

Experimental data confirm the assumption that a compactness of macroradicals and macromolecules, as well as a decrease in the bimolecular termination rate and dissociation of the reagent occur in the presence of water.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Егоян, В. В. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 93 (1979).
2. Р. В. Егоян, Л. М. Галстян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 520 (1979).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 574—579 (1982 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.182.6 : 666.96

СВЯЗКИ НА ОСНОВЕ ЗОЛЕЙ ДВУОКИСИ ОЛОВА И ГИДРООКИСИ СВИНЦА (II)

С. Р. ҚАСАБЯН, Г. М. БАРВИНОК и М. М. СЫЧЕВ

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 26 V 1982

Получены золи двуокиси олова и гидроокиси свинца (II) и определены их вязущие свойства с рядом отвердителей-наполнителей. Наибольшую прочность камня до 43 МПа обнаруживают образцы системы MgO —золи двуокиси олова.

Методами физико-химического анализа (рентгеноструктурного, термографического и мессбауэровской спектроскопии) исследованы золи SnO_2 и композиции на их основе. Предложена модель твердеющей системы.

Табл. 3, библиограф. ссылки 4.

Работа посвящена получению и исследованию новых связующих на основе растворов неорганических полимеров. В связи с широким распространением золь-наполнителей в технике, учитывая, что нужные результаты часто достигаются именно при коллоидной степени диспергирования, представляло интерес выявить действие коллоидно-химических факторов на формирование свойств композиций активный наполнитель—золи. Задачей настоящей работы явилось приготовление устойчивых золь-наполнителей двуокиси олова и гидроокиси свинца (II) и выяснение возможности их использования в цементных композициях в качестве жидкости затворения. Использование золь-наполнителей вместо щелочных станинатов или цинкитов дало бы возможность при синтезе материалов избавиться от отрицательных свойств, которые вносит с собой щелочной металл, например, повысить температуру использования материала, увеличить адгезию и т. д.

Золи двуокиси олова получали пептизацией гидрогелей α -оловянных кислот наиболее простым методом, позволяющим (принимая во внимание сильное пептизирующее действие калиевой щелочи) получать достаточно чистые, устойчивые золи. α -Оловянные кислоты приготавливали опосредованно, предложенным Даром и Вараданамом [1]. 15 мл безводного хлорного олова растворяли в 100 мл воды. К полученному рас-

твору небольшими порциями при перемешивании добавляли концентрированный раствор аммиака в количестве, несколько превышающем требуемое по уравнению реакции. Осадок промывали декантацией до отрицательной реакции на ионы Cl' , затем отсасывали на воронке Бюхнера. Содержание воды в осадке составляло около 80%. Были приготовлены золи с содержанием SnO_2 5—15% (табл. 1). При получении золя I свежесосажденный гель α -оловянной кислоты стабилизировали добавлением калиевой щелочи из расчета 1 моль KOH на 100 молей SnO_2 , затем разбавляли водой. Золь II получали по методу выращивания частиц, предложенному для кремнегелей. Гель стабилизировали щелочью, разбавляли водой и кипятили. Полученный золь подпитывали при кипячении золем, не прошедшим термообработку. Вяжущие свойства гидрозолей SnO_2 исследовали с различными наполнителями. Выбор наполнителя определялся возможностью увеличения скорости поликонденсации оловянных кислот. Из теста пластичной консистенции готовили образцы—кубики $1 \times 1 \times 1 \text{ см}^3$, которые затем испытывали на сжатие. Кроме того, образцы прогревались при 200° . Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

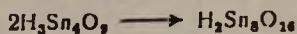
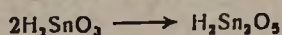
Вяжущие свойства золей гидратированной двуокиси олова

Связка	Содержание SnO_2 , %	ρ связки, г/см ³	Наполнитель	Прочность при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$, МПа				
				возд. твердение, сут				термообработка
				1	3	7	28	
Золь I	7	1,09	MgO	11	—	—	—	36
Золь II	15	1,11	MgO	14	16	12	23	28
			MgO + 5% ZrO_2	12	17	25	32	43
			MgO + 10% ZrO_2	11	18	20	—	36
			PbO	12	—	19	—	2
			ZrO_2	8	—	6	—	2

Приведенные данные показывают, что наибольшую прочность камня обнаруживают образцы системы окись магния—гидрозоль SnO_2 . На кинетической кривой наблюдается спад прочности на 7 сутки, затем вновь увеличение прочностных характеристик. Прочность камня в системе MgO —золь SnO_2 можно увеличить, если «разбавить» активную окись магния более инертной двуокисью циркония. Введение в композицию небольшого количества ZrO_2 (5—10%) позволяет ликвидировать растрескивание образцов при твердении. Наблюдается увеличение прочности камня при нагреве до 200° , что можно объяснить удалением физически связанной воды.

Золи гидратированной двуокиси олова и продуктов твердения в системе окись магния—золь и окись магния+5% ZrO_2 исследовали методом рентгеноструктурного, термотрафического анализа, а также методом мессбауэровской спектроскопии. Рентгенограммы золя, подсу-

шенного при 60°. снятые на дифрактометре «Дрон-12» (излучение (CuK_α)), показали, что коллоидные частицы с течением времени приобретают кристаллическую структуру окисла SnO_2 . На рентгенограмме композиции MgO —гидрозоль SnO_2 , прогретой при 200°, обнаружены линии MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и H_2SnO_3 . Добавка в композицию 5% ZrO_2 приводит к уменьшению интенсивностей линий $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и H_2SnO_3 . Термограммы снимали на дериватографе системы «Паулик-Паулик». На кривой ДТА золя, высушенного при 100°, эндоэффекты при 120 и 150° связаны с удалением физически связанной воды и образованием кислоты состава H_2SnO_3 [2]. Температурные остановки при 290, 350 и 480° отвечают дальнейшей полимеризации оловянной кислоты по схеме:



Эндоэффекты при температурах выше 600° отвечают превращению $\text{H}_2\text{Sn}_8\text{O}_{16} \rightarrow \text{SnO}_2$ и удалению гидроксильных групп поверхностного слоя частиц SnO_2 . Отсутствие экзотермического эффекта на кривой ДТА подтверждает предположение о том, что коллоидные частицы имеют кристаллическую структуру, и формирование и рост кристаллов происходит постепенно. На термограмме композиции окись магния—гидрозоль SnO_2 эндотермический эффект при 400° отвечает разложению гидроокиси магния, а эндоэффект при 735°—обезвоживанию гидратированной двуокиси олова. На термограмме композиции MgO —гидрозоль SnO_2 эндоэффект при 730° связан с обезвоживанием гидратированной двуокиси олова.

Были получены также мессбауэровские спектры золь и рассмотренных композиций, прогретых при 200°. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn снимались на установке электронно-динамического типа с источником CaSnO_3 при 25°. Полученные значения изомерного химического сдвига относительно линии поглощения двуокиси олова (δ) и ширины линий мессбауэровских спектров (Γ) приведены в табл. 2.

Изомерные сдвиги и ширины линий
мессбауэровских спектров

Таблица 2

О б р а з е ц	δ , м.м/с	Γ , м.м/с
1. MgO —золь SnO_2	+ 0,01	1,14
2. $\text{MgO} + 5\% \text{ZrO}_2$ —золь SnO_2	—0,02	1,23
3. ZrO_2 —золь SnO_2	—0,06	1,50
4. Золь SnO_2	0,00	1,21

Приведенные данные показывают, что во всех образцах олово находится в четырехвалентном состоянии и связано только с атомами кислорода. Величины изомерного химического сдвига и ширины линий мессбауэровского спектра для золь совпадают со значением этих парамет-

ров для двуокиси олова. В структуре SnO_2 атомы кислорода образуют искаженный октаэдр вокруг атома металла ($\delta=0,00\pm 0,01$ м/с, $\Gamma=1,25\pm 0,02$ м/с). Взаимодействие олова с магнием не проявляется в мессбауэровских спектрах. Изомерные сдвиги образцов 1 и 2 практически совпадают со сдвигом двуокиси олова. Для образца 3 наблюдается отчетливое влияние атомов циркония на электронную плотность атомов олова—изомерный сдвиг смещается в область отрицательных скоростей, что свидетельствует об изменении электронной плотности на ядрах олова, т. е. о возрастании ионности связи олово—кислород за счет индукционного влияния циркония. Таким образом, для образца 3 надежно установлено, что одним из явлений, протекающих в системе, является образование структурного каркаса с участием атомов олова и циркония. Об этом также свидетельствует аномально большая ширина линий мессбауэровского спектра образца 3. Наличие во второй координационной сфере атомов циркония приводит к значительному увеличению искажения октаэдрического окружения атомов олова. Для образца 1 наблюдается обратный эффект уменьшения ширины линий. Можно предположить, что атомы магния входят во вторую координационную сферу атомов олова, увеличивая степень симметрии структуры. Однако на величине изомерного сдвига это не сказывается.

Исследование вяжущих свойств гидрозолей двуокиси олова показало, что в системе MgO —гидрозоль SnO_2 достигаются довольно высокие прочности (табл. 1). На основании данных физико-химического анализа можно предположить, что в системе MgO —золь SnO_2 реакцией, вызывающей твердение, является реакция $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$. Известно, что физико-механические характеристики наполненных систем могут быть улучшены в результате действия коллоидно-химических факторов. Для материалов типа золь—гель, характеризующихся небольшими размерами кристаллов и очень тесным их контактом, можно ожидать высокой реакционной способности. Соответствующий вклад в формирование прочности внесет высокоразвитая поверхность наполнителя. Окись магния отнимает воду от золь оловянной кислоты, способствуя «старению» структуры первичных частиц, постепенному их обезвоживанию, оксольации, перестройке и формированию упорядоченных областей. Добавление в композицию 5% ZrO_2 вызывает увеличение прочности. Учитывая сильное взаимодействие между двуокисью циркония и золем SnO_2 , по данным мессбауэровской спектроскопии, можно рассматривать золь SnO_2 с долавкой ZrO_2 как двухкомпонентное связующее, в котором один компонент—труднорастворимое соединение, выполняющее роль модификатора основной цементирующей фазы. Перспективно применение двухкомпонентных связующих с целью улучшения физико-механических характеристик наполненных систем. В этом случае возникновение дополнительных адгезионных и когезионных контактов можно связать с различной адсорбцией связующего к поверхности наполнителя, с уменьшением внутренних напряжений.

Нами были получены золи гидроокиси свинца. В своих опытах мы использовали результаты работы Думанского [3] и указание [4] о том, что свежесаждаемую гидроокись свинца получали действием на рас-

твор нитрата свинца концентрированным раствором аммиака. Осадок тщательно промывали и отсасывали на воронке Бюхнера. Приготовленная гидроокись свинца содержала 50% воды. Для получения золя I к 10 г свежесажженной гидроокиси прибавляли 10 мл 10% раствора аммиака, затем прибавляли 5% раствор винной кислоты до pH 10—11. Полученный раствор представлял собой золь, который был достаточно подвижен и не раослаивался в течение недели. При приготовлении золя II свежесажженную гидроокись свинца пептизировали 1 М раствором NaOH. Золь II оказался менее устойчивым по сравнению с золем I—через 15—20 мин выпадал осадок гидроокиси свинца. Вяжущие свойства золей гидроокиси свинца исследовали с различными отвердителями-наполнителями. Выбор наполнителя определялся возможностью образования нерастворимых соединений или комплексобразованием на поверхности, приводящих к образованию цементирующих контактов или осуществлением окислительно-восстановительных реакций. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3
Вяжущие свойства золей гидроокиси свинца

Связка	Содержание PbO, %	Наполнитель	Прочность при сжатии, $\sigma_{сж}$, МПа		
			25°	200°	600°
Золь I	5	бентонит	11	30	—
		MgO	2	2	15
		BaSO ₄	—	1,5	2
		BaCO ₃	—	3,5	0,5
Золь II	10	BaSO ₄	—	0,5	2
		AlN	—	7	14

Приведенные данные показывают, что только в случае подбора активного наполнителя, обладающего высокой поверхностью (слоистый минерал) и специфическими химическими свойствами (способность к ионному обмену и др.), удается получить материал. Наибольшие прочности на сжатие (до 30 МПа) были получены в системе бентонит—золь гидроокиси свинца.

ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻՂԻ ԵՎ ԿԱՊԱՐԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻՂԻ
ՄՈՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՏԱՑՎԱԾ ԿԱՊԱԿՑԻՉՆԵՐ

Ս. Բ. ՂԱՍԱՐՅԱՆ, Գ. Մ. ԲԱՐՎԻՆՈՎ և Մ. Մ. ՍԻՋՈՎ

Ստացված են անագի երկօքսիդի և կապարի հիդրօքսիդի մոխիրները և որոշված են նրանց կապակցվող հատկությունները մի շարք պնդացուցիչ լցանյութերի ներկայությամբ:

Ամենամեծ ամրություն (մինչև 43 МПа) բացահայտված է MgO—SnO₂ (մոլ) սխտեմում առաջացած քարային նմուշներում:

Ֆիզիկո-քիմիական անալիզի եղանակներով (ռենտգենոստրուկտուր, թերմադրաֆիական, սպեկտրոսկոպիական) ուսումնասիրված են անագի երկօքսիդի մոլոր, ինչպես և նրա հիմքի վրա ստացված կոմպոզիցիաները՝
 Առաջարկված է նշված սիստեմների ամրացման մոդելը:

BINDERS OBTAINED ON THE BASES OF STANNIC OXIDE AND LEAD HYDROXIDE ASHES

S. R. KASABIAN, G. M. BARVINOK and M. M. SICHOV

Stannic oxide and lead hydroxide ashes have been obtained and their binding properties determined in the presence of certain hardening fillers. The greatest strength (up to 43 mpa) has been found in stone samples formed in $MgO-SnO_2$ (ash) systems.

Stannic oxide ashes, as well as compositions obtained on their bases, have been investigated by physico-chemical methods (roentgeno-structural, thermographical and spectroscopical). A hardening model of the mentioned systems has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. R. Dhar, Varadanam, J. Ind. Chem. Soc., 13, 602 (1936).
2. E. W. Giesikke, H. S. Gutowsky, P. Kirkov, H. A. Latinen. Inorg. Chem., 6, 1294 (1967).
3. А. В. Думанский, А. Бунтин, ЖРФХО, 80, 938 (1928).
4. N. B. Dhar, S. Ghosh, Z. anorg. Chem., 152, 405 (1926).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 579—583 (1982 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.385

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXIX. НОВЫЙ СИНТЕЗ АЛЛИЛ- И ПРОПЕНИЛКЕТОНОВ

Т. Т. МИНАСЯН, Ф. С. КИНОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 XI 1981

Изучалось окисление аллилкарбинола и его замещенных аналогов пиридинийхлорохроматом. Показано, что при заместителях, отличных от метила, с высокими выходами образуются аллилкетоны. Последние при длительном стоянии изомеризуются в пропенилкетоны. Проведена изомеризация аллилкетонов под действием 5% водной серной кислоты.

Библ. ссылок 5.

В предыдущем сообщении [1] нами было установлено, что окисление аллилацетиленовых карбинолов пиридинийхлорохроматом (ПХХ) сопровождается прототропией, с образованием смеси структурно изомерных непредельных карбонилсодержащих соединений. В продолже-