

Z Katedry Mineralogii i Krystalografii Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS

Kierownik: doc. dr Tadeusz Penkala

oraz z Katedry Chemii i Technologii Materiałów Budowlanych Wydziału Inżynierii Budowlanej
Politechniki Warszawskiej

Kierownik: prof. dr inż. Włodzimierz Skalmowski

Teresa CIACH, Tadeusz PENKALA

Procesy hydratacji w układzie trójskładnikowym $MgO-MgCl_2-H_2O$

Процессы гидратации в трехкомпонентной системе
 $MgO-MgCl_2-H_2O$

Hydration Processes in the Ternary System $MgO-MgCl_2-H_2O$

Wyjaśnienie procesów wiązania spoiw magnezjowych wymaga poznania równowag fazowych układów tworzących się podczas wiązania tych spoiw.

Peryklaz naturalny w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia bardzo słabo reaguje z wodą. Podobne własności wykazuje tlenek magnezowy, otrzymywany przez rozkład termiczny magnezytu $MgCO_3$ wypalanego powyżej $1000^\circ C$. Natomiast tlenek magnezu wypalany w granicach temp. $650-850^\circ C$ reaguje z wodą bardzo szybko, przy czym reakcja ta posiada charakter silnie egzotermiczny. Efekt cieplny procesu hydratacji jest zależny od aktywności tlenku magnezu; zaś aktywność ta jest spowodowana defektami sieciowymi, które są liczne w tlenku magnezu wypalonym w niższych temperaturach, a mniej liczne w tlenku wypalonym w temperaturach wyższych oraz w naturalnym peryklazie [1, 2].

Produktem hydratacji tlenku magnezowego w wodzie jest wodro-tlenek magnezu $Mg(OH)_2$, posiadający strukturę typowo warstwową naturalnego brucytu, w której istnieją potrójne warstwy, tworzące rodzaj pakietów. Każda warstwa potrójna składa się z sieci płaskiej, obsadzonej przez kationy Mg^{2+} , obłożonej obustronnie sieciami płaskimi utworzonymi przez aniony OH^- .

Podczas hydratacji tlenku magnezu powstaje również w układzie $MgO-H_2O$ metastabilna forma uwodnionego tlenku $Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$.

Tab. 1. Skład chemiczny tlenochlorków magnezu według różnych badaczy

Nazwisko badacza	Wzór chemiczny
Wells [6]	$MgOHCl$
Demeniuk [7]	$MgCl_2 \cdot 9Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ $MgCl_2 \cdot 2Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$
Wyrodow [3]	$Mg(OH)_nCl_{2-n}$ $MgCl_2 \cdot 7MgO \cdot 15H_2O$ $MgCl_2 \cdot 5MgO \cdot 13H_2O$ $MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 11H_2O$
Adomawiczjute [8]	$MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$
Feitknecht [9]	$MgOH_{1,02}Cl_{0,98}$ $MgCl_2 \cdot 3-5Mg(OH)_2$ $MgCl_2 \cdot 3-5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$
Sorel [11]	$MgCl_2 \cdot 5MgO \cdot 17H_2O$
Bender [10]	$MgCl_2 \cdot 5MgO \cdot 14H_2O$ $MgCl_2 \cdot 9MgO \cdot 24H_2O$
Devis [10]	$MgCl_2 \cdot 5MgO \cdot 13H_2O$
Krauze [10]	$MgCl_2 \cdot 5MgO \cdot 17H_2O$ $MgCl_2 \cdot 10MgO \cdot 14H_2O$
Andrew [10]	$MgCl_2 \cdot MgO \cdot 16H_2O$
Robinson, Wagman [11]	$MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 10H_2O$
Larman [11]	$MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 17H_2O$
Meda [11]	$MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 12H_2O$
Kuźniecowa [11]	$MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 6H_2O$
Walter Levy de Wolf [12]	$MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 7-8H_2O$ $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$ $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$ $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$
Newman [13]	$MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$ $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$

Według badacza japońskiego, Shirasaki [15], w strukturze formy metastabilnej istnieją pomiędzy potrójnymi warstwami monomolekularne warstewki wody. Badania wykazały również istnienie w produktach hydratacji nieznacznych ilości nemalitu, tj. włóknistej odmiany brucytu [14].

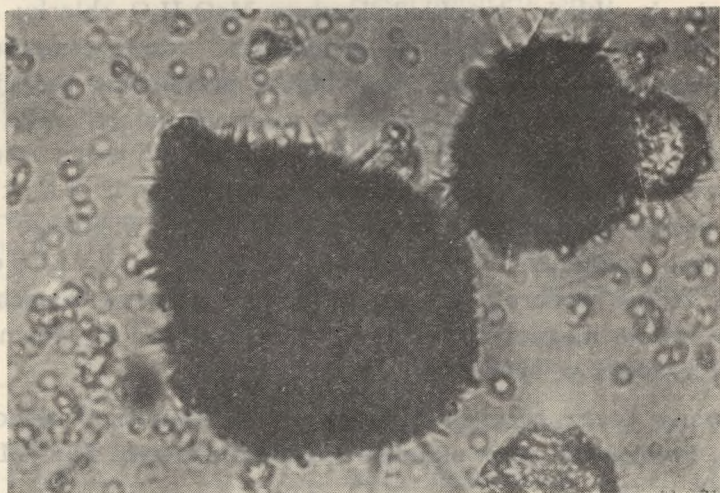
Dodanie do układu dwuskładnikowego $MgO-H_2O$ chlorku magnezowego $MgCl_2$ powoduje znaczne zwiększenie rozpuszczalności tlenku magnezowego. Już nieznaczna ilość $MgCl_2$ przyspiesza reakcję hydratacji tlenku magnezu. Opracowana w ostatnich latach przez Wyrodowa [3] teoria wiązania spoiw magnezjowych wyjaśnia rolę chlorku magnezowego w tych procesach. W odróżnieniu od teorii Bajkowa [4], według której tlenochlorki magnezu nie mają większego znaczenia w procesach wiązania, Berg, Gamielina i Wyrodow [3, 5] twierdzą, że nie wodorotlenek magnezu, lecz głównie tlenochlorki nadają tworzywom magnezjowym dużą wytrzymałość i są głównym czynnikiem wiążącym w spoiwie.

Podawany przez różnych badaczy skład chemiczny tlenochlorków magnezu, tworzących się w układzie trójskładnikowym $MgO-MgCl_2-H_2O$, zestawiono w tab. 1.

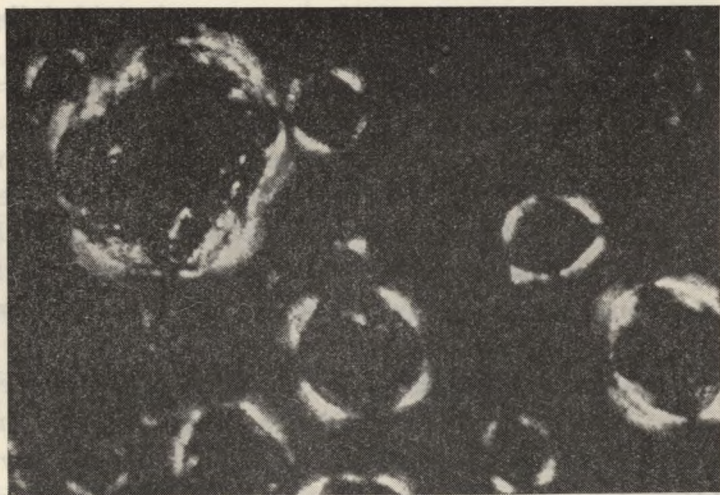
Tlenochlorki wykazują znaczne pokrewieństwo krystalochemiczne ze strukturą brucytu. Woda, wchodząca w skład tlenochlorków, występuje w postaci grup hydroksylowych OH^- znajdujących się w zewnętrznych warstwach pakietów oraz jako luźno związana woda śródwięźbowa. Diadochia, czyli zastępowanie grup hydroksylowych OH^- przez jony Cl^- dzięki zbliżonej wilekości promieni jonowych OH^- (1,54 Å) i Cl^- (1,83 Å), nasuwa postać ogólnego wzoru $Mg_n(OH, Cl)_{2n} \cdot mH_2O$. W układzie $MgO-MgCl_2-H_2O$ powstają nie tylko związki o ściśle określonych wzorach, lecz również roztwory stałe o zmiennym składzie chemicznym. Według Wellsa [6] w strukturze tlenochlorku o wzorze $Mg(OH)Cl$ mogą istnieć trójwarstwowe pakiety, w których środkowa warstwa (sieć płaska) obsadzona przez jony Mg^{2+} sąsiaduje z jednej strony z warstwą utworzoną tylko przez jony OH^- , a z drugiej — tylko przez jony Cl^- . Warstwową strukturą tlenochlorków i obecnością wody zeolitycznej tłumaczymy stosunkowo niską wodoodporność tworzyw magnezjowych. Natomiast spoiwa te wykazują wysokie własności wytrzymałościowe, które dają się wytłumaczyć strukturą agregatów kryształów tlenochlorków, zbadaną za pomocą mikroskopu elektronowego i termicznej analizy różnicowej, a opisaną w niniejszej pracy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przeprowadzone badania obejmowały procesy hydratacji tlenku magnezowego zarabianego wodą i zarabianego roztworami wodnymi chlorku magnezowego. Tlenek magnezu był uzyskiwany na drodze rozkładu termicznego magnezytu z Sobótki w temp. 800°C [2].



Ryc. 1. Tlenek magnezu po 28 dniach hydratacji w wodzie. Widoczne są kryształy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w postaci igieł, wychodzących jak gdyby z ziarn niezhydratyzowanego MgO . Światło przechodzące, spolaryzowane, nikole x, pow. $400\times$

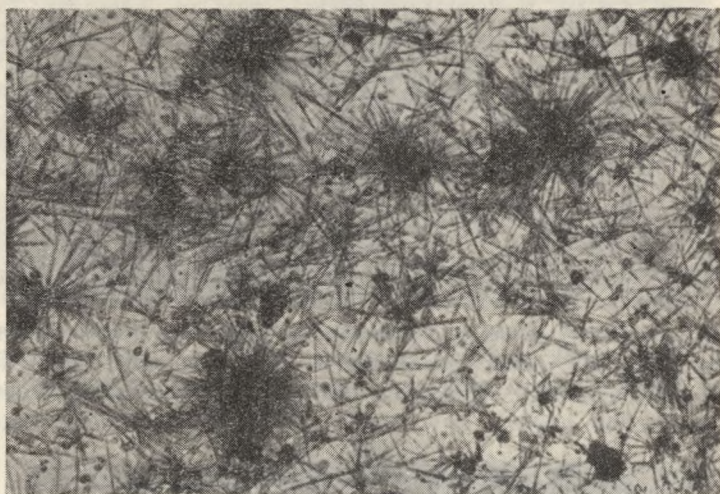


Ryc. 2. Tlenek magnezu po 10 dniach hydratacji w roztworze wodnym MgCl_2 . Widoczne są anizotropowe otoczki hydratacyjne wokół ziarn MgO . Światło przechodzące spolaryzowane, nikole x, pow. $100\times$

Badania procesu hydratacji tlenku magnezowego w mikroskopie polaryzacyjnym, prowadzone w okresie 28 dni, wykazały, że przebiega on z różną prędkością, dając w wyniku produkty o różnych własnościach.

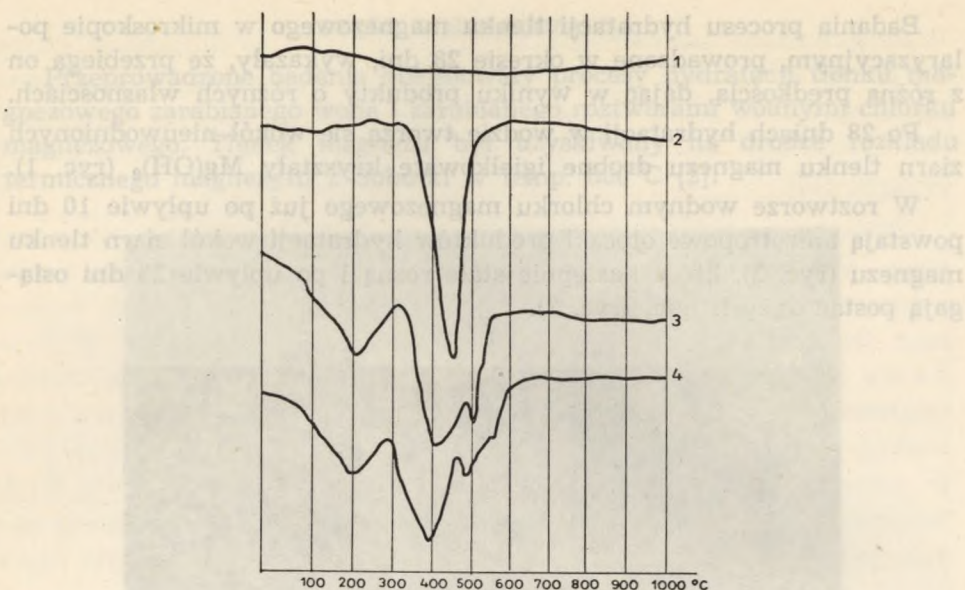
Po 28 dniach hydratacji w wodzie tworzą się wokół nieuwodnionych ziarn tlenku magnezu drobne igielkowate kryształy $Mg(OH)_2$ (ryc. 1).

W roztworze wodnym chlorku magnezowego już po upływie 10 dni powstają anizotropowe otoczki produktów hydratacji wokół ziarn tlenku magnezu (ryc. 2), które następnie stale rosną i po upływie 28 dni osiągają postać dużych igieł (ryc. 3).



Ryc. 3. Tlenek magnezu po 28 dniach hydratacji w roztworze wodnym $MgCl_2$. Widoczne są długie kryształy iglaste tlenochlorków, tworzące rodzaj struktury spilśnionej. Światło przechodzące spolaryzowane, nikole //, pow. 200 \times

W celu określenia składu fazowego produktów hydratacji tlenku magnezowego w wodzie i w roztworach wodnych $MgCl_2$ wykonano termiczną analizę różnicową zaczynów po 28 dniach przechowywania w warunkach powietrznie suchych. Wyniki analizy przedstawiono na ryc. 4. Z przedstawionych termogramów wynika, że skład fazowy produktów hydratacji zmienia się zasadniczo w zależności od środowiska (cieczy zarobowej). Przebieg krzywej 2 wskazuje jedynie na obecność wodorotlenku magnezowego, o czym świadczy głęboki efekt endotermiczny, odpowiadający oddaniu jego wody konstytucyjnej w zakresie temp. 350—500°C. Krzywe następne (3 i 4) różnią się zasadniczo od krzywej 2, co przemawia za obecnością w układzie tlenochlorków magnezu. Wskazuje na to stadialny charakter utraty wody. Woda luźno związana daje efekt endotermiczny już w w temp. 90—270°C, a woda

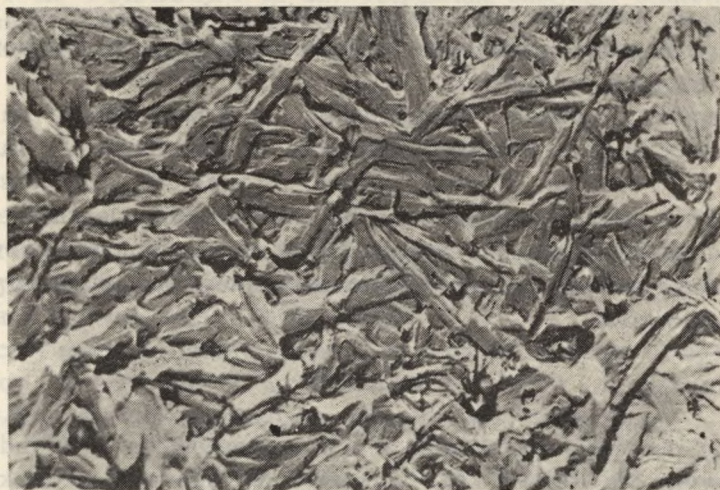


Ryc. 4. Zestawienie krzywych termicznej analizy różnicowej tlenku magnezowego i zaczynów magnezjowych po 28 dniach przechowywania w warunkach powietrznie suchych; 1 — tlenek magnezu wypalany w 800°C, 2 — tlenek magnezu zarabiany wodą, 3 — tlenek magnezu zarabiany roztworem wodnym $MgCl_2$, 25°Bé, 4 — tlenek magnezu zarabiany roztworem wodnym $MgCl_2$, 30°Bé



Ryc. 5. Struktura zaczynu magnezjowego zarabianego wodą po 28 dniach przechowywania w warunkach powietrznie suchych. Widoczne cienkie igły $Mg(OH)_2$, tworzące rodzaj nalotów na powierzchni ziarn MgO . Mikroskop elektronowy, replika pośrodkowa węglowa, pow. 18 000 ×

konstytucyjna w temp. 300—500°C. Rozkład termiczny tlenochlorków następuje w zakresie temp. 480—550°C (trzeci efekt endotermiczny). Badania te wykazały istnienie dwóch rodzajów wody w strukturach tlenochlorków, co pozwala na wytłumaczenie dużych rozbieżności w podawaniu ich składu chemicznego przez różnych autorów (tab. 1).



Ryc. 6. Struktura zaczynu tlenku magnezowego zarobionego roztworem wodnym MgCl₂ po 28 dniach przechowywania w warunkach powietrznie suchych. Widoczne iglaste kryształy tlenochlorków o pokroju włóknistym, tworzące rodzaj struktury przypominającej plecionkę. Mikroskop elektronowy, replika pośrednia, węglowa, pow. 13 000 ×



Ryc. 7. Ten sam zaczyn co na ryc. 6. Widoczne kryształy tlenochlorków o budowie rurkowej. Mikroskop elektronowy, replika pośrednia, węglowa, pow. 18 000 ×

W celu dokładnego poznania struktury obydwu rodzajów produktów hydratacji przeprowadzono badania za pomocą mikroskopu elektronowego. Produkty hydratacji tlenku magnezowego zarobionego wodą mają postać cienkich igieł, tworzących luźne naloty na powierzchni ziarn magnezu (ryc. 5).

Natomiast struktura zaczynów zarobionych roztworem wodnym $MgCl_2$ stanowi zespół splecionych ze sobą włóknistych kryształów tlenochlorków magnezu (ryc. 6 i 7).

Poszczególne kryształy tlenochlorków, widoczne dobrze na zdjęciu (ryc. 7), mają budowę rurkową. Zjawisko to przemawia za słusnością hipotezy Wellsa [6], według którego w pakiecie trójwarstwowym tlenochlorków warstwy zewnętrzne pakietów różnią się składem jonowym. Sieć płaska obsadzona jonami OH^- , mniejszymi od jonów chlorokowych, ulega zakrzywieniu, co warunkuje powstanie struktury rurkowej tlenochlorków.

WNIOSKI

Badania procesów hydratacji tlenku magnezowego w układzie trójskładnikowym $MgO-MgCl_2-H_2O$ wykazały, że głównym produktem hydratacji są tlenochlorki magnezu o zmiennym składzie chemicznym i rurkowej strukturze kryształów. Włóknisty charakter kryształów tlenochlorków magnezu umożliwia tworzenie się zwartej splecionej struktury, która nadaje tworzywu wysokie własności wytrzymałościowe. Podwójny charakter wody w strukturze tlenochlorków (luźno związana i konstytucyjna) powoduje, że tworzywa chloromagnezowe mają słabą odporność na działanie wody, gdyż zawilgocenie tworzywa powoduje zwiększenie ilości wody śródwieżbowej i rozluźnienie struktury.

PIŚMIENNICTWO

1. Топоров Н. А., Лугинина И. Г.: Цемент, 2, 4 (1962).
2. Ciach T., Penkala T.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, vol. XXIII (1968).
3. Выродов П. П.: Прикл. химия, 33 (1960).
4. Байков А. А.: Собрание трудов. Москва 1948.
5. Берг Л. Ц., Гамелина С. Г.: Известия Казанского филиала Акад. Наук СССР, Сер. хим. наук, 2 (1956).
6. Wells A. F.: Structural Inorganic Chemistry. Oxford 1945.
7. Demeniuk T., Cole W. F., Heicher H. V.: Chem. Abstracts, 11476 (1949/1955).
8. Адомавичуте О. Б., Яницкий Я. В., Веркунас Б. И.: Прикладная химия, 2551—2554 (1961).
9. Feiknecht F.: Helv. Chim. Acta, 27, 1480—95 (1944).

10. Ваганов А. П.: Ксилолит. Госстройиздат, 1959.
11. Кузнецов А. М.: Производство каустического магнезита. Промстройиздат, Москва 1948.
12. Walter Levy de Wolf P. W.: Compt. rend., **CCXXIX**, 229 (1949).
13. Newman E. S.: Chem. Abstracts, 14463 (1949/1955).
14. Бутт Н., Рашкович Л. Н.: Твердение вяжущих веществ в повышенных температурах. Стройиздат, Москва 1965.
15. Shirasaki T.: J. Electrochem. Soc. Japan Overseas Rd. **29**, 3 (1961).

РЕЗЮМЕ

При помощи дифференциального термического анализа, исследуя продукты гидратации поляризационным и электронным микроскопами, определялся фазовый состав продуктов гидратации в трехкомпонентной системе $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Констатировано присутствие хлорокисей магнезия с волокнистым габитусом кристаллов и трубчатой структурой, придающих магнезиальным пластмассам высокие прочностные свойства.

SUMMARY

The phase composition of the hydration products in the ternary system $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ was determined by differential thermal analysis and by examining the hydration products under polarizing and electron microscopes. The presence of magnesium oxychlorides with a fibrous crystal habitus has been found. The fibrous crystal habitus of magnesium oxychlorides is responsible for high resistance properties of the magnesium products.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad procesami hydratacji w układzie trójfazowym MgO-MgCl₂-H₂O. Wykazano, że w tym układzie występuje kilka form hydratu, które różnią się stopniem hydratacji i właściwościami fizykochemicznymi. Wyniki badań przedstawiono w formie wykresów i tabel. Wykazano, że w tym układzie występuje kilka form hydratu, które różnią się stopniem hydratacji i właściwościami fizykochemicznymi. Wyniki badań przedstawiono w formie wykresów i tabel.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad procesami hydratacji w układzie trójfazowym MgO-MgCl₂-H₂O. Wykazano, że w tym układzie występuje kilka form hydratu, które różnią się stopniem hydratacji i właściwościami fizykochemicznymi. Wyniki badań przedstawiono w formie wykresów i tabel.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad procesami hydratacji w układzie trójfazowym MgO-MgCl₂-H₂O. Wykazano, że w tym układzie występuje kilka form hydratu, które różnią się stopniem hydratacji i właściwościami fizykochemicznymi. Wyniki badań przedstawiono w formie wykresów i tabel.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad procesami hydratacji w układzie trójfazowym MgO-MgCl₂-H₂O. Wykazano, że w tym układzie występuje kilka form hydratu, które różnią się stopniem hydratacji i właściwościami fizykochemicznymi. Wyniki badań przedstawiono w formie wykresów i tabel.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad procesami hydratacji w układzie trójfazowym MgO-MgCl₂-H₂O. Wykazano, że w tym układzie występuje kilka form hydratu, które różnią się stopniem hydratacji i właściwościami fizykochemicznymi. Wyniki badań przedstawiono w formie wykresów i tabel.

REFERENCES

1. J. J. Van Wazer, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963, p. 100.
2. J. J. Van Wazer, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963, p. 100.
3. J. J. Van Wazer, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963, p. 100.
4. J. J. Van Wazer, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963, p. 100.
5. J. J. Van Wazer, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963, p. 100.
6. J. J. Van Wazer, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963, p. 100.
7. J. J. Van Wazer, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963, p. 100.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad procesami hydratacji w układzie trójfazowym MgO-MgCl₂-H₂O. Wykazano, że w tym układzie występuje kilka form hydratu, które różnią się stopniem hydratacji i właściwościami fizykochemicznymi. Wyniki badań przedstawiono w formie wykresów i tabel.