

## 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 글루콘산 나트륨간의 착체형성

김창은 · 이승현\* · 이승규

연세대학교 공과대학 요업공학과

\*군산대학 재료공학과

(1990년 8월 29일 접수)

---

### Complex Formation between 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sodium Gluconate

Chang-Eun Kim, Seung-Heun Lee\* and Seung-Kyou Lee

Dept. of Ceramic Eng., College of Engineering, Yonsei University

\*Dept. of Material Eng., Kunsan National University

(Received August 29, 1990)

#### 요 약

3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 수화지연기구에 대해서는 여러가지 이론이 제시되고 있지만 그 원인에 대해서는 아직 명확하게 밝혀지고 있지 않다. 본 실험에서는 착염화학직 견지에서 수화지연기구를 규명할 목적으로 우선 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 지연제인 글루콘산나트륨을 첨가했을 때 착체형성을 확인하는 것을 목적으로 하였다. 글루콘산나트륨 용액에 대한 Ca(OH)<sub>2</sub> 용해도는 글루콘산나트륨의 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 칼슘이온과 글루코네이트 음이온이 반응하여 가용성착체를 형성했기 때문이며 전기전도도곡선으로부터 칼슘이온과 글루코네이트음이온이 (1:1) 착체를 형성하는 것을 확인하였다. 이런 결과는 적외선 흡광분석과 열분석 결과와 일치하였다.

3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 용출한 칼슘이온과 알루미늄이온은 글루콘산나트륨과 반응하여 칼슘착체와 알루미늄착체를 형성하였다. 이것은 적외선 흡광분석에서 글루콘산나트륨의 카복실기의 비대칭신축진동이 1625cm<sup>-1</sup>에서 1585cm<sup>-1</sup>로 이동한 것과 열분석결과 착화합물 특유의 발열피크가 450℃와 700℃에서 관찰된 것으로 확인하였다.

#### ABSTRACT

Although various theories have been presented on the mechanism of setting retardation of 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, this phenomenon has not yet been defined. The present investigation was initiated in order to solve the mechanism from the view point of coordination chemistry. The solubility of Ca(OH)<sub>2</sub> in aqueous solution of sodium gluconate was abnormally high, and was proportional to the concentration of sodium gluconate. These phenomena were attributed to the soluble complex formation, that is, (1:1)Ca complex formation between calcium ion and gluconate ion. The author's proposal was further confirmed by the results of electrical conductivity measurement. The formation of calcium complex was also supported by IR spectra and DTA.

When sodium gluconate was dissolved in 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspension, calcium complex and aluminum complex were formed. As an experimental evidence, the asymmetric stretching vibration of carboxyl group in sodium

gluconate was observed to be shifted to lower frequency from  $1625\text{cm}^{-1}$  to  $1585\text{cm}^{-1}$  characteristically. The characteristic exothermic peaks of the complexes at  $430^\circ\text{C}$  and  $700^\circ\text{C}$  observed in DTA curve also suggest the formation of the complexes between sodium gluconate and  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

## 1. 서 론

콘크리트용 저염제인 유기혼화제를 사용할 때 발생하는 시멘트의 수화지연 현상을 규명하기 위한 연구<sup>1-4)</sup>들이 최근 많이 진행되어 왔으나, 그 원인에 대해서는 아직 명확하게 밝혀지고 있지 않다.

유기혼화제 첨가시  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (이하  $\text{C}_3\text{A}$  라 약함)의 수화에 관한 연구는 Young 등을 중심으로 연구가 수행되어 왔으며<sup>1,2)</sup>, 혼화제 첨가시  $\text{C}_3\text{A}$ 의 수화지연효과는 정방정계-수화물에서 입방정계-수화물로의 전이를 방해하는 것으로 설명하였다.

Ersnerberger<sup>3)</sup> 등은 시멘트 미수화물 입자표면에 흡착된 혼화제분자에 의하여 시멘트와 물과의 접촉이 방해되기 때문에 수화지연이 일어난다고 설명하고 있으며 (adsorption), Suzuki와 Nishi<sup>4)</sup>는 미수화 시멘트입자표면에 불용성 칼슘염이 침전되어 수화진행을 방해한다고 주장하고 있다 (precipitation), 이에 대해 Young<sup>2)</sup> 등은 혼화제의 시멘트 수화물에 대한 작용으로서 착화합물 생성 (complexing) 및 수화물의 핵생성 (nucleation) 지연설 등을 들고 있다.

본 연구에서는 Young<sup>1,2)</sup> 등이 제시한 착체생성에 의한 수화지연 이론을 근거로 하여  $\text{C}_3\text{A}$ 에서 용출한 양이온과 혼화제와의 착체형성을 규명하고자 한다. 혼화제로는 hydroxy carboxylic acid 염계류인 sodium gluconate ( $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_5\text{COONa}$ , 이하 SG로 약기함)를 사용하였으며, SG를 첨가하였을 때  $\text{C}_3\text{A}$ 의 수화특성이 현저하게 변하므로 이 원인을 규명하기 위해 우선 강알카리성 조건인  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -SG- $\text{H}_2\text{O}$ 계에서의 화학특성을 조사한 후  $\text{C}_3\text{A}$ -SG- $\text{H}_2\text{O}$ 계를 고찰하였다.

착염확인 방법에는 여러가지 방법이 있지만 외각전자에 d레도의 혼성궤도를 갖고 있지 않은 칼슘, 알루미늄에 대한 착염생성확인 은 천이원소와 비교하여 많은 제약을 받고 있다. 또한 착염생성과정에서 중간화합물의 형태, 안정성, 착체의 구조식이나 배위수 등 복잡하고 불명확한 점을 많이 포함하고 있다<sup>5)</sup>. 그렇기 때문에 칼슘, 알루미늄 착염을 확인하는 수단으로 간접적인 방법으로 착화합물을 확인하였고, 실험은 액상에 대하여 용해도 측정, 전기전

도도 측정 및 pH 등을 측정하였다.

또한 용액에 아세톤을 가하여 강제로 침전시킨 고체 시료에 대하여 감압건조 후 적외선흡광분석, 열분석과 X-선 회절분석을 하여 반응생성물을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발 물질

본 실험의 출발물질  $\text{C}_3\text{A}$ 를 합성하기 위해서 일본 Hayashi Pure Chemical Co.의  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  특급시약을 사용하였다.  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 몰비로 3 : 1로 평량하여 3시간 동안 아세톤 속에서 습식 혼합한 후 건조하고, 백금전시를 사용하여 전기로에서  $1350^\circ\text{C}$ 로 3시간 동안 공기분위기에서 소성하였다. 일차소성에서의 합성정도를 알아보기 위하여 X-선회절분석 결과,  $\text{CaO}$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 3 : 1로 반응하지 못한  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 미반응  $\text{CaO}$ 가 많이 남아 있었으므로 분쇄하여 다시 아세톤으로 습식혼합하고 소성하는 과정을 4번 되풀이 하였다. 이 결과  $\text{C}_3\text{A}$  이외의 뚜렷한 화합물은 찾아 볼 수 없었으나 glycerol<sup>7)</sup>법으로 정량한 결과 0.6%의 미반응  $\text{CaO}$ 를 포함하고 있었다. 이상과 같이 얻어진  $\text{C}_3\text{A}$ 를 분쇄하여 325mesh 체를 통과시켰으며 BET Surface Area Analyzer (Micrometrics Co. Model 220)를 사용하여 측정된 비표면적은  $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 물은 일차증류하고 이온교환수지를 통과시킨 것을 사용하였다. SG와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 일본 Junsei Chemical Co.의 일급시약을 사용하였다.

### 2.2. 용해도 및 전기전도도 측정

Fig.1과 같은 실험장치를 사용하여  $25^\circ\text{C}$ 에서 SG의 각 용액농도 (0-0.25mol/l)에  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 과포화농도보다 약간 많이 가해 1시간 교반한 후 감압 여과한 여액을 지시약으로 Doltite NN을 사용하여 0.01M EDTA 용액으로 적정하여 녹아있는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 량을 적정하였다.

SG용해도는 각 온도 ( $20^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ )에 대하여 과포화용액을 만든 후 감압 여과한 여액을 20배로 희석하여 원자흡광분석 (Jarrel Ash Co. 82-600)을 이용하여 나트륨을 정량하였다.

용액의 전기전도도는  $25^\circ\text{C}$ 에서 HANNA HI 8333

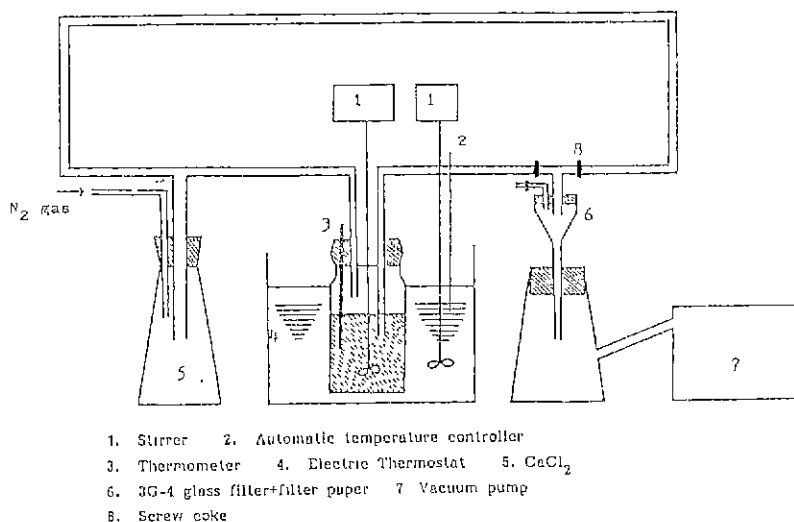


Fig.1 Experimental apparatus.

Conductivity Meter 를 사용하여 측정하였다.

### 2.3. 고상 분석

SG 농도에 따른 Ca(OH)<sub>2</sub> 용해도 측정실험 결과의 여액 및 SG 0.3wt% 용액 100ml 에 C<sub>3</sub>A 2g 을 첨가한 후 10분간 수화반응시킨 여액에 대하여 아세톤을 첨가하여 강제로 석출시킨 건조된 고상에 대하여 기기분석을 하였다.

본 연구에서 사용된 적외선 흡광분석은 2.5-25μm (4,000-400cm<sup>-1</sup>)의 범위에서 Shimadzu Infrared Spectrometer IR-435를 사용하였으며, KB<sub>r</sub>과 시료의 비는 30:1로 하여 혼합한 후 진공하에서 가압하여 박편으로 한 후 주사속도 6cm/min으로 분석하였다.

열분석장치는 Dupon 사 model 1127 DTA 를 이용하였고 공기중에서 1,000℃까지 10℃/min의 가열속도로 측정하였다.

X-선회절분석은 Rigaku 사 X-Ray diffractometer D-Max/III을 사용하였고 30KV-15mA Cu target, Ni filter 를 사용하였으며 주사속도는 8°/min, 2,000cps로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Ca(OH)<sub>2</sub>-SG-H<sub>2</sub>O 계

C<sub>3</sub>A 와 SG 와의 착체 형성을 고찰하기 전에 C<sub>3</sub>A-SG-H<sub>2</sub>O 와 분위기가 유사한 강알카리성인 Ca(OH)<sub>2</sub>-SG

-H<sub>2</sub>O 계의 형성에 대해 먼저 검토하였다.

#### 3.1.1. 용해도

온도에 따른 SG 의 용해도를 Fig.2에 나타냈다 25℃에서 용해도는 54g/100ml 즉 2.5mol/l까지 용해한다. Calcium gluconate 의 용해도는 3.9g/100ml로 나트륨염에 비하여 훨씬 적다. 본 실험에서 SG 를 선택한 이유는 용해도가 크기 때문이다.

SG 와 Ca(OH)<sub>2</sub>를 수용액에서 반응시킬 때 다음과 같은 반응에 의해 calcium gluconate 가 생성된다.

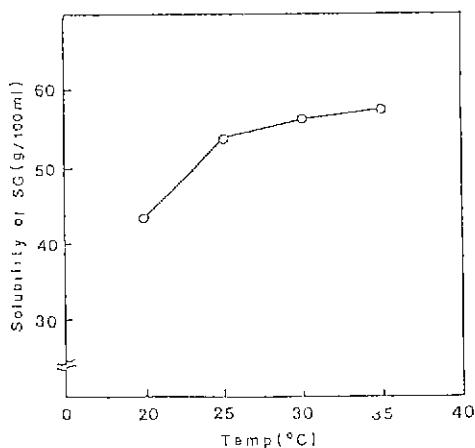
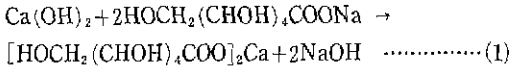


Fig.2 Solubility of sodium gluconate vs, temperature.



25°C에서 calcium gluconate의 용해도는 0.009mol/1(3.9g/100ml)이고 Ca(OH)<sub>2</sub>의 용해도는 0.021mol/1이다. 그러나 SG 수용액에 소량의 Ca(OH)<sub>2</sub>를 용해시킨 후 격력하게 교반하여 주면 calcium gluconate는 침전되지 않고 무색 투명한 액체가 형성된다. 이러한 현상은 초기에 물에 잘 녹는 물질이 형성되어, 이것이 물에 용해되어 무색 투명한 액체가 생성되는 것으로 추측된다.

Bell과 Lott<sup>5)</sup>에 의하면 물에 난용성인 염도 착체를 만들 수 있는 이온이 존재하면 훨씬 물에 잘 녹는다고 보고하였다. 그 예로 염화은이 물보다 염화나트륨 수용액에서 더 많이 녹는 것을 들었다. 또 小裁<sup>10)</sup>등은 glucose나 xylose와 같은 당의 수용액에 대한 CaO의 매우 높은 용해성에 대해서 Ca(OH)<sub>2</sub>의 가용성 착체(soluble complex)를 형성한다고 설명하였다.

Fig.3에는 SG 농도에 따른 Ca(OH)<sub>2</sub>용해도와 pH를 나타냈다. Ca(OH)<sub>2</sub>의 용해도는 SG 농도의 증가에 따라 증가하나 pH는 거의 변화하지 않는다. 용해도 곡선의 기울기는 거의 1이고 절편은 Ca(OH)<sub>2</sub>의 물에 대한 용해도 0.021mol/1를 나타낸다. 즉,

$$\text{Total}[\text{Ca(OH)}_2] = \text{용액중에 존재하는 Ca(OH)}_2 \text{의 양 (mol/l)}$$

$$a = \text{Ca(OH)}_2 \text{의 H}_2\text{O에 대한 용해도 (mol/l)}$$

$$c = \text{SG의 농도 (mol/l)}$$

$$K = \text{직선의 기울기}$$

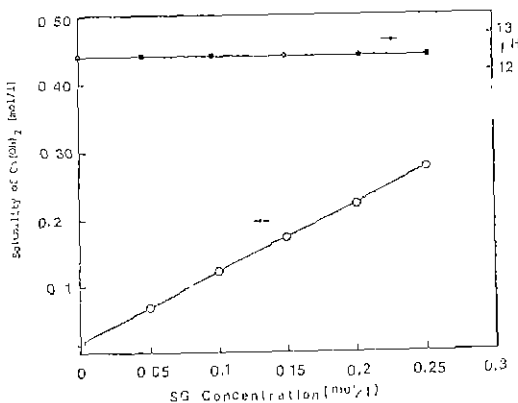


Fig. 3 Solubility of Ca(OH)<sub>2</sub> vs, sodium gluconate concentration at 25°C ●, solubility, ○; pH.

라고 하면 이 용해도 직선은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Total}[\text{Ca(OH)}_2] = Kc + a \dots\dots\dots(2)$$

Ca(OH)<sub>2</sub>-SG-H<sub>2</sub>O계에서는 K=1, a=0.021이므로 다음 식이 성립한다.

$$\text{Total}[\text{Ca(OH)}_2] = C + 0.021 \dots\dots\dots(3)$$

따라서 식 (3)에 의하면 Ca<sup>2+</sup>이온 한 개와 gluconate 이온 한 개와 반응하여 가용성 착체를 생성하는 것으로 예상되며 pH가 거의 변화하지 않으므로 반응자체에는 H<sup>+</sup> 또는 OH<sup>-</sup>이온이 개입이 없는 것으로 추측된다

### 3.1.2. 용액의 전기전도도

전기전도도(비전도도)는 한변 1cm의 입방체 용액중 전류가 흐르기 쉬운 척도로 정의할 수 있다 즉 이것은 수용액 중에 존재하는 이온의 비율을 나타낸 것이다. 현재까지 전기전도도 측정에 의해 착체형성 반응을 인구한 보고로는 다음과 같은 것이 있다. Ley<sup>6)</sup>는 aminoacidchelate에 관한 연구에서 처음으로 전기전도도 변화에 따른 chelate화 반응을 연구하였고, Martell<sup>7)</sup>은 EDTA 용액에 대한 금속 수산화물의 적정에서 다음과 같이 보고하였다. 금속이온이 chelate화 하지 않을 때에는 단지 중화반응이 일어나 가한 염기의 당량에 대한 전기전도도곡선은 단순한 극소를 나타낸다. 즉 EDTA 수용액을 수산화나트륨 수용액으로 적정했을 때 V자형 곡선을 나타낸다. 이것에 비하여 aminopolycarboxylicacid에 chelate화 하는 수산화칼슘을 사용하여 EDTA를 적정하면 산성용액에서는 chelate화는 거의 일어나지 않으므로 전기전도도 곡선의 처음부분은 수산화나트륨의 경우와 마찬가지로 직선적으로 저하한다. 그러나 일단 칼슘이수소염을 생성하면 착염반응이 완전히 끝날 때까지 수산화칼슘을 더 가해도 전기전도도는 증가하지 않는다. 만약에 단순히 염이 생성된다면 수산화나트륨을 가했을 때와 마찬가지로 전기전도도는 증가할 것이다. Martell<sup>7)</sup>은 이러한 결과를 중화반응 후에 chelate화 반응이 일어난다고 설명하였다. Chelate화 반응이 끝나면 전기전도도는 증가한다. 또한 露木<sup>11)</sup> 등이 CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O-EDTA계와 CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O-pyruvic acid계 등의 전기전도도 변화를 조사하여 반수석고의 혼화제에 대한 수화저연기구를 착체형성 반응이라 보고하였다.

Ca(OH)<sub>2</sub> 포화용액 150ml에 2% SG 수용액을 가했을 경우의 전기전도도 곡선을 Fig.4에 나타냈다. 25ml까지

가했을 때는 전기전도도는 감소한 후 거의 일정한 값을 유지한다. 이것은 Ca(OH)<sub>2</sub>-EDTA 계에서 착체생성의 전기전도도곡선<sup>12)</sup>과 유사하다. 즉 산(약산성)과 염기(강알칼리성)와의 중화반응이 당량관계에 도달한 후 일정한 값을 갖는 것으로서 이때에 착기가 생성되는 것으로 생각된다. SG 용액을 50ml 이상 가하면 착체형성반응이 끝나 이온농도가 증가하여 전기전도도는 증가한다. 따라서 U자형 곡선을 나타낸다. Ca(OH)<sub>2</sub>와 SG와의 착체형성반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 X, Y는 반응의 몰수이다.

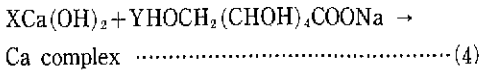


Fig.4의 실험결과로부터 SG 용액 25ml를 가했을 때 전기전도도는 일정하게 되므로 다음과 같은 식에 의해 반응 몰수를 계산할 수 있다.

- 1) Ca(OH)<sub>2</sub>용액 150ml에 녹아있는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양 ; 0.24g
- 2) 3.0wt% SG 용액 25ml(비중=1)에 녹아있는 SG의 양 ; 0.75g
- 3) Ca(OH)<sub>2</sub>의 분자량 , 74.10
- 4) SG의 분자량 ; 218.14

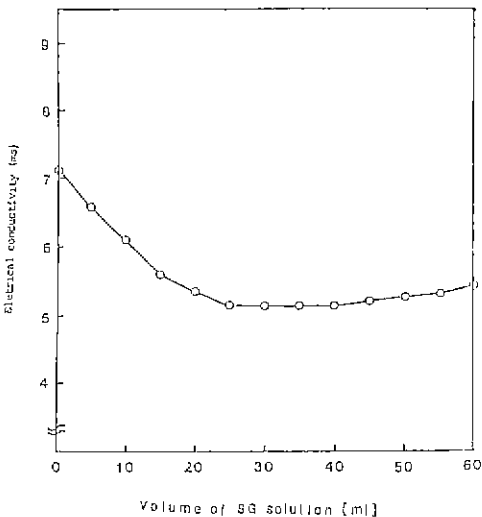


Fig. 4 Change of electrical conductivity by the addition of 2wt% sodium gluconate solution to 150ml saturated solution of Ca(OH)<sub>2</sub>.

$$\frac{0.24}{74.10X} = \frac{0.75}{218.14Y} \dots\dots\dots(5)$$

식 (5)를 풀면 X=Y이므로 X=1, Y=1이다. 즉 1 mole의 Ca(OH)<sub>2</sub>와 1mole의 SG가 반응하여 전기전도도는 거의 일정하게 되고 이때에 착기가 형성되는 것으로 생각되며 3.1.1.의 용해도 결과와 잘 일치한다. 따라서 (1:1)착체를 형성한다.

3.1.3. 고상에 대한 분석

Ca(OH)<sub>2</sub>-SG-H<sub>2</sub>O 계, Ca(OH)<sub>2</sub>와 SG의 적외선흡광분석의 결과를 Fig.5에 나타냈다. SG 단미를 보면 3,200~3,500cm<sup>-1</sup>의 파장영역에서 나타나는 피크의 수소결합에 의한 OH 신축운동이며, 2,850~2,900cm<sup>-1</sup>의 흡수대는 sp<sup>3</sup>-1s의 CH 신축운동이다.

1,625cm<sup>-1</sup>과 1,400cm<sup>-1</sup>피크는 카르복실기에 대한 비대칭 신축진동과 대칭신축진동의 흡수대이며, 1,100~1,200cm<sup>-1</sup>은 CC 신축운동, 1,150~1,000cm<sup>-1</sup>은 CO 신축운동이고, 1,000cm<sup>-1</sup>이하의 흡수대는 굽힘진동에 의한 흡수대이다<sup>13)</sup>.

Ca(OH)<sub>2</sub>-SG-H<sub>2</sub>O 계와 SG 단미를 비교하면 3,500~2,850cm<sup>-1</sup>의 흡수대는 OH와 CH의 신축운동에 의한

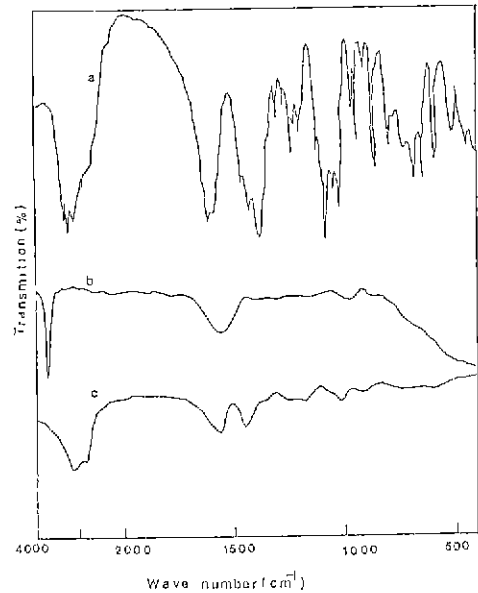


Fig. 5 IR spectra of (a) sodium gluconate, (b) Ca(OH)<sub>2</sub> and (c) Ca(OH)<sub>2</sub>- sodium gluconate-H<sub>2</sub>O system.

것으로 거의 일치한다. 그러나 두 흡수대가 가장 차이나는 영역은 카르복실기의 비대칭신축운동이  $1,625\text{cm}^{-1}$ 에서  $1,590\text{cm}^{-1}$ 로 약  $35\text{cm}^{-1}$ 만큼 저주파수쪽으로 변환된 것이다. 이것은 관능기인 카르복실기가 칼슘이온과 배위 결합을 형성하므로써 유기된 전자 흡입 효과가 탄소의 진자모드를 감소시켜( $\text{C}\equiv\text{O}$ )의 결합성이 약화되었기 때문에 저주파수 쪽으로 변환이 일어난 것으로 설명할 수 있다<sup>14)</sup>.

$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SG-H}_2\text{O}$  계와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 비교하면  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 OH 피크가 전혀 나타나지 않았다. 따라서  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SG-H}_2\text{O}$  계는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , SG와는 다른 독립된 형태로 존재하는 화합물임을 추측할 수 있다. 또한 SG에서 나타난 날카로운 흡수대가 약해지거나 소멸되었다. 이것은  $\text{Ca}^{+2}$ 이온과 gluconate 음이온이 액상중에서 반응하여 복잡한 SG 구조에 적외선 흡수스펙트럼이 나타나기 어려운  $\text{Ca}^{+2}$ 이온이 침입하여 단당류 특유의 흡수피크가 소멸된 것으로 생각할 수 있다<sup>14)</sup>.

$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SG-H}_2\text{O}$  계,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 SG의 열분석 결과를 Fig. 6에 나타냈다. SG는  $230^\circ\text{C}$  부근에서 흡열피크,  $600^\circ\text{C}$ 부터  $800^\circ\text{C}$ 까지 큰 발열피크를 보이고 있다.  $230^\circ\text{C}$ 의 흡열피크는 SG의 용점에 해당되고  $600^\circ\text{C}$ – $800^\circ\text{C}$ 의 큰 발열 피크는 산화에 의한 것이다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는  $450^\circ\text{C}$  부근에서 결정수의 탈수에 의한 흡열피크가 있다.

$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SG-H}_2\text{O}$  계는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , SG와는 전혀 다른  $430^\circ\text{C}$ 에서의 발열피크가 나타나므로 새로운 화합물의 존

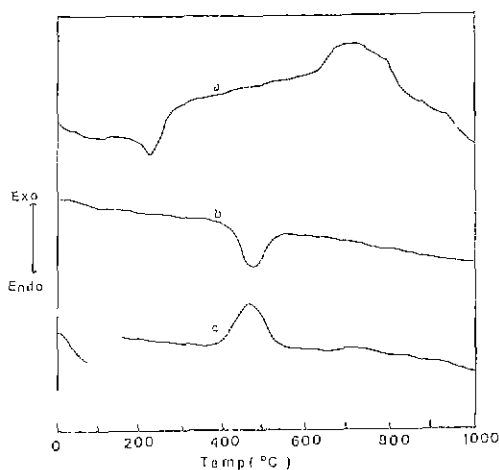


Fig. 6 DTA curves of (a) sodium gluconate, (b)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and (c)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - sodium gluconate- $\text{H}_2\text{O}$  system.

재를 추측할 수 있다. 露木<sup>15)</sup> 등은 착화합물이 생성되는  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-EDTA-H}_2\text{O}$  계의 반응생성물에 대한 열분석 결과  $430^\circ\text{C}$ 에서의 발열피크를 착화합물 특유의 피크라고 보고하였다. 따라서  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SG-H}_2\text{O}$ 에서도 착화합물이 생성된 것으로 추측할 수 있다.

### 3.2. $\text{C}_3\text{A-SG-H}_2\text{O}$ 계

강알칼리성 조건인  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SG-H}_2\text{O}$  계에서 SG와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 (1 : 1) Ca 착체를 형성하는 것으로 생각되므로 같은 방법으로  $\text{C}_3\text{A-SG-H}_2\text{O}$  계의 여액에 아세톤을 첨가하여 용액중에 안정한 상태로 존재하는 착체를 침전시켜 건조시킨 분말에 대하여 기기분석을 하였다.

Fig. 7에 나타낸 적외선흡광분석 결과에서  $\text{C}_3\text{A}$ 는 입방정제를 가지고 있어 알루미늄이온에 대한 산소의 배위수는 4이므로 기본단위는  $\text{AlO}_4^{-6}$  사면체이다.  $\text{AlO}_4$  사면체의 기본진동은 대칭신축진동, 면내의 굽힘진동, 비대칭신축진동과 면밖의 굽힘진동 등의 4가지 형태<sup>16)</sup>가 있다.  $860\text{--}895\text{cm}^{-1}$ 의 강한 흡수대와  $840\text{cm}^{-1}$ 에서의 약한 흡수대는  $\text{AlO}_4$ 의 비대칭신축진동이며  $510\text{--}540\text{cm}^{-1}$ 는  $\text{AlO}_4$ 면밖의 굽힘진동이고  $740\text{cm}^{-1}$ 에서의 강한 흡수대는 대칭신축진동 피크이다.

$\text{C}_3\text{A-SG-H}_2\text{O}$  계는  $3,200\text{--}3,500\text{cm}^{-1}$  근처에서의 OH

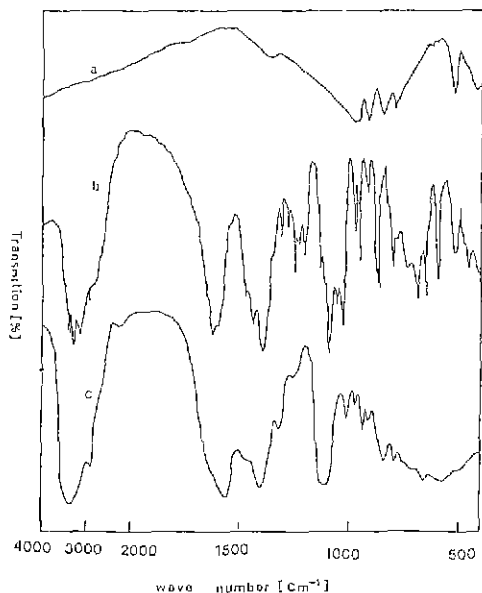


Fig. 7 IR spectra of (a)  $\text{C}_3\text{A}$ , (b) sodium gluconate and (c)  $\text{C}_3\text{A}$ -sodium gluconate- $\text{H}_2\text{O}$  system.

의 신축진동이 보여지며, 2,850~2,900cm<sup>-1</sup>에서의 흡수대는 CH 신축진동에 의한 흡수대이고, 1,150~1,000cm<sup>-1</sup>의 흡수대는 CO 신축운동에 의한 것으로 SG와 일치한다. C<sub>3</sub>A-SG-H<sub>2</sub>O 계와 SG와의 흡수대가 근본적으로 다른 것은 1,625cm<sup>-1</sup>의 영역이다. 이것은 -COO<sup>-</sup>기의 비대칭 신축운동 흡수대에 의한 것으로 C<sub>3</sub>A-SG-H<sub>2</sub>O 계는 이 흡수대가 1,585cm<sup>-1</sup>의 저주파수 쪽으로 변환되었다. 이것은 Ca(OH)<sub>2</sub>-SG-H<sub>2</sub>O에서 검토했듯이 착체를 형성하는 것으로 생각된다. 그리고 이 침전물에 대한 X-선 회절분석 결과는 Fig.8에서 보듯이 무정형이다.

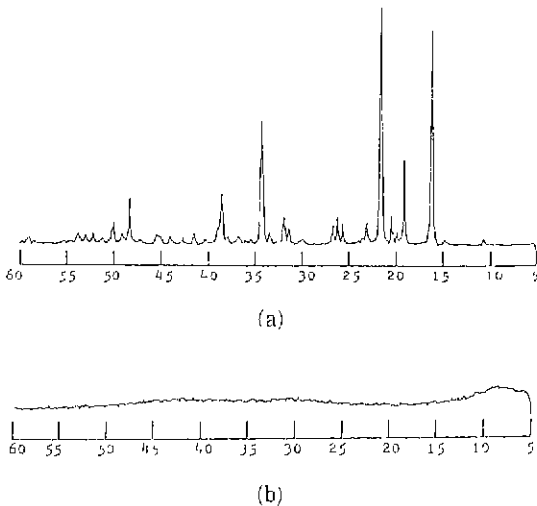


Fig.8 XRD patterns of (a) sodium gluconate, (b) C<sub>3</sub>A-sodium gluconate-H<sub>2</sub>O system.

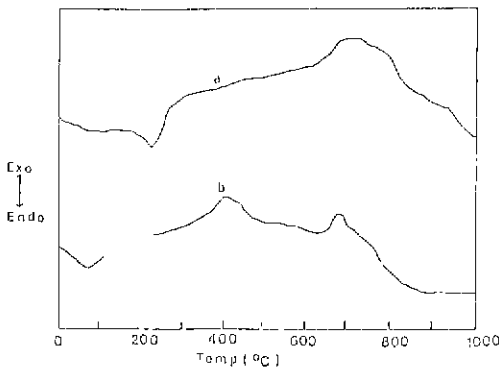


Fig.9 DTA curves of (a) sodium gluconate and (b) C<sub>3</sub>A-sodium gluconate-H<sub>2</sub>O system.

Fig.9의 열분석 결과에서 보면 C<sub>3</sub>A-SG-H<sub>2</sub>O의 탄수에 의한 흡열피크가 나타나며, 450°C와 700°C에서 새로운 발열피크가 보여진다. 이러한 발열피크는 Ca(OH)<sub>2</sub>-SG-H<sub>2</sub>O 계의 경우에는 Ca 착물과 Al 착물이 형성할 수 있어 발열피크는 두 착물에 의한 특성피크로 추측된다. 그러나 이것에 대해서는 좀더 고찰될 필요가 있다.

#### 4. 결 론

이상의 실험으로 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) Ca(OH)<sub>2</sub>는 SG 농도가 증가함에 따라 용해도는 증가한다. 이것은 가용성의 (1-1) 착체를 형성하는 것으로 추측하였고 적외선흡광분석 결과 카르복실기의 비대칭신축진동이 1,625cm<sup>-1</sup>에서 1,590cm<sup>-1</sup>로 이동된 것과 열분석 결과에서 착화합물 특유의 피크가 430°C에서 관찰된 것으로 그 존재를 확인하였다.

2) C<sub>3</sub>A에서 용출한 Ca<sup>2+</sup>와 Al<sup>3+</sup>이온은 gluconate 음이온과 반응하여 착체를 형성하는 것을 적외선흡광분석 결과 카르복실기의 비대칭신축진동이 1,625cm<sup>-1</sup>에서 1,585cm<sup>-1</sup>이동된 것과 열분석결과에서 착물특유의 피크가 450°C와 750°C에서 나타나는 것으로 확인하였다.

#### REFERENCES

1. J.E. Young, "Effect of Organic Compounds on the Interconversion of Calcium Aluminate Hydrates: Hydration of Tricalcium Aluminate," *J. Amer. Cera. So.*, **53** (2), 65-69 (1970).
2. J.F. Young, "A Review of the Mechanism of Set-Retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixture," *Cem. Concr. Res.*, **7** (3), 297-304 (1977).
3. F.M. Ernsberger and W.G. France, "Some Physical and Chemical Properties Lignosulfonates," *J. Physics and Colloid Chem.*, **52**, 267-276 (1968).
4. S. Suzuki and S. Nishi, "Effect of Organic compounds on the Portland Cement Hydration," *Semento Gijutsu Nempo*, **13**, 160-164 (1959).
5. W. Dosch, "Interlamellar Reactions of Tetracalcium Aluminate Hydrates with Water and

- Organic Compounds," Proc. 15th Nat. Cont. on Clay and Clay Mine., 273-292 (1966).
6. Ley, pp.354-360 in 實驗化學講座, ed, by 山崎京一, 日本化學, 1969.
  7. Martell, pp.361-370 in 實驗化學講座, ed, by 山崎京一, 日本化學, 1969.
  8. JIS R5202, "ポルトランドセメントの 學分析方法".
  9. J.L. Bell and E.J. Lott, "Complexes of Trivalent Metals with Organic Oxyacids," *J. Bio. Chem.*, **107**, 351-359 (1934).
  10. 小林純一, 藤野情治, "アルカリ水溶液にあける水酸化カルシウムと糖との錯體の生成," 日本化學會誌, **12**, 2287-2291 (1972).
  11. 露木尙光, 劑藤智義, 官川斷男, 笠井順一, "燒ツコウの水和にあよぼすケトカルボン酸類の作用," 日本化學會誌, **9**, 1690-1696 (1973).
  12. 日本化學會編, "實驗化學 講座II," 丸善, 352 (1959).
  13. L.J. Bellamy, "Advances in Infrared Group Frequencies," Methuen, London. 23-30 (1968).
  14. 露木尙光, 劑藤智義, 官川斷男, 笠井順一, "硫酸カルシウムあよび水酸化カルシウムと2-オキソグルコン酸カルシウムとの反應機構," 日本化學會誌, **11**, 2063-2069 (1974).
  15. 露木尙光, 田中昇, 官川斷男, 笠井順一, "Ca(OH)<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ショ糖溶液系の液相組成," *Gypsum & Lime*, **111**, 5-11 (1971).
  16. V.L. Bardick and D.E. Day, "Character of IR of Cement Clinkers," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50**, 97-101 (1967)