

На основании исследования можно научно обосновать эффективное использование ПАВ с учетом химической природы изученных соединений в флуоресцентном анализе. Так, мицеллярные растворы НПАВ можно применять для повышения интенсивности флуоресценции различных флуоресцирующих соединений независимо от их химической природы. При использовании анионных и катионных ПАВ подобный эффект наблюдается только в случае противоположно заряженных соединений. Оптимальная интенсивность флуоресценции достигается в мицеллярных растворах ПАВ с ККМ₂, в которых существуют компактные пластинчатые мицеллы, наиболее способные стабилизировать структуру молекулы флуоресцирующего соединения.

1. *Повышение чувствительности флуоресцентных реакций комплексообразования алюминия, галлия и индия с люмогаллионом ИРЕА с помощью катионного ПАВ* / А. Т. Пилипенко, А. И. Волкова, Г. Н. Пшинко, В. П. Денисенко. — Укр. хим. журн., 1980, 46, № 2, с. 200—204.
2. *Методы испытания водных растворов поверхностно-активных веществ.* — М.: НИИ техн.-эконом. исследований, 1965, ч. 1, с. 39—57.
3. *Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Пшинко Г. Н.* Флуоресцентный метод определения анионных ПАВ в воде. — *Химия и технология воды*, 1979, 1, № 1, с. 35—39.
4. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1976.—512 с.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
11 октября 1982 г.

УДК 542.934+541.135

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ ОКСИДОВ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Ю. С. Саркисов, Д. И. Чемоданов, Н. Н. Круглицкий

Прочность структур твердения (ПСТ) на основе реакции гидратации оксидов *d*-элементов второй группы Периодической системы Д. И. Менделеева характеризуется невысокими по величине значениями [1—4]. Исключение составляет лишь оксид кадмия. В связи с этим в работе изучено влияние добавок электролитов на процессы структурообразования рассматриваемых систем. В ходе экспериментов было исследовано большое число добавок хлоридов металлов и солей аммония (таблица).

Наибольший интерес представляет система $ZnO-ZnCl_2-H_2O$. Вяжущие свойства в данной дисперсии изучали авторы [1, 5] и другие. При исследованиях оксид цинка затворяли растворами хлорида цинка различной концентрации. Было установлено, что формирующиеся структуры твердения отличаются незначительной прочностью. Нам представлялось, что ПСТ в указанной композиции можно существенно повысить подбором оптимального состава смеси, увеличением степени уплотнения исходной массы, варьированием условий структурообразования и введением в систему добавки хлорида цинка в твердом, а не в растворенном состоянии. При этом предполагалось, что гидролиз добавки в общем комплексе физико-химических процессов, протекающих в дисперсии, будет играть решающую роль. Для проверки этой гипотезы была изучена эффективность структурообразования в системах $ZnO-NaCl-H_2O$, $ZnO-ZnCl_2-H_2O$, $ZnO-AlCl_3-H_2O$, $ZnO-SnCl_4-H_2O$, в которых степень гидролиза с ростом степени окисления катиона добавки резко увеличивается. С повышением степени гидролиза электролита прочность структур твердения непрерывно возрастает.

тает (рис. 1). Наибольший интерес представляет при этом дисперсия $ZnO-NaCl-H_2O$, в которой хлорид натрия гидролизу практически не подвергается. Можно было ожидать, что ее прочность будет незначительно отличаться от прочности двухкомпонентной (исходной) композиции $ZnO-H_2O$. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными.

При изучении вяжущих свойств в системе $ZnO-ZnCl_2-H_2O$ было отмечено, что исходная смесь сильно разогревается. В связи с этим

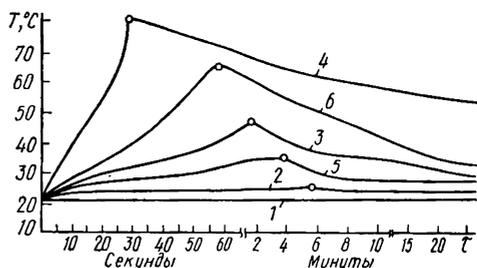
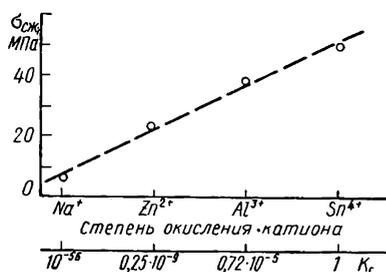


Рис. 1. Зависимость прочности структур твердения σ системы ZnO — электролит — вода от константы и степени окисления катиона вводимого электролита.

Рис. 2. Термокинетические кривые систем $ZnO-N_2O$ (1); $ZnCl_{2p}-H_2O$ (2); $ZnCl_{2TB}-H_2O$ (3); $ZnO-HCl-H_2O$ (4); $ZnO-ZnCl_{2p}-H_2O$ (5); $ZnO-ZnCl_{2TB}-H_2O$ (6).

необходимо было провести термокинетические исследования и выявить влияние агрегатного состояния добавки на ПСТ [6, 7]. Были сняты кривые тепловыделения дисперсий $ZnO-H_2O$, $ZnCl_{2p}-H_2O$, $ZnCl_{2TB}-H_2O$, $ZnO-HCl-H_2O$, $ZnO-ZnCl_{2p}-H_2O$, $ZnO-ZnCl_{2TB}-H_2O$. Результаты этих исследований показаны на рис. 2, из которого видно, что термокинетические кривые рассматриваемых систем существенно отли-

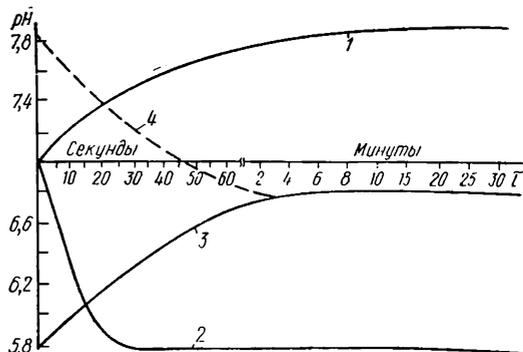
Прочность (в МПа) структур твердения систем ЭО — электролит — H_2O при обычных условиях

Система	Время твердения, сут				
	1	3	7	28	365
ZnO—электролит—H_2O					
$ZnO-H_2O$	4,5	6,8	5,3	2,5	15,0
$ZnO-NaCl-H_2O$	5,0	7,5	7,5	7,5	12,0
$ZnO-ZnCl_2-H_2O$	7,5	29,5	37,5	42,5	62,5
$ZnO-AlCl_3-H_2O$	10,5	22,5	39,5	45,0	75,0
$ZnO-SnCl_4-H_2O$	20,0	40,0	57,7	62,5	82,5
$ZnO-NH_4Cl-H_2O$	27,2	30,0	47,5	57,5	62,5
$ZnO-NH_4F-H_2O$	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5
$ZnO-NH_4NO_3-H_2O$	45,0	52,5	57,5	62,0	90,0
$ZnO-ZnCl_2-NH_4Cl-H_2O$	37,5	45,0	55,0	82,5	97,5
$ZnO-NH_4Cl-NH_4NO_3-H_2O$	30,0	50,0	82,5	97,5	100,0
CdO—электролит—H_2O					
$CdO-H_2O$	45,0	52,0	67,5	97,5	120,0
$CdO-CdCl_2-H_2O$	22,5	45,0	52,5	60,0	75,0
$CdO-NH_4Cl-H_2O$	52,5	67,5	52,5	45,0	20,0
$CdO-NH_4Cl-NH_4NO_3-H_2O$	97,5	67,5	52,5	30,0	20,0
HgO—электролит—H_2O					
$HgO-H_2O$	4,5	5,3	4,5	3,0	2,0
$HgO-HgCl_2-H_2O$	5,2	8,0	10,0	12,0	15,0
$HgO-NH_4Cl-H_2O$	6,8	8,5	12,0	18,0	22,5
$HgO-NH_4Cl-NH_4NO_3-H_2O$	6,8	8,5	8,5	8,5	8,5

чаются друг от друга. В случае введения в смесь добавки хлорида цинка в твердом состоянии тепловыделение в системе возрастает почти в два раза. Это объясняется гидролизом и гидратацией хлорида цинка, вклад которых в общую экзотермию реакций оказался очень существенным. Правильный учет рассмотренных выше факторов позволил повысить ПСТ в исследуемой композиции в 5—10 раз и довести ее до 100 МПа [8, 9]. Установлено, что ПСТ в основном определяется силой межчастичного контактного взаимодействия структурообразующих веществ.

С целью выявления фазового состава продуктов твердения нами был проведен рентгенофазовый анализ, а также термографические, ИК-

Рис. 3. pH-метрические кривые систем $ZnO-H_2O$ (1); $Zn-Cl_2-H_2O$ (2); $ZnO-ZnCl_2-H_2O$ (3); $ZnCl_2-ZnO-H_2O$ (4).



спектральные, электронно-микроскопические и другие исследования образовавшихся веществ и исходных компонентов системы. Сравнение полученных результатов с литературными данными [10] позволяет утверждать, что в рассматриваемой дисперсии образуются ϵ -модификация гидрата оксида цинка и гидроксихлорид цинка состава $4ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 5H_2O$. Если концентрация хлорида цинка незначительна, то в системе образуется в основном гидроксид цинка, если же концентрация хлорида цинка повышается, то основными структурообразующими веществами являются гидроксихлориды цинка. При этом, видимо, меняется механизм реакций. В случае избытка воды при затворении оксида цинка растворами хлорида цинка реакция лимитируется диффузией, а основным структурообразующим веществом является ϵ -модификация гидроксида цинка.

Введение в смесь добавки в твердом состоянии при дефиците воды приводит к образованию поликонденсационных структур, где в роли основного продукта выступает гидроксихлорид цинка состава $4ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 5H_2O$, а область протекания реакции является кинетической. Об этом свидетельствуют расчеты, основанные на данных термокинетических исследований. Показано, что в первом случае реализуется гидратационный механизм химических реакций, а во втором — поликонденсационный. Последний протекает, вероятно, по следующей схеме: хлорид цинка, взаимодействуя с водой, гидролизует с образованием оксихлорида цинка и соляной кислоты. Поскольку оксид цинка всегда присутствует в избытке, соляная кислота мгновенно вступает с ним в реакцию с образованием вновь хлорида цинка и воды. Таким образом, хлорид цинка является промежуточным соединением в образовании основного структурообразующего вещества — гидроксихлорида цинка, накопление которого в системе обеспечивается, во-первых, избытком твердой фазы, а во-вторых, связыванием оксида цинка соляной кислотой — продуктом гидролиза. В дальнейшем происходит поликонденсация с образованием в дисперсии $4ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 5H_2O$ [11]. Важно, чтобы скорость гидролиза была близка по величине к скорости связывания соляной кислоты, так как в этом случае создаются наиболее благоприятные условия для протекания поликонденсационных процессов.

Поликонденсационный механизм химических реакций в аналогичных системах и образование в растворе полиядерных гетерокомплексов изучались ранее. Однако до сих пор предложенный механизм и обра-

зование в системе полимеров в литературе экспериментально подтверждены не были.

С целью экспериментальной проверки предложенного механизма были проведены рН-метрические исследования рассматриваемой системы, сняты ИК-спектры продуктов твердения и сделана попытка косвенными методами определить молекулярный вес структурообразующих веществ. Скорости связывания соляной кислоты и гидролиза хлорида цинка оказались примерно равны (рис. 3). Следовательно, в системе создаются все необходимые предпосылки для протекания поликонденсационных процессов. Действительно, в области частот поглощения $7-12 \text{ м}^{-1}$ наблюдаются довольно широкие интенсивные полосы, соответствующие колебаниям цепочек $-\text{Me}-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-$, что указывает на образование в системе полимерных структур. При определении молекулярного веса структурообразующих веществ по данным спектрального эмиссионного анализа установлено возникновение в дисперсии гидроксихлорида цинка состава $4\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Данные по влиянию добавок на ПСТ композиций CdO — электролит — H_2O и HgO — электролит — H_2O представлены в таблице. Если скорость гидратации исходного оксида и конечная прочность системы высоки, то введение добавок приводит к понижению ПСТ. Увеличение прочности достигается в случае введения добавок электролитов в медленно схватывающиеся, медленно твердеющие смеси, такие как $\text{ZnO}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{HgO}-\text{H}_2\text{O}$ и другие.

1. Журавлев В. Ф. Химия вяжущих веществ. — М.; Л.: Госхимиздат, 1951.—230 с.
2. Федоров Н. Ф. Введение в химию и технологию специальных вяжущих веществ.— Л.: Изд-во Ленингр. технол. ин-та, 1977.— 79 с.
3. Федоров Н. Ф., Загарова С. А., Гаврилов А. П. Вяжущие вещества гидротермального твердения на основе систем окись мсталла — вода. — В кн.: Синтез и свойства новых специальных цементов. Л.: Изд-во Ленингр. технол. ин-та, 1971, вып. 6, с. 15—18.
4. Чиковани Н. С., Чемоданов Д. И., Миллер И. Н. О гидратационном твердении некоторых окислов в условиях автоклавной обработки. — Материалы III обл. научн. конф. ВХО им. Д. И. Менделеева. Секция неорганической химии и технологии неорганических веществ. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1971, с. 72—73.
5. Федоров Н. Ф., Садикова Н. С. Аналоги цемента Сореля. — Изв. вузов АН СССР. Неорган. материалы, 1966, 11, № 6, с. 1124—1129.
6. Саркисов Ю. С., Чемоданов Д. И. Исследование влияния добавок электролитов на процессы гидратационного твердения оксидов *d*-элементов второй группы Периодической системы Д. И. Менделеева. — В кн.: Гидратация и твердение вяжущих: Тез. докл. и сообщ. IV Всесоюзн. совещ. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1981, с. 162.
7. Саркисов Ю. С., Масликова М. А. Термокинетические исследования системы $\text{ZnO} - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — В кн.: Гидратация и твердение вяжущих: Тез. докл. и сообщ. IV Всесоюзн. совещ. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1981, с. 163.
8. А. с. № 767060 (СССР). Вяжущее / Д. И. Чемоданов, Ю. С. Саркисов, Н. С. Чиковани. — Б. И., 1980, № 36.
9. А. с. № 767064 (СССР). Вяжущее / Ю. С. Саркисов, Д. И. Чемоданов, Н. С. Чиковани. — Б. И., 1980, № 36.
10. Correll C. A. Suggested chemistry of zinc oxychloride cements. — J. Amer. Ceram. Soc., 1977, 60, N 5/6, p. 217—220.
11. Саркисов Ю. С., Чемоданов Д. И., Чиковани Н. С. Фазовый состав структурообразующих веществ в системе $\text{ZnO} - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — Химия и хим. технология, 1981, 24, № 6, с. 716—718.

Томский
инженерно-строительный институт

Поступила
22 ноября 1982 г.