли катиона.

Кремний и алюминий вносятся в шихту в виде природных (глины, суглинки, глинистые сланцы) или искусственных (например отходы производства алюминия из нефелина) высокомолекулярных соединений, строение которых оказывает определенное влияние на синтез клинкера³⁰⁻³³. Кальций в шихту вводится в виде известняка или извести.

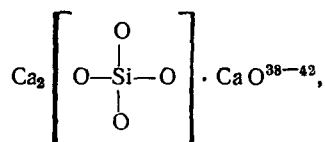
Синтез цемента. В процессе обжига шихты возможно выделить следующие основные стадии: 1) сушка и подогрев; 2) деполимеризация; 3) ионный раствор; 4) охлаждение.

Вторая и третья стадии являются, с точки зрения полимерных представлений, главными и наиболее сложными.

Вторая стадия, в результате которой при термической деполимеризации исходного полисилоксана (полиалюмосилоксана) в присутствии ионов кальция и кислорода образуется мономерное кремнийкислородное соединение, является *необходимым* этапом получения вяжущего, но этого этапа еще *не достаточно* для получения быстротвердеющего вяжущего. Процесс, осуществляемый в твердой фазе³⁴ на этой стадии, приводит к образованию белита, главной составляющей которого является ортосиликат кальция — мономерное кремнийкислородное соединение



Синтез высокоактивного вяжущего — алита, основой которого также является мономерное кремнийкислородное соединение $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ или



осуществляется на третьей стадии в результате жидкофазного процесса. Эту стадию точнее можно определить как стадию ионного раствора⁴³⁻⁴⁷. Такое разделение процесса синтеза клинкера не противоречит многочисленным экспериментальным данным⁴⁸⁻⁵⁴.

При получении портландцемента высокомолекулярный компонент шихты — глина подвергается нагреванию до высокой температуры.

Из глины образуется и керамический черепок. В процессе же синтеза портландцемента глина превращается не в водостойкий черепок, но в вещество, обладающее новыми — вяжущими свойствами.

Что же и на какой стадии изменилось во время высокотемпературных превращений глины?

Очевидно, первая стадия превращений исходного полиалюмосилоксана (минералов глины) в том и другом случае в общем виде подобна: это термическая деполимеризация.

Оба процесса различаются следующей стадией, на которой в первом случае продукты деструкции полиалюмосилоксана при охлаждении в результате термической полимеризации (полирекомбинации) превращаются в неорганические высокомолекулярные соединения нового вида. Это стекловатая фаза, муллит и некоторые другие, составляющие основу керамики и фарфора. Деполимеризация, например, в случае каолинита начинается в зоне эндотермического эффекта ($520-600^{\circ}$), полирекомбинация же происходит при $900-1000^{\circ}$ и является причиной резкой экзотермии⁵⁵⁻⁵⁹.

При получении цемента полимерные превращения, происходящие в среде ионов кальция (и кислорода), останавливаются на стадии деполимеризации, и образовавшиеся мономерные кремнийкислородные группы (и полиалюмооксанные цепи) фиксируются ионами кальция, которые препятствуют полимеризации в охлаждающемся расплаве.

Таким образом, превращения кремнийкислородной составляющей портландцементной шихты описываются левой частью схемы, представленной на рис. 1.

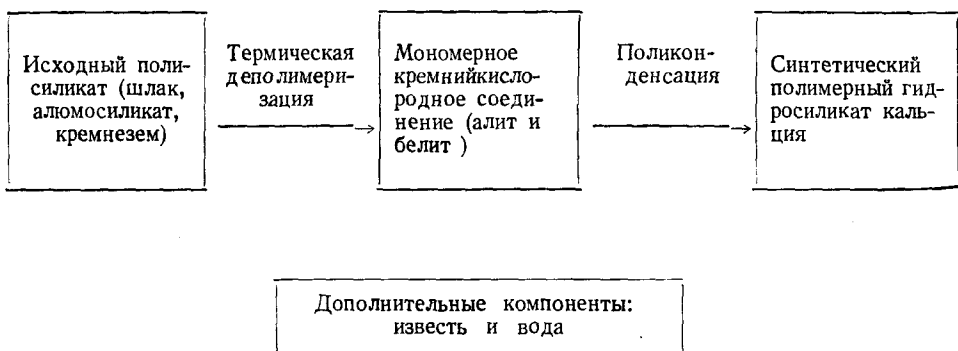


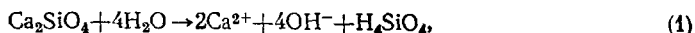
Рис. 1. Схема полимерных превращений силикатной составляющей портландцемента

Клинкер. Гидравлическая активность портландцементного клинкера в первую очередь определяется наличием в нем мономерных кремнийкислородных соединений, взятых в виде солей кальция (стронция, бария²¹). Увеличение дефектности структуры способствует повышению активности вяжущего^{41, 60}.

Взаимодействие с водой. Взаимодействие цемента с водой (химизм процесса твердения) определяется правой частью схемы (рис. 1).

При взаимодействии клинкера (здесь и ниже мы будем говорить о силикатной составляющей, а именно о двухкальциевом силикате, но отметим, что алюминатная и ферритная составляющие также играют в портландцементе известную роль) с водой в результате гидролиза

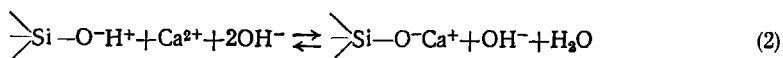
ортосиликата кальция образуется ортокремневая кислота⁶¹⁻⁶³.



которая является весьма неустойчивым соединением.

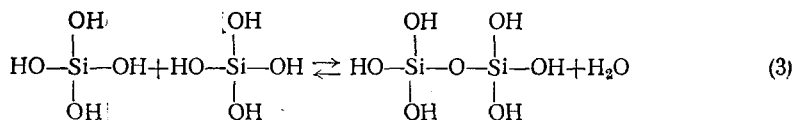
В условиях затворения образующаяся ортокремневая кислота участвует в реакциях солеобразования и поликонденсации.

а. Реакция солеобразования

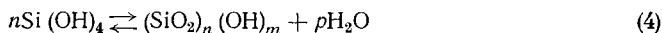


В этой реакции участвуют те ионы кальция, которые выделились в результате гидролиза ортосиликата кальция, а также «избыточная известь» в C_3S ⁶⁴⁻⁶⁶. Однако реакция гидролиза в обычных условиях необратима и реакция (2), если в качестве исходной кремневой кислоты была взята ортокислота, приводит к образованию кислых солей типа афвиллита⁶⁷. Ортосиликат образуется только в условиях сверхвысоких температур и давлений⁶⁷⁻⁶⁸.

б. Реакция поликонденсации в общем виде выражается уравнением



и в пределе



$$\text{где } m \rightarrow 0, \text{ а } p = \frac{4n - m}{2}$$

В отношении деталей механизма реакции поликонденсации существуют различные мнения⁶⁹⁻⁷³, причем отмечается также вероятность конденсации в щелочной среде ионов H_3SiO_4^- ^{74, 75}.

Реакции (2) и (3) протекают одновременно, и вопрос направленности химических реакций решается конкуренцией этих двух типов (ионного и молекулярного) химических превращений.

Громадный практический опыт, экспериментальные и теоретические данные⁷⁶ говорят о том, что склонность ортокремневой кислоты к поликонденсации столь велика, что эта молекулярная реакция является одной из главнейших, которые определяют химизм процесса водного твердения портландцемента и особенно поведение цементного камня при хранении его в воде.

Равновесие реакции поликонденсации всегда стремится сдвинуться в сторону образования полимерных силикатов, что осуществляется при первой же возможности, и в пределе приводит к образованию кремнезема $(\text{SiO}_2)_n$. Однако в присутствии ионов кальция образуются как мономерные (кислые соли ортокремневой кислоты) гидросиликаты кальция, например, афвиллит, альфа-гидрат C_2S , так и полимерные (соли ди- и поликремневых кислот) гидросиликаты кальция. Согласно диаграмме фазового состава в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при нормальной температуре¹⁸ полимерными являются гидросиликаты с молярным отношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ по крайней мере меньше 5:3, хотя известны полимерные силикаты кальция (гиллебрандит) и с большим соотношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2$.

Гидросиликаты кальция. Состав и строение отдельных гидросиликатов кальция в ряде случаев установлены окончательно, а в других случаях их можно считать предположительными^{20, 77, 78}. Гидросиликаты кальция, исходя из принципа полимерии, можно разделить на две основные группы: низкомолекулярные и высокополимерные (или просто полимерные).

Низкомолекулярные гидросиликаты кальция включают соединения с мономерным и димерным кремнийкислородным анионом.

а. К соединениям с мономерным кремнийкислородным анионом относятся, например, афвиллит $\text{Ca}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁹ и альфа-гидрат C_2S ³⁸. Афвиллит и другие гидросиликаты кальция, содержащие отдельную кремнийкислородную группу и построенные по принципу определенного сочетания Si-тетраэдров и ионов гидроксидов и кальция, являются первым членом полимергомологического ряда полигидросилоксанатов кальция, существование которых возможно в условиях максимально активного деструктирующего воздействия ионов кальция.

б. К соединениям с димерным кремнийкислородным анионом относятся соединения типа куспидина $\text{Ca}_4[(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH}, \text{F})_2]$ ^{80, 81}.

Эти гидросиликаты можно рассматривать как второй член вышеуказанного полимергомологического ряда. Гидросиликат кальция, имеющий диортосиликатный анион, подчиняется кристаллохимическим законам, охватывающим вторую главу кристаллохимии силикатов¹⁹. Поэтому его можно рассматривать как первый член в ряду кристаллохимически подобных гидросиликатов кальция, в которых отдельные или сочлененные диортосиликатные звенья располагаются в электрическом поле ионов кальция.

Возможно допустить существование тех⁶⁷ или иных следующих членов полимергомологического ряда полигидросилоксанатов кальция, но представляется более важным обратить внимание на высокомолекулярные соединения, молекулярный, точнее ионный вес которых измеряется многими тысячами единиц.

Высокомолекулярные гидросиликаты кальция имеют упорядоченную и неупорядоченную структуры. К соединениям с упорядоченной структурой относятся ксонотлит $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$ ^{82, 83}, некойт $\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁴ и тоберморит $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_{12}\text{O}_{31}) \cdot (\text{OH})_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ^{66, 85, 86}.

Первый тип гидросиликатов имеет полимерный кремнийкислородный анион в виде сочлененных шестизвенных колец⁸²; кремнийкислородная цепь гидросиликатов типа некойта представляется как чередующиеся восьмичленные и двойные пятичленные кольца⁸⁴. Цепь в тоберморите складывается из вдвоенных ксонотлитовых цепочек, которые в процессе конденсации налегают друг на друга с образованием гофрированных слоев⁸⁰.

Рассмотрение полимерных гидросиликатов кальция свидетельствует о том, что строение кремнийкислородной цепи может быть как сравнительно простым, так и весьма сложным.

Еще большее усложнение строения кремнийкислородного полимерного аниона, возникающее в процессе поликонденсации или при перестройке упорядоченной структуры, не позволяет познать его строение современными кристаллохимическими методами. Такие гидросиликаты кальция объединяются в подгруппу полимеров с неупорядоченной структурой. Это гелевидная фаза и фазы X, Y, Z^{77, 78}.

Полимерные гидросиликаты и некоторые свойства бетона. С полимерными гидросиликатами типа ксонотлита Белов связывает цементные свойства^{42, 80}. С другой стороны, отмечено²⁰, что с образованием и ростом количества низкомолекулярных, хорошо кристаллизующихся афвиллита и альфа-гидрата C_2S прочность цементов снижается.

Содержание полимерных гидросиликатов кальция можно увеличить искусственно, и тем самым повысить сопротивление бетона изгибу, хотя и замедлить твердение^{87, 88}. Практически обычно это достигается введением совместно с клинкером веществ, способных образовывать в условиях затворения полимерные гидросиликаты. Такими веществами являются силикагель, пуццоланы, трепел, т. е. известные минеральные добавки.

Химические превращения этих добавок также определяются схемой, приведенной на рис. 1, с той принципиальной разницей, что в данном случае деполимеризация полисилоксана осуществляется в результате гидролиза (гидролитической деполимеризации) силоксанной связи —Si—O—Si— под влиянием водного раствора гидроокиси кальция⁸⁹⁻⁹³. Деполимеризация приводит к образованию ортокремневой кислоты, которая конденсируется по вышеописанному механизму, причем избыток кремнийкислородной составляющей позволяет увеличить количество полимерной фазы. Подобные процессы имеют место и при получении автоклавных силикатных бетонов⁷⁷, причем активизация кремнийкислородной составляющей за счет температуры позволяет эффективно использовать как орто-, так и метасиликаты кальция и кремнезем⁹⁴.

Основное свойство портландцемента — гидравлическая стойкость определяется способностью исходных клинкерных веществ, а также продуктов их гидролиза к образованию полимерных соединений — полимерных гидросиликатов кальция, поскольку из ионной и ковалентной связей, которые имеются в продуктах гидратационного твердения, только ковалентная достаточно стабильна при воздействии полярного растворителя — воды. И хотя фактически количество полимерных силикатов (кристаллических и «аморфных» — гелевидная фаза) в цементном камне невелико, но только густая сетка из силоксанных цепей, образующаяся при контакте цементного камня с водой, способна в значительной степени блокировать ионогенную составляющую — известь и ионы кальция, хемосорбированные полимерные силикатом, защищая их от контакта с водой и растворения.

Методы увеличения полимерной фазы. Одна из возможностей увеличения содержания полимерных гидросиликатов кальция в бетоне заключается в использовании активных минеральных добавок. Автоклавные силикатные и известково-пуццолановые бетоны также характеризуются высоким содержанием полимерных гидросиликатов кальция.

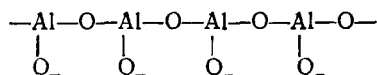
Схема полимерных превращений (рис. 1) может способствовать изысканию и других путей получения неорганических полимерных материалов типа силикатных бетонов.

3. ГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ЦЕМЕНТ

Сырье. В качестве сырья, используемого для получения глиноземистого цемента^{38, 95, 96}, применяют, во-первых, такие полимерные координационные соединения алюминия, как гидраргиллит, бемит, диаспор^{9, 11, 12, 97-104} и отчасти железа (гематит) с примесью силикатной составляющей, которую в этой части мы не рассматриваем. Вторым компонентом является известь (известняк).

Синтез цемента. После первой, подготовительной стадии сушки, на второй стадии синтеза цемента, при температуре примерно до $500-600^\circ$, гидратные формы алюминия отщепляют воду — происходит деоляция гидраргиллита (полиалюмидиолана). При дальнейшем нагревании в присутствии ионов Ca^{2+} и кислорода происходит термическая деполиме-

ризация (см. схему на рис. 2), сопровождающаяся изменением координационного числа (к. ч.) атомов алюминия с 6 до 4, и приводящая к образованию полиалюмооксана кальция (к. ч. Al=4) с цепью



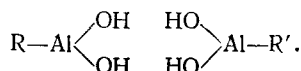
или, что то же самое: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, CA , или $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$. Образование $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ происходит в жидкой фазе, причем полагают¹⁰⁵, что и в расплаве содержатся сложные ионы. Охлаждение расплава сопровождается термической полимеризацией алюмооксанатов кальция.



Рис. 2. Схема полимерных превращений алюминатной составляющей глиноземистого цемента

Клинкер. Неустойчивость в водных условиях кислородных соединений алюминия с к. ч. Al=4, их стремление к превращению в устойчивые кислородные соединения, где к. ч. Al=6, являются основным фактором, определяющим активность клинкера глиноземистого цемента, главным компонентом которого является полиалюмооксанат кальция (к. ч. Al=4).

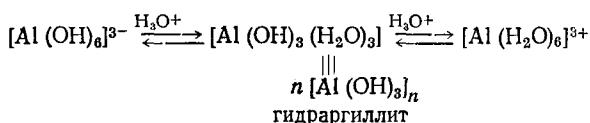
Взаимодействие с водой. Первая стадия реакции взаимодействия алюмината кальция (полиалюмооксана кальция) с водой заключается в разрыве алюмооксанной связи $^4\text{Al—O—}^4\text{Al}$, которая происходит в результате гидратации, или точнее в результате специфичной для координационных соединений алюминия (к. ч. Al=4) реакции оляции⁹⁸. В процессе оляции алюмооксанная связь вначале превращается в диоловую $\text{R—Al} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Al—R'}$, а затем происходит разрыв цепи с образованием на конце цепи двух гидроксильных групп



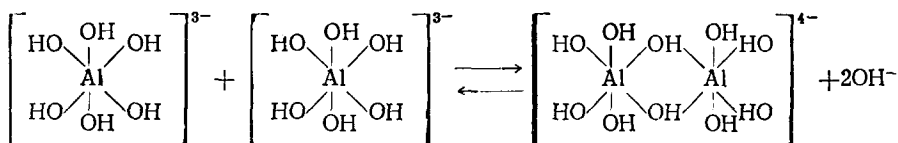
В процессе оляции координационное число атома алюминия увеличивается с 4 до 6, а ионы кальция переходят в раствор.

В конце первой стадии происходит дальнейшее развитие процесса оляции, которое в пределе приводит к полной деструкции полиалюмоксана (к. ч. $Al=4$), в результате чего образуется мономерное гидратное соединение алюминия с к. ч. $Al=6$, а именно анион $[Al(OH)_6]^{3-}$.

Основные реакции и получаемые соединения. Для того, чтобы представить возможные реакции, в которых может участвовать гексагидроаксоалюминат-ион, вспомним, что согласно современной теории гидрокомплексов^{98, 106, 107} амфотерность гидроокиси алюминия (гидраргиллит) выражается уравнением



Гексагидроаксоалюминат-ионы вступают в реакцию ионной конденсации, вероятно, по уравнению¹⁰⁸



Димерный ион конденсируется далее с мономерным ионом с образованием тримера, гексамера и т. д., причем гексамер замыкается в цикл, а в пределе образуется гидроокись алюминия — гидраргиллит — плоский полимер с сетчатой структурой, построенной из сочлененных шестичленных колец.

Как мономерный, так и более сложные анионы образуют с катионами, в частности с Ca^{2+} -ионом, соли, некоторые из них сведены в табл. 1, где приведены комплексные соединения алюминия, в которых атом алюминия входит в комплексный анион и лишь предельный член этого ряда — гидраргиллит нейтрален.

Гидраргиллит обладает еще одной особенностью. Это самое стабильное гидратное соединение алюминия в биосфере¹⁰⁹.

Поэтому можно утверждать, что в пределе реакции взаимодействия алюмината кальция с водой при дефиците Ca^{2+} -ионов образуется гидраргиллит.

Рассматривая поведение мономерного иона $[Al(OH)_6]^{3-}$, следует также отметить, что группы OH^- во внутренней координационной сфере атома алюминия могут замещаться одновалентным (Cl^- , F^-) или многовалентным анионами.

Важный для химии цемента случай имеет место, когда лигандом является ортокремневая кислота. В этом случае в результате реакции внутрисферного замещения, идущей в гидротермальных условиях¹¹⁰, образуется дискретный ряд гидрогранатов и в пределе гранат — grosular (дробью указывается доля $(SiO_4)^{4-}$ -лиганда, приходящаяся на один атом Al в комплексе) (см. стр. 1080).

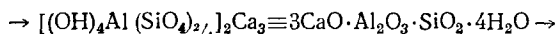
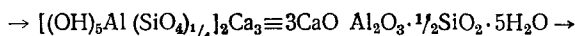
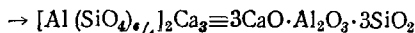
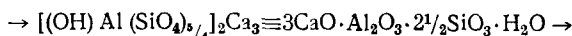
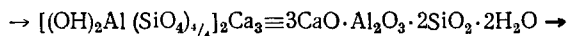
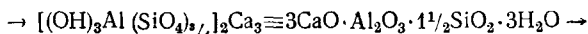


ТАБЛИЦА 1

Ряд алюмидиоланов

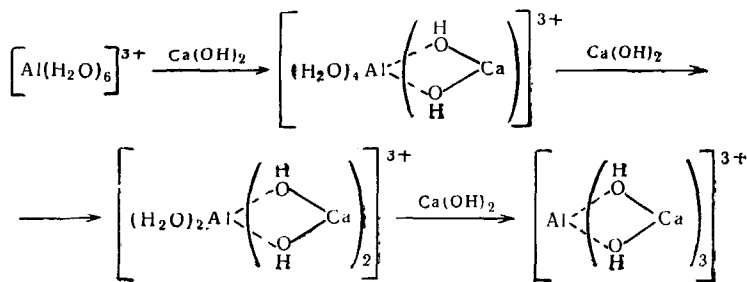
Тип	Анион						
	мономерный	димерный	тримерный	тетрамерный	пентамерный	гексамерный	полимерный
Отношение $\frac{\text{ОН}}{\text{Al}}$	6	5	4,67	4,5	4,4	4	3
«Окисная» формула	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	$3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$7\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Химическая структурная формула	$\text{Ca}_3 \left[\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \right]_2$	$\text{Ca}_2 \left[\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \right]$	$\text{Ca}_6 \left[\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \right]_2$	$\text{Ca}_3 \left[\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \right]$	$\text{Ca}_7 \left[\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \right]_2$	$\text{Ca}_3 \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \\ \text{HO}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \right]$	Гидраргиллит (гидрат окиси алюминия) $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$



Правильность такого процесса подтверждается фактом получения первого, третьего (плазолит), четвертого, пятого и седьмого соединений^{111–113}, получены и соединения, близкие по составу ко второму^{114–115} и шестому¹¹¹. Второй и следующие гранаты являются полимерными: в них внутренние координационные сферы атома Al объединяются (SiO_4)⁴⁻-группами.

Наряду с этим, в силу амфотерности алюминия, возможно получение иона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (см. схему на рис. 2).

Поведение $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -катиона, способного к образованию соответствующих солей с анионами, принципиально отлично от поведения $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. В первую очередь нужно отметить, что в растворах гидроксида кальция и сульфата кальция в результате реакции внутрисферного замещения образуются координационные соединения, в которых во внутренней сфере центрального атома две аквогруппы замещаются на одну молекулу гидроксида кальция, занимающую два координационных места



Молекулы гидроксида кальция, включенные во внутреннюю координационную сферу атома Al в гидроалюминатах кальция, образующихся при гидратации глиноземистого цемента, можно характеризовать как «связанную известь».

Рассматривая комплексный катион с точки зрения октаэдрической модели можно представить себе ряд возможностей. Две молекулы гидроксида кальция могут располагаться в комплексе как в *транс*-, так и в *цис*-положениях, причем в последнем случае образуются оптически активные формы.

Комплекс, содержащий три молекулы гидроксида кальция, также должен существовать в виде зеркально-изомерных модификаций или рацемата.

Катион $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в виде гексааквакомплекса или с внедренными молекулами гидроксида кальция, взаимодействуя с анионами, в результате реакции во внешней координационной сфере образует соответствующие соединения с $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} и т. п.

В табл. 2 приведены комплексные катионы с центральным атомом алюминия, которые можно рассматривать как производные иона-

ТАБЛИЦА 2

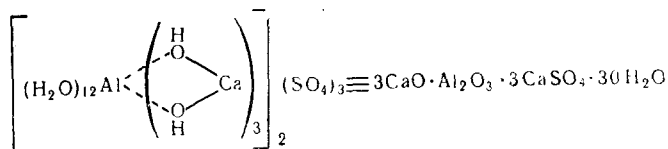
Основные гидроалюминаты с атомом Al в комплексном катионе

Катион	Анион			
	$[Al(OH)_6]^{3-}$	$(OH)^-$	Cl^-	$(SO_4)^{2-}$
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$Al(OH)_3$ (гидраргиллит)	$Al(OH)_3$ (гидраргиллит)	$AlCl_3 \cdot 12H_2O$	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$
$\left[(H_2O)_4 Al \left(\begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ H \end{array} Ca \right) \right]^{3+}$	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$	—	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 7H_2O$
$\left[(H_2O)_2 Al \left(\begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ H \end{array} Ca \right) \right]^{3+}$ <i>транс-d, l-цис-формы</i>	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 11H_2O$ (α -, β -, γ - модификации, гидрокаюмит)	—	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 8H_2O$
$\left[Al \left(\begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ H \end{array} Ca \right) \right]^{3+}$ <i>d, l-цис-формы</i>	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 9H_2O$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCl_2 \cdot 6H_2O$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 6H_2O$

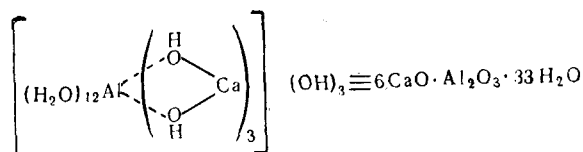
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Поэтому воду, входящую в состав «окисных» формул, следует рассматривать как конституционную, извлечение которой (но особенно внимательно следует относиться к возможностям гидратной изомерии) приводит к разрушению координационного соединения.

В то же время известны гидроалюминаты кальция, содержащие значительно большие количества воды.

Соль Девала ¹¹⁶



и шестикальциевый гидроалюминат кальция



представляют собой сверхкомплексные сведения ¹¹⁷, в которых в координационной сфере атома Al находится 12 «лишних» молекул воды.

Таким образом, в продуктах гидратационного твердения однокальциевого алюмината следует различать ¹¹⁸:

1. Продукты неполной гидратации (оляции) однокальциевого алюмината — полиалюмооксидата кальция с к. ч. $Al=4$.

2. Координационные соединения алюминия, где атом алюминия (к. ч. $Al=6$) входит в комплексный *анион*: а) алюмиоланы — мономерное (кубический $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$), димерное и в пределе полимерное (гидраргиллит) координационные соединения алюминия; б) продукты реакции внутрисферного замещения, в которых во внутреннюю координационную сферу атома алюминия включаются лиганды Cl^- , $(SiO_4)^{4-}$ — в последнем случае это гранаты и гидрогранаты (причем надо выделить полимерные формы).

3. Координационные соединения алюминия, где атом алюминия входит в комплексный *катион*, окружая себя лигандами H_2O и $Ca(OH)_2$. К этой группе относятся гидрокаюмит, гидрохлор- и гидросульфоалюминат кальция и т. п.

4. Продукты, получаемые в результате деоляции гидраргиллита, например, бемит.

Добавки к цементу. Поскольку полимерной составляющей бетона на глиноземистом цементе являются полиалюмидиоланы, то и своеобразно активной гидравлической добавкой к глиноземистому цементу являются гидратные формы алюминия.

Полимерные координационные соединения, подобно алюминию, способны образовывать и трехвалентное железо¹¹⁸. Поэтому гидратные и окисные формы железа, а также ферриты кальция в глиноземистом цементе не вредны.

4. НЕКОТОРЫЕ ОБОБЩЕНИЯ

Способность кислородных соединений кремния и алюминия к полимеризации и деполимеризации оказывает большое влияние на процессы получения цементного клинкера, взаимодействие последнего с водой, а также на свойства бетонов. Полимерные соединения имеются в продуктах гидратационного твердения, а также в исходном сырье и в гидравлических добавках. Именно соединения полимерного характера в значительной мере определяют технологические приемы переработки сырья и свойства цементов и бетонов. Все это позволяет говорить о единой природе высокомолекулярных соединений и неорганических вяжущих веществ (цементов). Основной признак, объединяющий эти вещества, заключается в наличии цепей из ковалентно связанных атомов.

Существенная роль полимерных веществ в цементах и бетонах позволяет рассматривать химию портландцемента и глиноземистого цемента как важный раздел химии полимеров кремния и алюминия. Химия цементов обогащает химию высокомолекулярных соединений новыми возможностями синтеза.

Цементы имеют свои существенные особенности, присущие только этому типу веществ, благодаря которым к неорганическим вяжущим веществам относятся как цементы, так и гипсовое, магнезиальное и известковое вяжущие вещества.

Во время гидратационного твердения всех неорганических вяжущих веществ происходит образование из водного раствора (причем вода является не только дисперсионной средой, но и непосредственно участвует в химической реакции) принципиально новой дисперсной фазы, которой не было в системе до этого, — новообразований. Роль процессов, приводящих к образованию кристаллического сростка, в частности цементного камня, в осуществлении технологических процессов получения бетонов столь велика, что до сих пор на них обращали основное внимание. Подобность этих процессов для ряда веществ определяла их принадлежность к неорганическим вяжущим веществам.

В то же время сами неорганические вяжущие вещества целесообразно различать по их способности и реальной возможности к образованию полимерных цепей, что свойственно портландцементу и глиноземистому цементу, но не гипсу.

Итак, при рассмотрении неорганических вяжущих веществ (цементов) следует принимать во внимание как двоякую природу химической связи (ионную и ковалентную), благодаря которой атомы, объединяясь между собой, способны образовывать полимерные цепи в этих веществах, так и химические и физико-химические процессы, происходящие во время синтеза и гидратационного твердения вяжущего. Это возможно, если подходить к цементам с позиций полимерно-кристаллизационных представлений²⁸. Односторонний подход к цементам не позволит раскрыть все многообразие их свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1959, книга 3, вып. 2; 1961, книга 7.
2. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Усп. химии, **28**, 783 (1959).
3. Д. И. Менделеев, Основы химии. Изд. 1871 г. См. также Основы химии, ч. 1, II, Изд. 13, Госхимиздат, 1947.
4. Б. С. Шведов. Введение в химию кремния, М. Гизлегпром, 1934.
5. Б. Н. Долгов. Химия кремнеорганических соединений, Л., Госхимтехиздат, 1933.
6. В. В. Тарасов, Новые вопросы физики стекла, Госстройиздат, 1959.
7. Н. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, М., Промстройиздат, 1950.
8. G. Lundgren, Arkiv kemi., **10**, 397 (1957).
9. И. Хайдук, Усп. химии, **30**, 1124 (1961).
10. Химия координационных соединений, под ред. Дж. Бейлара, ИЛ, М., 1960.
11. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, ИЛ, М., 1948.
12. J. Verpal, G. Megou, Proc. Roy. Soc., **A151**, 384 (1935).
13. Р. Эванс, Введение в кристаллографию, Госхимиздат, 1948.
14. H. Kuhl, Zement — Kalk — Gips., **1958**, № 12, 525.
15. Г. Кюль, Химия цемента, ГНТИ, Л., 1931.
16. П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика, Изд. Знание, 1958.
17. П. А. Ребиндер, В кн. Сборник, посвященный памяти акад. П. П. Лазарева, Изд. АН СССР, 1956, стр. 13.
18. Д. Бернал, В кн. Третий международный конгресс по химии цемента, Госстройиздат, 1958, стр. 37.
19. Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, 1961.
20. Х. С. Мамедов, Азербайд. хим. журн., **1962**, № 2, 105.
21. В. Ф. Журавлев, Химия вяжущих веществ, Госхимиздат, 1951.
22. Н. А. Мощанский, Докторская диссертация, ЦНИПС, М., 1953.
23. В. В. Волконский, М. М. Сычев, Цемент, **1964**, 2, 5.
24. Я. М. Сыркин, М. Б. Френкель, Химия и технология шлакопортландцемента, Госстройиздат, УССР, Киев, 1962.
25. П. П. Будников, И. М. Петровых, В. Г. Савельев, Труды АзНИИЦемент, Чимкент, 1962, № 1, 1.
26. О. П. Мчедлов-Петросян, В кн. Труды Харьковского инст. инж. ж. д. трансп. им. С. М. Кирова, Харьков, 1962, вып. 39, 5.
27. О. П. Мчедлов-Петросян, Там же, 1962, вып. 54, 5.
28. Ю. С. Черкинский, О единстве природы высокомолекулярных соединений и минеральных вяжущих веществ. Отчет ВНИИНСМ АС и А СССР, май 1962, Рег. № 30616 Госкомитета по делам изобретений и открытий при СМ СССР.
29. Ю. С. Черкинский, В сб. Научно-технической информации ВНИИНСМ, 1963, № 4, 97.
30. В. Эйтель, Физическая химия силикатов, ИЛ, 1962.
31. Г. Гиги, Ф. Гюйе. В кн. Третий международный конгресс по химии цемента, Госстройиздат, 1958, 346.
32. А. И. Августиник, Керамика, Госстройиздат, 1957.
33. В. А. Каргин, Основные проблемы химии полимеров, М. Изд. АН СССР, 1958.
34. П. П. Будников, А. М. Гистлинг, Реакции в смесях твердых веществ, Госстройиздат, 1961.

35. Н. А. Торопов, Химия цемента, Промстройиздат, 1956.
36. Р. Нэрс, В кн. Третий международный конгресс по химии цемента, Госстройиздат, 1958, стр. 27.
37. П. П. Будников, В. А. Брон, Л. Б. Хорошавин, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1961, вып. 36, 15.
38. Ф. М. Ли, Химия цемента и бетона, Госстройиздат 1961.
39. O. Daniel, T. Hahn, Muller. Neues, Jahrb. f. Min., 1953, № 4.
40. O. Daniel, Heller, Neues, Jahrb. f. Min., 1950, N 5, 108.
41. Д. Джефри, В кн. Третий международный конгресс по химии цемента, Госстройиздат, 1958, стр. 5.
42. Н. В. Белов, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 686 (1960).
43. О. А. Есин, Усп. химии, 26, 1374 (1957).
44. В. И. Малкин, В кн. Физическая химия расплавленных солей и шлаков, Металлургиздат, 1962, стр. 376.
45. О. А. Есин, В кн. Вопросы шлакопереработки, Челябинск, 1960, стр. 81.
46. В. И. Малкин, В кн. Металлургические шлаки и применение их в строительстве, Госстройиздат, 1962, стр. 81.
47. М. И. Темкин, ЖФХ, 20, 105 (1946).
48. В. Н. Юнг, Введение в технологию цемента, Госстройиздат, М.—Л., 1938.
49. В. Н. Юнг, В кн. Труды совещания по химии цемента, Промстройиздат, 1956, стр. 14.
50. С. М. Рояк, О. К. Алешина, Цемент, 1962, № 2, 11.
51. Г. С. Вальберг, Цемент, 1957, № 5, 20.
52. О. П. Мchedlov-Петросян, В. И. Бабушкин, В кн. Новое в химии и технологии цемента, Госстройиздат, 1962, стр. 187.
53. В. Н. Юнг, Н. И. Фатеева, Цемент, 1954, № 3, 11.
54. П. Ф. Румянцев, Н. А. Торопов, В кн. Вопросы химической технологии, Госхимиздат, 1957, стр. 20.
55. О. П. Мchedlov-Петросян, В кн. Физико-химические основы керамики, Промстройиздат, 1956, стр. 95.
56. Э. К. Келер, А. И. Леонов, Усп. химии, 22, 334 (1953).
57. П. П. Будников, О. П. Мchedlov-Петросян, ДАН, 134, 349 (1960).
58. П. Ф. Коновалов, А. И. Ефремов, В кн. Труды совещания по химии цемента, Промстройиздат, 1956, стр. 106.
59. И. Д. Седлицкий, Методы определения коллоидно-дисперсных минералов, Изд. КГУ им. Т. Шевченко, Киев, 1955.
60. П. П. Будников, М. И. Стрелков, ЖПХ, 19, 343 (1946).
61. Г. Н. Сиверцев, В кн. Труды совещания по химии цемента, Промстройиздат, 1956, стр. 201.
62. М. И. Стрелков, Там же, стр. 183.
63. J. Chem., Soc. Japan. Industr. Chem., 63, 236 (1960). РЖХим., 1961, 1к—327.
64. В. Н. Юнг, В. В. Тимашев, Цемент, 1957, № 1, 4.
65. S. Brinauer, J. Am. chem. Soc., 80, 761 (1958).
66. L. E. Koreleind, D. L. Kantro, G. Serbeck, 4-й Международный симпозиум по химии цемента, Тезисы докладов, Вашингтон, 1960.
67. Е. Тило, Г. Функ, Е. Вичман, В кн. Физическая химия силикатов, ИЛ, М., 1956, стр. 5.
68. Ю. М. Бутт, Л. М. Рашкович, Н. К. Судина, В кн. Химия и практическое применение силикатов, ЦБТИ, Л., 1960, стр. 115.
69. W. D. Treadwell, W. Wieland, Helv. chim. acta, 13, 842 (1930).
70. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Перев. с англ., Госстройиздат, 1959.
71. W. A. Weyl, A New Approach to Surface Chemistry and to Heterogeneous Catalysis, 1951, стр. 46—48.
72. Р. Шварц, Усп. химии, 26, 923 (1957).
73. E. Thilo, Die makromol. Chem., 34, 179 (1959).
74. Е. Н. Егорова, Методы выделения кремневой кислоты и аналитическое определение кремнезема, Изд. АН СССР, 1959.
75. Дай Ань-бан, Цзян Лун, Acta chim. sinica, 23, 90 (1957).
76. Н. В. Белов, Хим. наука и промышл., 3, № 1, 46 (1958).
77. Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович, Твердение вяжущих при повышенных температурах, Госстройиздат, М., 1961.
78. Г. Тейлор, 4-й Международный симпозиум по химии цемента, Тезисы докладов, Вашингтон, 1960.
79. H. D. Megaw, Acta Crystall., 5, 477 (1952).
80. Н. В. Белов, В кн. Минералогический сборник, Львовское геологическое об-во, Изд. Львовского Ун-та, 1959, № 13, 23.
81. Х. С. Мамедов, Р. Ф. Клевцов, Н. В. Белов, ДАН, 126, 151 (1959).
82. Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, 121, 901 (1958).

83. Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, **123**, 741 (1958).
84. Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, **121**, 720 (1958).
85. S. Vgipauer, Amer., Scientist., **50**, 210 (1962).
86. Х. Г. Курцик, Х. Е. Швите, 4-й Международный конгресс по химии цемента, Тезисы докладов, Вашингтон, 1960.
87. В. А. Кинд, С. Д. Окорочков, Л. В. Фролов, В кн. Пуццолановые цементы, ВНИИЦ, Л., 1936, стр. 333.
88. С. М. Рояк, В кн. Пуццолановые цементы, ВНИИЦ, Л., 1936, стр. 367.
89. Ю. С. Черкинский, В сб. Научно-техн. инф. ВНИИНСМ, **5**, 111 (1963).
90. Н. Г. Красильников, А. В. Киселев, В кн. Сборник научных работ по вяжущим материалам, Промстройиздат, 1949, стр. 141.
91. Ю. Г. Штейнберг, ЖПХ, **20**, 927 (1947).
92. В. А. Михальченко, ЖПХ, **19**, 1364 (1946).
93. S. A. Greenberg, J. Phys. Chem., **61**, 373 (1957).
94. П. И. Боженков, В. И. Кавалерова, В. С. Сальникова, Г. Ф. Суворова, Л. И. Холодова, Цементы автоклавного твердения и изделия на их основе, Госстройиздат, 1963.
95. И. В. Кравченко, Глиноземистый цемент, Госстройиздат, 1961.
96. И. В. Кравченко, Расширяющиеся цементы, Госстройиздат, 1962.
97. А. И. Лайнер, Производство глинозема, Metallurgizdat, М., 1961.
98. Т. Паркер, В кн. Третий международный конгресс по химии цемента, Госстройиздат, 1958, стр. 307.
99. А. Е. Ферсман, Геохимия, Госхимиздат, 1939, т. IV.
100. Г. Эрвин, Э. Осборн, Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования, ИЛ, 1954.
101. И. С. Лилеев, Химия и технология окиси алюминия, ч. 1, ЛТИ им Ленсовета, Л., 1940.
102. К. М. Федотьев, С. С. Бацанов, Зап. Всес. минералог. об-ва, **86**, № 4 (1957).
103. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
104. С. И. Кузнецов, Производство глинозема, Metallurgizdat, Свердловск, 1956.
105. А. М. Самарин, Л. А. Шварцман, ЖФХ **20**, 189 (1946).
106. P. Pfeiffer, Ber., **40**, 4036, 1908.
107. А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, ОНТИ, 1936.
108. В. А. Пазухин, В кн. Metallurgiya цветных металлов, Сб. трудов Моск. ин-та мет. и золота им. М. И. Калинина и ВНИТО металлургов, Metallurgizdat, 1952, стр. 159.
109. В. И. Вернадский, Очерки геохимии, Госиздат, М.—Л., 1927.
110. С. А. Миронов, О. М. Астреева, Л. А. Маринина, Цемент, **1957**, № 2, 9.
111. Д. Рой, Р. Рой, 4-й Международный конгресс по химии цемента, Тезисы докладов, Вашингтон, 1960.
112. П. Ниггли, Стереохимия, ИЛ, М., 1949.
113. Н. В. Белов, В кн. Минералогический сборник Львовского геологического об-ва, Львов, 1962, № 16, стр. 14.
114. В. А. Тихонов, З. Г. Клименко, В кн. Исследования вяжущих веществ и изделий на их основе, Львов, 1962, № 2, 3, стр. 10.
115. З. Г. Клименко, В. А. Тихонов, I-я Научная конф. по химии и химич. технол., Изд. Львовского Ун-та, Львов, 1963, стр. 41.
116. П. П. Будников, Гипс, Изд. АН СССР, Л., 1933.
117. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, 1945; То же, изд. 1951 г.
118. Ю. С. Черкинский, Неорганические полимерные строительные материалы. Отчет ВНИИНСМ, 1963, Рег. № 42050, Госкомитета по делам изобретений и открытий при СМ СССР.

ВНИИ новых строительных
материалов