POČÍTANÉ PRÁŠKOVÉ DIFRAKČNÉ ZÁZNAMY PRE C₃AH₆ A C₁₂A₇H

Svetozár Balkovic, Ján Majling

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5 Katedra chemickej technológie silikátov, Chemicko-technologická fakulta SVŠT, 880 37 Bratislava, Jánska 1

Došlo 10.1.1978

Na základe výsledkov štruktúrnych analýz C_3AH_6 a $C_{12}A_7H$ sa pre tieto zlúčeniny vypočítali ich práškové difrakčné záznamy. Záznamy sú prezentované v tabelárnej a grafickej podobe.

ÚVOD

Štúdium termickej dehydroxylácie C_3AH_6 , ktorý je jednou z dôležitých zložiek hydratovaných cementov je súčasťou širšieho výskumu spojivových materiálov, ktorého cieľom je prispieť k prehĺbeniu poznatkov o ich stabilite, vlastnostiach a možnostiach použitia za rôznych podmienok.

Dnes sa všeobecne prijíma dvojstupňový mechanizmus termickej dehydroxylácie C_3AH_6 . Podľa prác Balla a kol. [1] a Kuzela [2] možno písať termickú dehydroxyláciu nasledovne:

$$7 C_3 AH_6 = C_{12} A_7 H + 9 CH + 32 H,$$
(1)

$$9 \text{ CH} = 9 \text{ C} + 9 \text{ H}.$$
 (2)

Dehydroxyláciou vzniká v prvom stupni prechodná fáza $C_{12}A_7H_{0-1}$ s kubickou symetriou, ktorá sa v druhom stupni mení na stabilnú fázu s tetragonálnou symetriou [3].

Pre identifikáciu fáz vznikajúcich pri termickej dehydroxylácii C_3AH_6 je nevyhnutné poznat ich práškové difrakčné záznamy. Pokiaľ ide o C_3AH_6 existujú v literatúre dva pramene. V prvom z nich [4] sú intenzity jednotlivých difrakcií hodnotené iba kvalitatívne (t. j. slovne, pomocou 7-stupňovej škály). V druhom (ASTM-2-1124) sú intenzity síce hodnotené numericky, ale opäť iba veľmi hrubo (pomocou 10-stupňovej škály) a pri indexácii sa nezohľadňujú možné koincidencie.

Práškové difrakčné údaje pre $C_{12}A_7H$ existujú v literatúre pre túto zlúčeninu len s kubickou symetriou (ASTM-9-413), [5]. Údaje pre $C_{12}A_7H$ s tetragonálnou symetriou v literatúre neexistujú.

Z týchto dôvodov sme sa rozhodli použiť výsledky štruktúrnych analýz C_3AH_6 a $C_{12}A_7H$ [3] a postupom analogickým postupu Borgovej a Smitha [6] vypočítať ich práškové difrakčné záznamy.

VÝPOČET

K výpočtu sa použili hodnoty mriežkových parametrov (Tab. I) a polôh atómov tak, ako ich pre C_3AH_6 a $C_{12}A_7H$ určil Bartl [3]. Výpočet sa uskutočnil pomocou programu, ktorý napísal Weiss [7]. Výsledky výpočtu sú prezentované v Tab. II a III a v grafickej podobe na obr. 1 a 2.

Balkovic S., Majling J.:





Hodnoty mriežkových parametrov pre C₃AH₆ a C₁₂A₇H; Bartl [3]

Obr. 1. Počítaný práškový difrakčný záznam pre C₃AH₆ Bartl, 1969; (a = 12,576. 10⁻¹⁰ m, λ_{CuKa1} = 1,54051. 10⁻¹⁰ m, polšírka 0,03 °Θ, I_{max} = 100).





Silikáty č. 4, 1978

Vypočítané hodnoty, ktoré sú uvedené v Tab. II a III zahrňujú polohy difrakčných čiar (° Θ), d_{hkl} -hodnoty (10⁻¹⁰ m), indexy hkl a hodnoty počítaných intenzít IREL a IPK. Hodnoty IREL sa odvodili z $|F_c|^2$ hodnôt po ich korekcii na multiplicitu difrakčných čiar v práškovom difrakčnom zázname a po ich korekcii na Lorentzov a polarizačný faktor. Hodnoty IREL predstavujú relatívne intenzity, pričom maximálna intenzita v uvažovanom uhlovom obore I_{max} sa rovná 100.

Tabulka II

| THETA | D | HKL | IREL | IPK |
|-------|--------|-------------|------|-----|
| 8.64 | 5.1341 | 2 1 1 | 100 | 100 |
| 9.98 | 4.4463 | 2 2 0 | 36 | 36 |
| 13.26 | 3.3611 | 3 2 1 | 49 | 49 |
| 14.19 | 3.1440 | $4 \ 0 \ 0$ | 43 | 43 |
| 15.91 | 2.8121 | $4 \ 2 \ 0$ | 68 | 68 |
| 16.71 | 2.6812 | $3 \ 3 \ 2$ | 3 | 4 |
| 17.48 | 2.5671 | $4 \ 2 \ 2$ | 17 | 17 |
| 18.21 | 2.4664 | 4 3 1 | 25 | 25 |
| 19.62 | 2.2961 | 5 2 1 | 92 | 92 |
| 20.29 | 2.2231 | $4 \ 4 \ 0$ | 4 | 4 |
| 22.20 | 2.0401 | $5 \ 3 \ 2$ | 44 | 98 |
| 22.20 | 2.0401 | 6 1 1 | 54 | 98 |
| 22.81 | 1.9884 | $6 \ 2 \ 0$ | 8 | 8 |
| 23.41 | 1.9405 | $5 \ 4 \ 1$ | 1 | 1 |
| 24.57 | 1.8542 | $6 \ 3 \ 1$ | 1 | 1 |
| 25.13 | 1.8152 | 4 4 4 | 11 | 11 |
| 25.69 | 1.7785 | $5 \ 4 \ 3$ | 3 | 3 |
| 26.23 | 1.7440 | 6 4 0 | 45 | 45 |
| 26.77 | 1.7114 | 5 5 2 | 18 | 26 |
| 26.77 | 1.7114 | 6 3 3 | 1 | 26 |
| 26.77 | 1.7114 | 7 2 1 | 7 | 26 |
| 27.30 | 1.6805 | $6 \ 4 \ 2$ | 62 | 62 |
| 28.86 | 1.5972 | 651 | 13 | 13 |
| 29.37 | 1.5720 | 8 0 0 | 15 | 15 |
| 29.87 | 1.5480 | 7 4 1 | 1 | 1 |
| 30.36 | 1.5251 | 8 2 0 | 2 | 2 |
| 30.85 | 1.5031 | 6 5 3 | 2 | 2 |
| 31.34 | 1.4821 | 8 2 2 | 5 | 5 |
| 31.82 | 1.4619 | $7 \ 4 \ 3$ | 2 | 2 |
| 32.78 | 1.4240 | 7 5 2 | 1 | 1 |
| 33.25 | 1.4060 | 8 4 0 | 18 | 18 |
| 34.18 | 1.3722 | $8 \ 4 \ 2$ | 7 | 7 |
| 34.64 | 1.3561 | 6 5 5 | 4 | 6 |
| 34.64 | 1.3561 | $9 \ 2 \ 1$ | 2 | 6 |

Tabuľka počítaných údajov pre C₃AH₆ — Bartl, 1969

Hodnoty IPK predstavujú IREL hodnoty zvýšené o intenzitné príspevky z ostatných difrakcií za predpokladu, že difrakčný profil vyhovuje Lorentzovmu vzťahu:

$$y = \frac{a_1}{1 + \left(\frac{x - a_3}{a_2}\right)^2}.$$
 (3)

Silikáty č. 4, 1978

371

Balkovic S., Majling J.:

Tabulka III

| Tabulka | počítaných | údajov | $\mathbf{pr}\mathbf{e}$ | $C_{12}A_7H$ | - Bartl, | 1969 |
|---------|------------|--------|-------------------------|--------------|----------|------|
|---------|------------|--------|-------------------------|--------------|----------|------|

| THETA | D | HKL | IREL | IPK |
|-------|--------|-------------|------|-----|
| 5.22 | 8.4711 | 1 0 1 | 3 | 2 |
| 7.39 | 5,9900 | | 1 | 1 |
| 9.07 | 4 8908 | 2 0 0 | 100 | 100 |
| 9.07 | 4 8908 | | 50 | 100 |
| 10.49 | 4.0000 | | 100 | 100 |
| 10.49 | 4.9956 | | 1 | 2 |
| 11.74 | 9.7004 | | 3 | |
| 11.74 | 3.7004 | 3 0 1 | 4 | 11 |
| 11.74 | 3.7004 | 103 | 4 | 11 |
| 11.74 | 3.7884 | 3 1 0 | 8 | 11 |
| 10.90 | 3.2018 | | 12 | 14 |
| 10.00 | 3.2018 | | 4 | 14 |
| 13.93 | 3.2018 | | 6 | 14 |
| 14.92 | 2.9950 | 4 0 0 | 39 | 33 |
| 14.92 | 2.9950 | 0 0 4 | 13 | 33 |
| 15.84 | 2.8237 | 4 1 1 | 1 | 1 |
| 16.72 | 2.6788 | 4 0 2 | 50 | 100 |
| 16.72 | 2.6788 | 2 0 4 | 57 | 100 |
| 16.72 | 2.6788 | 4 2 0 | 51 | 100 |
| 17.57 | 2.5541 | $3 \ 3 \ 2$ | 6 | 8 |
| 17.57 | 2.5541 | 3 2 3 | 7 | 8 |
| 18.38 | 2.4454 | 2 2 4 | 25 | 46 |
| 18.38 | 2.4454 | $4 \ 2 \ 2$ | 48 | 46 |
| 19.15 | 2.3495 | 4 1 3 | 1 | 7 |
| 19.15 | 2.3495 | 4 3 1 | 1 | 7 |
| 19.15 | 2.3495 | 5 1 0 | 2 | 7 |
| 19.15 | 2.3495 | 1 0 5 | 4 | 7 |
| 19.15 | 2.3495 | 5 0 1 | 4 | 7 |
| 20.64 | 2.1872 | 5 1 2 | 14 | 30 |
| 20.64 | 2.1872 | 5 2 1 | 16 | 30 |
| 20.64 | 2.1872 | 2 1 5 | 17 | 30 |
| 21.35 | 2.1178 | 4 0 4 | 2 | 1 |
| 22.04 | 2.0546 | 5 0 3 | 1 | 3 |
| 22.04 | 2.0546 | 5 3 0 | 2 | 3 |
| 22.04 | 2.0546 | 3 0 5 | 2 | 3 |
| 23.37 | 1.9434 | $3 \ 2 \ 5$ | 13 | 30 |
| 23.37 | 1.9434 | 5 2 3 | 13 | 30 |
| 23.37 | 1.9434 | 5 3 2 | 12 | 30 |
| 23.37 | 1.9434 | 6 1 1 | 7 | 30 |
| 23.37 | 1.9434 | 1 1 6 | 3 | 30 |
| 24.65 | 1.8486 | 5 4 1 | 2 | 4 |
| 24.65 | 1.8486 | 4 1 5 | 1 | 4 |
| 24.65 | 1.8486 | 5 1 4 | 3 | 4 |
| 25.88 | 1.7664 | 6 1 3 | 2 | 4 |
| 25.88 | 1.7664 | 6 3 1 | 2 | 4 |
| 25.88 | 1.7664 | 3 1.6 | 2 | 4 |
| 26.48 | 1.7292 | 4 4 4 | 19 | 12 |
| 27.07 | 1.6942 | 4 3 5 | 1 | 6 |
| 27.07 | 1.6942 | $5 \ 3 \ 4$ | 1 | 6 |
| 27.07 | 1.6942 | 5 4 3 | 1 | 6 |
| 27.07 | 1.6942 | 1 0 7 | 3 | 6 |
| 27.07 | 1.6942 | 7 1 0 | 2 | 6 |
| 27.07 | 1.6942 | 7 0 1 | 3 | 6 |
| 27.65 | 1.6613 | 4 0 6 | 14 | 28 |
| | | | | |

 a_1 — maximálna výška difrakčného profilu,

 a_2 — polšírka,

 a_3 — poloha maxima.

Program Weissa [7] numericky nevyhľadáva polohy difrakčných maxím po vzájomnom ovplyvnení difrakčných čiar.

Pre grafické vyhodnotenie záznamov (obr. 1 a 2) sa superpozícia (intenzita) počítala s krokom 0,05 ° Θ . Pri výpočte sa zvolila polšírka 0,03 ° Θ . Pre ionizované atómy Ca, Al, O sa použili atómové rozptylové faktory podľa Cromera a Wabera [8]. Záznamy sa počítali pre žiarenie CuK $\alpha_1(\lambda = 1,54051.10^{-10} \text{ m})$.

Výpočty sa urobili na samočinnom počítači CDC 3300 vo Výskumnom a výpočtovom stredisku OSN v Bratislave. Difrakčné záznamy sa kreslili zapisovačom Calcomp.

| THETA | D | HKL | IREL | IPK |
|--|---|--|---|--|
| THETA 27.65 28.22 28.22 28.22 28.22 28.22 28.22 28.22 28.22 28.22 28.22 28.79 29.34 30.44 30.44 30.44 30.98 31.52 31.52 33.61 33.61 33.61 33.61 33.61 33.61 33.61 33.61 </td <td>$\begin{array}{c} \textbf{D} \\ \hline 1.6613 \\ 1.6613 \\ 1.6303 \\ 1.6303 \\ 1.6303 \\ 1.6303 \\ 1.6303 \\ 1.6303 \\ 1.6303 \\ 1.6009 \\ 1.6009 \\ 1.6009 \\ 1.6009 \\ 1.5731 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.392$</td> <td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td> <td>IREL 16 15 2 4 4 1 1 1 1 1 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 3 5 3 3 3 1 1 3 5 3 3 1 1 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5</td> <td>IPK 28 28 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8</td> | $\begin{array}{c} \textbf{D} \\ \hline 1.6613 \\ 1.6613 \\ 1.6303 \\ 1.6303 \\ 1.6303 \\ 1.6303 \\ 1.6303 \\ 1.6303 \\ 1.6303 \\ 1.6009 \\ 1.6009 \\ 1.6009 \\ 1.6009 \\ 1.5731 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.5215 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.4746 \\ 1.392$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | IREL 16 15 2 4 4 1 1 1 1 1 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 3 5 3 3 3 1 1 3 5 3 3 1 1 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 | IPK 28 28 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 |
| $\begin{array}{c} 33.61\\ 33.61\\ 33.61\\ 34.63\\ 34.63\\ 34.63\\ 34.63\end{array}$ | $\begin{array}{c} 1.3926\\ 1.3926\\ .1.3926\\ 1.3565\\ 1.3565\\ 1.3565\\ 1.3565\end{array}$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 1 1 2 2 1 2 | $13 \\ 13 \\ 13 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 3$ |

Pokračovanie tabulky III

Literatúra

- [1] Ball M. C., Ladner N. G., Taylor J. A.: Thermochim. Acta 17, 207 (1976).

- [2] Kuzel H.—J.: N. Jb. Miner. Mh., 397 (1969).
 [3] Bartl H.: N. Jb. Miner. Mh., 404 (1969).
 [4] Thorvaldson T., Grace N. S., Vigfusson V. A.: Can. J. Res. *1*, 201 (1929).
 [5] Swanson H. E., Cook M. I., Isaacs T., Evans E. H.: U. S. Nat. Bur. Stands. Circ.
- 539, Vol. 9 (1960).
 [6] Borg I. Y., Smith D. K.: Calculated X-Ray Powder Patterns for Silicate Minerals. The Geol. Soc. of America, Inc., Boulder, Colorado 80 302, 1969.
- [7] Weiss Z.: Závěrečná zpráva, Vědecko-výzkumný ústav uhelný, Ostrava-Radvanice, (1972).
- [8] Cromer D. T., Waber J. T.: Acta Cryst. 18, 104 (1965).

РАСЧИТАННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ ЗАПИСИ ДЛЯ С₃АН₆ И С₁₂А₇Н

Светозар Балковиц, Ян Майлинг*

Институт неорганической химии САН, Братислава

*Кафедра химической технологии силикатов химико-технологического факультета СШИ, Братислава

Из известных кристаллических структур С₃АН₆ и С₁₂А₇Н [3] аналогично способу Борговой и Шмита [4] расчитали их порошковые дифракционные записи. Величины относительных интенсивностей дифракционных линий (IREL) выводили из $|F_c|^2$ величин после их коррекции на фактор Лоренца и поляризационный фактор и на мультициплитность.

При суперпозиции дифракционных линий в рассматриваемой угловой области предполагалось, что их дифракционный профиль находится в соответствии с отношением Лоренца [3]. Графическая запись дифракционного профиля получалась с помощью координатного регистратора Calcomp на самовычислительной машине CDC 3300.

На основании расчитанных порошковых дифракционных записей можно проводить идентификацию образующихся при термической дегидроксилации C₃AH₆ фаз, пользунсь их дифракционными линиями в качестве показателей. На основании того можно проводить прямое исследование термической дегидроксилации С₃АН₆ путем рентгеновского фазового анализа.

Рис. 1. Расчитанная порошковая дифракционная запись для СзАН6 Бартя, 1969; $(a = 12,576 \cdot 10^{-10} \text{ M}, \lambda_{CuKa1} = 1,54051 \cdot 10^{-10} \text{ M}, \text{ полуширина } 0,03^{\circ} \Theta, \hat{I}_{max} = 100).$ Рис. 2. Расчитанная порошковая дифракционная вапись для С12А7Н Бартя, 1969; $(a = c = 11,980.10^{-10} \text{ M}, \lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54051.10^{-10} \text{ M}, nonyuupuha 0,03^{\circ} \Theta, I_{max} = 1,54051.10^{-10} \text{ M}, noyuupuha 0,03^{\circ} \Theta, I_{max} = 1,540$ = 100).

COMPUTED POWDER DIFFRACTION PATTERNS FOR C3AH6 AND C12A7H

Svetozár Balkovic, Ján Majling*

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava *Department of Chemical Technology of Silicates, Faculty of Chemical Technology

Slovak Technical University

Using a procedure analogical to that by Borg and Smith [4] powder diffraction patterns of C_3AH_6 and $C_{12}A_7H$ were computed on the basis of their known structures [3]. The values of relative intensities of the diffraction lines (IREL) were derived from the $|Fc|^2$ values after these had been corrected for the Lorentz factor, the polarization factor and for multiplicity.

In the superpositioning of diffraction lines within the angle region in question their diffraction profile was assumed to comply with the Lorentz relation [3]. A graphic record of the diffraction profile was made by the Calcomp plotter on the CDC 3300 computer.

The computed powder diffraction patterns allow to indentify the phases arising during thermic dehydroxylation of C_3AH_6 by means of their indexed diffraction lines. Their knowledge allows thermic dehydroxylation of C_3AH_6 to be studied directly by means of X-ray phase analysis.

Fig. 1. Computed powder diffraction pattern for C_3AH_6 Bartl, 1969. (a = 12.576. . 10^{-10} m, $\lambda_{CuK_{21}} = 1.54051$. 10^{-10} m, halfwidth $0.03 \circ \Theta$, $I_{max} = 100$). Fig. 2. Computed powder diffraction pattern for $C_{12}A_7H$ Bartl, 1969; (a = c = 11.980. . 10^{-10} m, $\lambda_{CuK_{21}} = 1.54051$. 10^{-10} m, halfwidth $0.03 \circ \Theta$, $I_{max} = 100$).