

- Исследование влияния F^- -ионов на потенциалы титана и некоторых марок сталей в хлоридных титаносодержащих расплавах / В. И. Шаповал, Л. И. Зарубицкая, В. В. Нерубашенко, Г. П. Довгая. — Укр. хим. журн., 1980, 46, № 6, с. 575—579.
- Комплексообразование низших соединений титана с фтор-ионами в расплаве $KCl-NaCl$ / В. И. Шаповал, В. Ф. Грищенко, Л. И. Зарубицкая, В. В. Нерубашенко. — Там же, № 8, с. 800—803.
- Комплексообразование $TiCl_4$ с фтор-анионами в расплаве $KCl-NaCl$ / В. И. Шаповал, Л. И. Зарубицкая, В. Ф. Грищенко, В. И. Тараненко. — Там же, 1982, 48, № 6, с. 608—610.
- Исследование электронных спектров комплексов титана (III) в хлоридном $NaCl-KCl$ и фторсодержащем $NaCl-KCl-KF$ расплавах / С. В. Волков, В. И. Шаповал, Н. И. Буряк, В. Г. Луценко. — Журн. неорган. химии, 25, № 11, 1980, с. 2993—2997.
- Брауэр Г. Руководство к препаративной неорганической химии. — М.: Иностр. лит., 1956. — 895 с.
- Зарубицкая Л. И., Грищенко В. Ф., Шаповал В. И. Свинцовий електрод сравнения в корундовом чехле. — Журн. прикл. химии, 55, № 7, 1982, с. 1666—1668.
- Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. — М.: Наука, 1973. — 247 с.
- Яцимирский К. Б., Васильев В. Г. Константы нестойкости комплексных соединений. — М.: Изд-во АН СССР, 1959. — 206 с.
- De Ford D. D., Hume D. N. The determination of consecutive formation of complex ions from polarographic data. — J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, p. 5321—5323.
- Кравцов В. И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1969. — 192 с.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,
Киев

Поступила 05.07.84

УДК 666.942.015:548.315

ГИДРАТАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМИНАТА

Л. Г. Шпынова, М. А. Саницкий, П. И. Костюк

Среди клинкерных минералов трехкальциевый алюминат $Ca_3Al_2O_6$ обладает наиболее высокой реакционной способностью при гидратации. Закономерности гидратационной активности силикатов кальция [1] и трехкальциевого алюмината [2—4] существенно отличаются. В связи с разработкой кристаллохимических факторов гидратационной активности цементных минералов [5] рассмотрим процессы взаимодействия $Ca_3Al_2O_6$ с водой и образование структуры гидратных фаз.

С этой целью рассчитывали распределение валентных усилий и прочности единичных связей в координационных полигонах $Ca_3Al_2O_6$ на основе данных по его кристаллической структуре [3], а также балансы валентностей на анионах кислорода: формальный (Σ') по Па-

Таблица 1
Характеристики химических связей в структуре $Ca_3Al_2O_6$ ($z=24$)

Полигон	Кратность комплекса	КЧ	Межатомные расстояния, Å			
			Среднее	Минимальное	Максимальное	Δ
Ca (1)	4	6	2,338	2,338	2,338	0
Ca (2)	4	6	2,391	2,391	2,391	0
Ca (3)	8	6	2,354	2,351	2,357	0,006
Ca (4)	8	9	2,693	2,525	3,012	0,487
Ca (5)	24	8	2,625	2,401	2,969	0,568
Ca (6)	24	8	2,639	2,266	3,440	1,174
Al (1)	24	4	1,751	1,729	1,768	0,039
Al (2)	24	4	1,755	1,748	1,764	0,016

улингу [6] и локальный (ΣV_{ij}) с учетом межатомных расстояний по методике, описанной в работе [7]. При этом сумма валентных усилий, передаваемых j -м катионом непосредственно окружающим его i -м анионам, точно равна валентности катиона. Для оценки прочности единичных связей в структуре использовали значения энергии диссоциации оксидов [8].

Большая часть координационных полиэдров в кристаллической структуре $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ значительно искажена (табл. 1). Поскольку между межатомными расстояниями и величиной пая валентности существует обратная зависимость, то валентные усилия катионов в таких полиэдрах распределяются неравномерно между лигандами, в результате чего внутри полиэдров проявляется анизотропия (Δ) химических связей. Например, внутри октаэдров $\text{Ca}(1)$ и $\text{Ca}(2)$ межатомные расстояния равны между собой и анизотропия связей равна нулю. Однако внутри восьмивершинников $\text{Ca}(5)$ и $\text{Ca}(6)$, составляющих $2/3$ общего числа Ca -полиэдров, межатомные расстояния отличаются и проявляется резкая анизотропия химических связей. Из табл. 1 видно, что в рамках кристаллической структуры $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ наиболее слабым звеном следует считать связи $\text{Ca}—\text{O}$, так как значения валентных усилий и прочности единичных связей в Ca -полиэдрах в 2—7 раз ниже по сравнению с таковыми в AlO_4 -тетраэдрах. Энергетические характеристики химической связи в Ca -полиэдрах взаимосвязаны с координационным числом Ca : именно для полиэдров $\text{Ca}(4)$ — $\text{Ca}(6)$ с повышенными координационными числами (КЧ) 8 и 9 характерны наиболее слабые связи. Эти Ca -полиэдры, а также $\text{Al}(1)$ - и $\text{Al}(2)$ -тетраэдры характеризуются значительной анизотропией связи и определяют напряженность, избыток потенциальной энергии структуры.

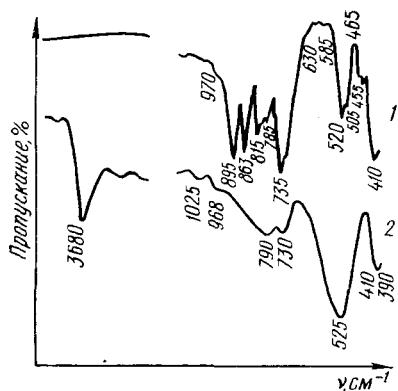
Важную информацию в оценке атомов, активно взаимодействующих с молекулами воды при гидратации $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, дает анализ балансов валентностей его кристаллической структуры, рассчитанный на восьмую часть элементарной ячейки или на три формульные единицы (табл. 2). Такой анализ выявляет недосыщенные и пересыщенные валентными усилиями катионов анионы кислорода. В структуре $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ $2/3$ атомов O оказываются недосыщеными, причем атомы $\text{O}(3)$ и $\text{O}(5)$ недосыщены довольно сильно. В то же время мостиковые атомы $\text{O}(1)$ и $\text{O}(2)$ в кольцевых радикалах Al_6O_{18} сильно пересыщены. Для недосыщенных ионов O^{2-} наиболее вероятны хемосорбция молекул воды и участие в образовании водородных связей [5]. Следовательно, недосыщенность анионов кислорода в структуре $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ наряду с резкой анизотропией химических связей в Ca -полиэдрах определяет его высокую гидратационную активность.

Напряженность структуры $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, анизотропия его химических связей проявляются на ИК-спектрах, полученных на спектрофотометре «Specord-75 IR» (см. рисунок). По данным работы [9], наличие большого числа полос в области 700—900 cm^{-1} свидетельствует о большой

Усилия связей Me—O				Энергия единичных связей, кДж			
Среднее	Минимальное	Максимальное	Δ	Среднее	Минимальное	Максимальное	Δ
0,333	0,333	0,333	0	180	180	180	0
0,333	0,333	0,333	0	180	180	180	0
0,333	0,332	0,334	0,002	180	179	181	2
0,222	0,153	0,260	0,107	120	83	140	57
0,250	0,163	0,370	0,207	135	88	200	112
0,250	0,101	0,352	0,251	135	55	191	136
0,750	0,706	0,807	0,101	377	355	406	51
0,750	0,726	0,768	0,042	377	365	386	21

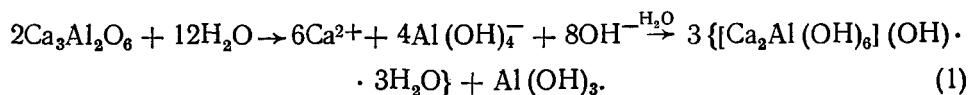
степени искажения AlO_4 -групп в структуре $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. В процессе гидратации $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ узкие интенсивные полосы поглощения в области 700—900 cm^{-1} сменяются уширенной, диффузной полосой с максимумом поглощения при 800 cm^{-1} . При этом возрастает поглощение в области 500—700 cm^{-1} , что свидетельствует о повышении координационного числа алюминия от 4 до 6 в гидратных соединениях [10]. Изучение дейтерированных аналогов кубических гидроксигранатов показало [11], что полоса в области 800 cm^{-1} относится к деформационным колебаниям OH -связей.

По данным рентгенофазового и термического анализов [10], первичными продуктами гидратации $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ являются преимущественно гексагональные



ИК-спектры поглощения $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ негидратированного (1) и гидратированного десять лет в нормальных условиях (2).

гидроалюминаты кальция типа $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, которые затем переходят в кубический гранатоподобный $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В цементном камне указанные гидратные кристаллические фазы образуются через раствор (см. [10]) и характер процессов, протекающих при гидратации, обычно описывается уравнениями реакций в молекулярной форме. Однако для понимания механизма кристаллообразования гидратных фаз рассмотрим основное уравнение реакции $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ с водой в ионном виде с последующим образованием структурных элементов:



Уравнение (1) соответствует образованию гексагональных пластиначатых гидратов типа $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, которые относятся к так называемым AF_m -фазам. Характерным в процессе гидратации $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ является участие в реакции протонизации только шести молей H_2O на моль $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Количество таких «активных» молей H_2O определяется числом атомов кислорода в $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Протонизация последних создает

Таблица 2
Формальный и локальный балансы валентностей в структуре $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

Анионы	Кратность	Al (1)	Al (2)	Ca (1)	Ca (2)	Ca (3)	Ca (4)	Ca (5)	Ca (6)	ΣV_f	Δt	\bar{w}
O (1)	3	0,775	0,763				0,254	0,282	0,141	2,215	0,215	2,222
O (2)	3	0,706	0,726					0,307	0,275	2,178	0,178	2,250
O (3)	3		0,768		0,334		0,297	0,331	1,893	—0,107	1,833	0,163
O (4)	3		0,743		0,332	0,260	0,166	0,352	1,954	—0,046	2,055	0,101
O (5)	3	0,712		0,333		0,153	0,251		1,819	—0,181	1,805	0,370
O (6)	3	0,807		0,333				0,191	1,942	—0,058	1,833	0,341
Сумма	18	9,000	9,000	0,999	0,999	1,998	2,001	6,000	6,006	36,003	2,337	35,994

основной «строительный» материал — 12 групп OH^- , а «строительями» образующихся гидратных фаз выступают ионы Ca^{2+} и Al^{3+} , которые распределяют между собой ионы OH^- и в зависимости от их соотношения и температуры окружающей среды создают различные типы гидратов.

Продукты гидратации $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ характеризуются наличием в них алюминия только в октаэдрической координации. При пониженных температурах в связи с повышением растворимости для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе создаются условия, достаточные для формирования структурных пакетов $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$, а в результате и гексагональных фаз $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=13-19$). Образование структурных элементов $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ является результатом замещения внутри портландитовых слоев $\text{Ca}_3(\text{OH})_6$ одной трети ионов Ca^{2+} на трехвалентные Al^{3+} с сохранением слоистой структуры пакета [12]. Однако значительное различие в ионных размерах Ca^{2+} и Al^{3+} ($\Delta r=82,4\%$) приводит к искажению октаэдрических слоев и предопределяет метастабильность гексагональных фаз. Этот фактор проявляется при температуре выше $+20^\circ$ [13] и является причиной перехода гексагональных гидроалюминатов в кубический гранатоподобный $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, что вызывает уменьшение прочности цементного камня. Так, прочность камня на основе $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, твердевшего 28 сут при $+20^\circ$, составляет 1,3 МПа, а при температуре $-15^\circ-13,5$ МПа.

Снижение прочности камня $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ при твердении в нормальных условиях обусловлено также выделением чрезмерно большого количества теплоты гидратации в короткий промежуток времени, что разрыхляет структуру камня. Поэтому на практике для замедления гидратации $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ в портландцементе вводят добавку гипса при помоле клинкера. Значительному повышению прочности камня $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ способствует отведение его теплоты гидратации. Этот фактор предопределяет возможность использовать безгипсовый портландцемент для ведения строительных работ в условиях отрицательных температур [10].

Природа гидратационной активности $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ определяется из кристаллохимического анализа его структуры. Как видно из табл. 2, при гидратации первоначально протонизация (образование водородной связи) идет прежде всего через недосыщенные атомы $\text{O}(3)$, $\text{O}(5)$, $\text{O}(6)$. Вместе с тем накопление электроотрицательных атомов водорода во внешней сфере комплексов MeO_x резко увеличивает ионность связей $\text{Me}-\text{O}$ [14], что должно приводить к перераспределению баланса валентностей в структуре. Недосыщенные атомы кислорода представлены в $\text{Ca}(4)-\text{Ca}(6)$ -полиэдрах, причем в девятивершиннике $\text{Ca}(4)$ третья часть кислородного окружения приходится на наиболее недосыщенные атомы $\text{O}(5)$ ($\Delta i=0,181$). Водородная связь вследствие направленного характера обуславливает понижение симметрии кристалла, вызывает нестабильность четверной координации алюминия, что приводит к необходимости полной реконструкции решетки. При этом протонизируются оставшиеся еще не связанными с водородом мостиковые атомы кислорода $\text{O}(1)$ и $\text{O}(2)$. В результате протонизации выделяется большое количество тепла и гидратация $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ носит иной характер, чем у силикатов кальция, ее можно сравнивать с процессом гашения известия, для которой протонизация также вносит решающий вклад в энергетику процесса гидратации [15].

Следовательно, при гидратации $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ наблюдается протонизация всех ионов O^{2-} с образованием групп OH^- , что вызывает переход Al^{3+} из координации IV в VI и приводит к полному разрушению кристаллической структуры исходного минерала. В растворе проявляется генетическая роль портландитоподобных слоев состава $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$, и первичными гидратными фазами являются гексагональные гидроалюминаты кальция $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=13-19$), которые с повышением температуры переходят в кубический $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При твердении же силикатов кальция протонизация недосыщенных атомов кислорода приводит лишь к конденсации, усложнению кремнекислород-

ного мотива, и процессами, определяющими механизм их гидратации, являются поликонденсация SiO_4 -тетраэдров в гидросиликатах кальция, выщелачивание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и его кристаллизация в порах в виде портландита.

1. Каушанский В. Е. Некоторые закономерности гидратационной активности силиката кальция.— Журн. прикл. химии, 1977, № 8, с. 1688—1692.
2. Ли Ф. М. Химия цементов.— М. ; Л. : Госстройиздат, 1961.— 645 с.
3. Mondal P., Jeffery J. W. The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.— Acta cryst., 1975, B31, N 3, p. 689—697.
4. Бойкова А. И. О взаимосвязи между составом, кристаллохимическими особенностями структуры и свойствами цементных минералов.— В кн.: Успехи физики и химии силикатов. Л. : Наука, 1978, с. 266—291.
5. Шлынова Л. Г., Илюхин В. В., Санцкий М. А. Кристаллохимические факторы гидратационной активности цементных минералов.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1983, № 2, с. 58—61.
6. Паулинг Л. Природа химической связи.— М. ; Л. : Госхимиздат, 1947.— 440 с.
7. Пятенко Ю. А. О едином подходе к анализу локального баланса валентностей в неорганических структурах.— Кристаллография, 1972, 17, вып. 4, с. 773—779.
8. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов.— М. : Стройиздат, 1979.— 360 с.
9. Плюснина И. А. Инфракрасные спектры минералов.— М. : Изд-во МГУ, 1977.— 175 с.
10. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Под ред. Л. Г. Шлыновой.— Львов : Изд-во при Львов. ун-те, 1981.— 160 с.
11. Tarte P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibration frequencies of AlO_4 -tetrahedra and AlO_6 -octahedra.— Spectrochim. Acta, 1967, 23A, N 10, p. 2127—2143.
12. Taylor H. F. W. Crystal structure of some double hydroxide minerals.— Mineral. Mag., 1973, 39, N 304, p. 377—389.
13. Тихонов В. А., Шлынова Л. Г. Модифицирование структуры продуктов гидратации трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита.— В кн.: Исследование вяжущих веществ и изделий на их основе. Вып. 84. Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1962, с. 27—54.
14. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия.— М. : Высш. шк., 1976.— 304 с.
15. Капранов В. В. Твердение вяжущих веществ и изделий на их основе.— Челябинск, 1976.— 191 с.

Львов. политехн. ин-т

Поступила 28.06.84

УДК 676.16:676.019

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВОДОЙ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

[Н. Н. Круглицкий], Т. Н. Полищук, В. П. Привалко, О. М. Вязьмитина

Целлюлозные материалы являются основным видом сырья для производства бумаги и картона. Особенно важно использовать для данных изделий вторичные целлюлозные материалы (макулатуру), которые, однако, обладают пониженными бумагообразующими свойствами. Поскольку они в значительной степени определяются характером взаимодействия целлюлозных материалов с водой, цель нашего исследования — выявить особенности взаимодействия с водой первичных и вторичных целлюлозных материалов в широком интервале влажности и температур.

Исследования проводили на калориметрической установке, аналогичной описанной в работе [1]. Масса образцов составляла (0,2—0,3) · 10^{-3} кг. Скорость нагревания колебалась в пределах 0,017—0,020 град/с. Диапазон исследуемых температур 173—473 К.

Изучали образцы из целлюлозы сульфатной небеленой хвойной, той же целлюлозы, подвергнутой процессу искусственного старения, и макулатуры смешанных марок (МС-2 25 %, МС-4 10, МС-5 20, МС-6 45 %)* со степенью помола (измельчения) 28° ШР. Образцы готовили

* МС — макулатура, сортированная по ГОСТу 10700-75.