

Über den Einfluß von Temperatur und Fremdionen auf Eigenschaften und Bau der Natriumwasserglaslösungen

D. Hoebbel*, R. Ebert, J. Pauli und D. Kruschke

Berlin-Adlershof, Zentralinstitut für Anorganische Chemie

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1991.

Inhaltsübersicht. Natriumwasserglas-(NaWG-)lösungen konstanter Zusammensetzung ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$; $C_{\text{SiO}_2} = 6,2 \text{ M}$) und mit unterschiedlichen Fremdatomgehalten (Fe, Al, Ti, Cu, Chlorid, Sulfat) wurden in Abhängigkeit ihrer thermischen Vorbehandlung mit Hilfe der Farbstoffadsorptionsmethode sowie der ^1H - und ^{23}Na -NMR-Spektroskopie untersucht. Es zeigt sich, daß die Unterschiede in den Farbstoffspektren normierter techni-

scher NaWG-Lösungen im wesentlichen von dem Fe-Gehalt der Lösungen und ihrer „thermischen Vergangenheit“ abhängen. Die Ergebnisse der Farbstoffmethode und NMR deuten darauf hin, daß in Fe-haltigen NaWG-Lösungen bei 80°C Vernetzungen der polymeren Silicatteilchen über Fe—O—Si-Bindungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen, die bei höheren Temperaturen (150°C) wieder ganz oder teilweise gelöst werden.

The Influence of Temperature and Impurities Addition on the Properties and the Constitution of Sodium Water Glass Solutions

Abstract. Sodium water glass (NaWG-)solutions of constant composition ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$; $C_{\text{SiO}_2} = 6,2 \text{ M}$) and different concentration of impurities (Fe, Al, Ti, Cu, chloride, sulfate) were investigated in dependence on temperature by means of the dye absorption method, ^1H - and ^{23}Na -NMR spectroscopy. It is shown, that the differences in the dye absorption spectra of normalized technical NaWG-solutions, mainly depend on the Fe-concentra-

tion in the solutions and their thermal history. From the results follow a crosslinking of polymeric silicate species by Fe—O—Si bonds and/or hydrogen bridges and a fully or partially degradation of these bonds at higher temperatures (150°C).

Key words: silicate solution; water glass; NMR spectroscopy; dye adsorption

In einer vorangegangenen Arbeit [1] wurde gezeigt, daß Natriumsilicat-(Wasserglas-)lösungen gleichen Molverhältnisses $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ und gleicher SiO_2 -Konzentration, aber unterschiedlicher Herkunft, mit Hilfe der Pinacyanolchlorid-Farbstoffmethode zu unterscheiden sind, was mit anderen Methoden (^{29}Si -NMR, Molybdätmethode, Dichte-, Viskositätsbestimmung) nicht möglich ist. Die mit dem Farbstoffverfahren nachzuweisenden Differenzen in den Absorptionsspektren wurden in [1] summarisch auf einen unterschiedlichen Fremdionengehalt und auf Unterschiede in der thermischen Vergangenheit der Wasserglaslösungen zurückgeführt.

Das Ziel dieser Arbeit ist, mit Hilfe der Farbstoffmethode und der ^1H - bzw. ^{23}Na -NMR-Spektroskopie genauere Kenntnis von der Wirkung einzelner Fremdionen

bei unterschiedlichen Temperaturen auf den Bau von Wasserglaslösungen zu erhalten.

1 Farbstoffmethode

Die Pinacyanolchlorid-Farbstoffmethode wurde erstmalig von Merrill und Spencer [2] auf Silicatlösungen angewendet und später an einer Reihe von Silicatlösungen erprobt [1, 3–5]. In der Arbeit [1] wird detailliert auf die Methode mit Pinacyanolchlorid als Farbstoff eingegangen. Einzelheiten des Verfahrens sind im experimentellen Teil angegeben.

Nach der Zugabe einer Wasserglaslösung zur wäßrigen Pinacyanolchlorid(PC)-Lösung erfolgt momentan eine Farbänderung,

die sich im Absorptionsspektrum durch die Bildung einer neuen Bande (γ) bei etwa 500 nm neben der α - (600 nm) und β - (550 nm) Bande des Pinacyanolchlorids widerspiegelt (Abb. 1). Es wird angenommen [1], daß die Intensität der γ -Bande des Farbstoffspektrums im Zusammenhang mit der Größe bzw. der negativen Ladungsdichte der polymeren Silicatanionen steht. Danach weist eine intensitätsstarke γ -Bande auf polymere Silicattteilchen in den Lösungen hin. Hauptsächlich aus niedermolekularen (oligomeren) Silicatanionen aufgebaute Silicatlösungen zeigen im Absorptionsspektrum praktisch nur die α - und β -Bande des Pinacyanolchlorids.

2 Fremdionengehalt

Zur Ermittlung der Wirkung einzelner Fremdionentypen in Natriumwasserglas-(NaWG-)Lösungen auf die Farbstoff-Absorptionsspektren wurden Fest-Wassergläser mit möglichst niedrigem Fremdionengehalt erschmolzen und die Schmelzen mit jeweils einem für Wasserglaslösungen typischen Fremdstoff in Form der Oxide (Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO) dotiert. Desweiteren wurden Schmelzen mit CuO versetzt.

Nach dem Abschrecken der Schmelzen wurden die Gläser in Wasser unter Standardbedingungen im Laborautoklaven gelöst (s. Experimentelles). Die Dotierung mit Chlorid und Sulfat erfolgte durch Zugabe der Natriumsalze zum Lösewasser des fremdionearmen Festglases. Die Dotierungsmengen des Al_2O_3 , TiO_2 bzw. Fe_2O_3 lagen mit 100–250 ppm (bezogen auf das Element) etwa in der Größenordnung der Fremdionenkonzentrationen in technischen NaWG-Lösungen. Zur Verdeutlichung des Fremdioneneinflusses wurden auch erheblich größere Dotierungen bis etwa 1500 ppm vorgenommen (Tab. 1). Die Kontrollanalysen der dotierten NaWG-Lösungen ergaben, daß

die vergleichsweise kleinen CaO - und MgO -Grundgehalte bis ca. 16 ppm durch eine Dotierung nicht wesentlich zu erhöhen sind, da während des Löseprozesses schwerlösliche Ca - und Mg -Silicate gebildet werden. Diese Ergebnisse werden im folgenden nicht diskutiert.

Aus den Farbstoffspektren der Abb. 1 geht hervor, daß ein hoher Fe-Gehalt¹⁾ (951 ppm) in der NaWG-Lösung 8 zu einem intensitätsstärkeren γ -Peak führt als die fremdionearme Vergleichslösung Nr. 2. In Abb. 2 sind die aus den Farbstoffspektren der unterschiedlich dotierten NaWG-Lösungen ermittelten Intensitäten der γ -Bande in Form des Intensitätsquotienten γ/α zusammengestellt. Die γ/α -Werte der Lösungen ohne Temperaturnachbehandlung (T_0) nehmen im allgemeinen nur kleine Werte um 0,5 an. Eine Ausnahme bildet die bereits erwähnte, mit Fe hochdotierte NaWG-Lösung Nr. 8, die im Spektrum eine intensivere γ -Bande ($\gamma/\alpha \sim 2$) aufweist. Der vergleichsweise kleine Einfluß verschieden dotierter NaWG-Lösungen auf die Intensität der γ -Bande steht im Gegensatz zu den in der Arbeit [1] beschriebenen starken Intensitätsunterschieden in den Spektren technischer NaWG-Lösungen. Demnach muß der Temperaturvergangenheit der NaWG-Lösung in Verbindung mit dem Fremdionengehalt eine Bedeutung zukommen.

3 Temperaturvergangenheit

Zur Untersuchung des Einflusses einer Temperaturnachbehandlung von NaWG-Lösungen auf die Intensität der γ -Bande des Farbstoffspektrums wurde eine NaWG-Lösung mit definiertem Fremdionengehalt (Nr. 1, Tab. 1) jeweils 2 Tage auf Temperaturen zwischen 30 °C und 150 °C erwärmt und nach schnellem Abkühlen auf Raumtempe-

¹⁾ Im folgenden wird für Ionen, Oxide und Salze der Fremdstoffe vereinfachend nur das Elementsymbol verwendet.

Tabelle 1 Fremdatomgehalte und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Molybdatreaktionen der untersuchten Natriumwasserglaslösungen ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,3$; $\text{C}_{\text{SiO}_2} = 6,2 \text{ M}$)

| Lösung Nr. | Dotierung | Fremdatomgehalte [ppm] | | | | | | | | | Molybdatreaktion $k \cdot 10^2 [\text{min}^{-1}]$ | | |
|------------|-------------------------------------|------------------------|------|---------------|-----|----|----|-------|-------|-------|--|----------|-----------|
| | | Al | Ti | Fe | Ca | Mg | K | Cl | S | Cu | T_0 | T_{80} | T_{150} |
| 1 | techn. Rohstoffe/ ohne Dotierung | 139 | 28 | 75 | 9 | 6 | 26 | n. b. | n. b. | n. b. | 2,00 | 2,00 | 2,00 |
| 2 | Reinstoffe/ ohne Dotierung | 8 | 1 | 2 | 10 | 2 | 22 | n. n. | n. n. | n. n. | 1,92 | 1,99 | 1,93 |
| 3 | mit Al_2O_3 | 250 | 1 | 2 | 5 | 2 | 15 | n. b. | n. b. | n. b. | 1,92 | 1,84 | 1,84 |
| 4 | mit Al_2O_3 | 1481 | 1 | 3 | 1,4 | 3 | 12 | n. b. | n. b. | n. b. | 1,92 | 1,85 | 1,85 |
| 5 | mit TiO_2 | 9 | 243 | 4 | 11 | 3 | 7 | n. b. | n. b. | n. b. | 1,92 | 2,02 | 2,02 |
| 6 | mit TiO_2 | 15 | 1403 | 3 | 11 | 2 | 20 | n. b. | n. b. | n. b. | 1,76 | 1,80 | 1,80 |
| 7 | mit Fe_2O_3 | 10 | 1 | 132 | 10 | 2 | 8 | n. b. | n. b. | n. b. | 1,92 | 1,88 | 2,05 |
| 8 | mit Fe_2O_3 | 13 | 1 | 951 | 14 | 1 | 6 | n. b. | n. b. | n. b. | 1,93 | 1,97 | 1,97 |
| 9 | mit NaCl | | | – wie Nr. 2 – | | | | 1500 | n. b. | n. b. | n. b. | n. b. | n. b. |
| 10 | mit Na_2SO_4 | | | – wie Nr. 2 – | | | | n. b. | 1500 | n. b. | n. b. | n. b. | n. b. |
| 11 | mit CuO | | | – wie Nr. 2 – | | | | n. b. | n. b. | 30 | n. b. | n. b. | n. b. |
| 12 | mit CuO | | | – wie Nr. 2 – | | | | n. b. | n. b. | 113 | n. b. | n. b. | n. b. |

k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Molybdatreaktion

n. n.: nicht nachweisbar

n. b.: nicht bestimmt

T_0 : ohne Temperaturnachbehandlung

T_{80} : $T_0 + 2$ Tage 80 °C

T_{150} : $T_{80} + 6$ h 150 °C

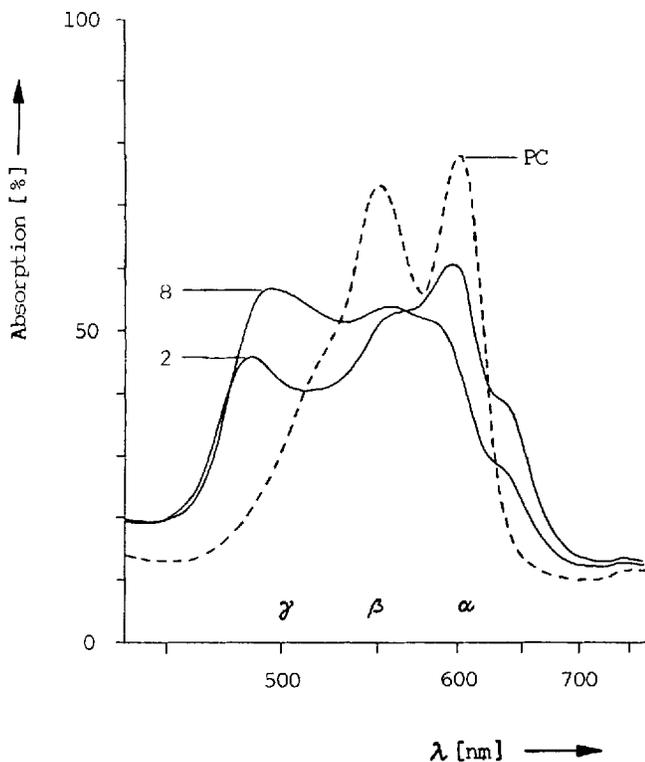


Abb. 1 Absorptionsspektren der Pinacyanolchlorid-Lösung (PC), der Reinst-NaWG-Lösung 2 und der Fe₂O₃-dotierten NaWG-Lösung 8 nach Zusatz zur PC-Lösung

ratur (RT) sowie einer Standzeit von 24 h bei RT mit der Farbstoffmethode untersucht.

Aus Abb. 3 ist zu entnehmen, daß bei Temperaturen zwischen 30 °C und 70 °C eine Intensitätszunahme der γ -Bande und bei Temperaturen > 100 °C eine Abnahme der Intensität der γ -Bande im Absorptionsspektrum der NaWG-Lösungen erfolgt. Für die detaillierte Untersuchung der Beziehungen zwischen Fremdionengehalt von NaWG-Lösungen und der thermischen Vergangenheit wurden aus Abb. 3 die Extrempunkte 80 °C und 150 °C als Nachbehandlungstemperaturen für alle Lösungen ausgewählt. Weitere Einzelheiten s. Experimentelles.

In Abb. 2 sind die aus den Absorptionsspektren ermittelten γ/α -Werte der fremdionendotierten und temperaturnachbehandelten NaWG-Lösungen wiedergegeben. Die 80 °C-Behandlung der dotierten Lösungen führt zu keiner (Ti, Chlorid, Sulfat) bzw. nur kleinen Zunahme (Al, 30 ppm Cu) der Intensität der γ -Bande. Eine deutliche Intensitätszunahme der γ -Bande wird bei der niedrig Fe-dotierten Lösung 7 und eine extreme Intensitätserhöhung bei den stark Fe- bzw.- Cu-dotierten NaWG-Lösungen 8 und 12 beobachtet (Abb. 2, 4).

Werden die 80 °C nachbehandelten Lösungen zusätzlich auf 150 °C erwärmt, so ist im allgemeinen eine Intensitätsabnahme der γ/α -Werte auf das Niveau der unbehandelten Lösungen festzustellen. Eine Ausnahme bildet die stark Fe-dotierte Lösung, in deren Spektrum nach der 150 °C-Behandlung gleichfalls eine starke Intensitätsabnahme der γ -Bande erfolgt, die Intensität aber auch nach einer 24stündigen Behandlungszeit bei 150 °C nicht die Werte der unbehandelten Lösung erreicht (Abb. 4).

Werden die 150 °C-behandelten Lösungen erneut auf 80 °C erwärmt, so ist wieder eine Intensitätsabnahme der γ -Bande

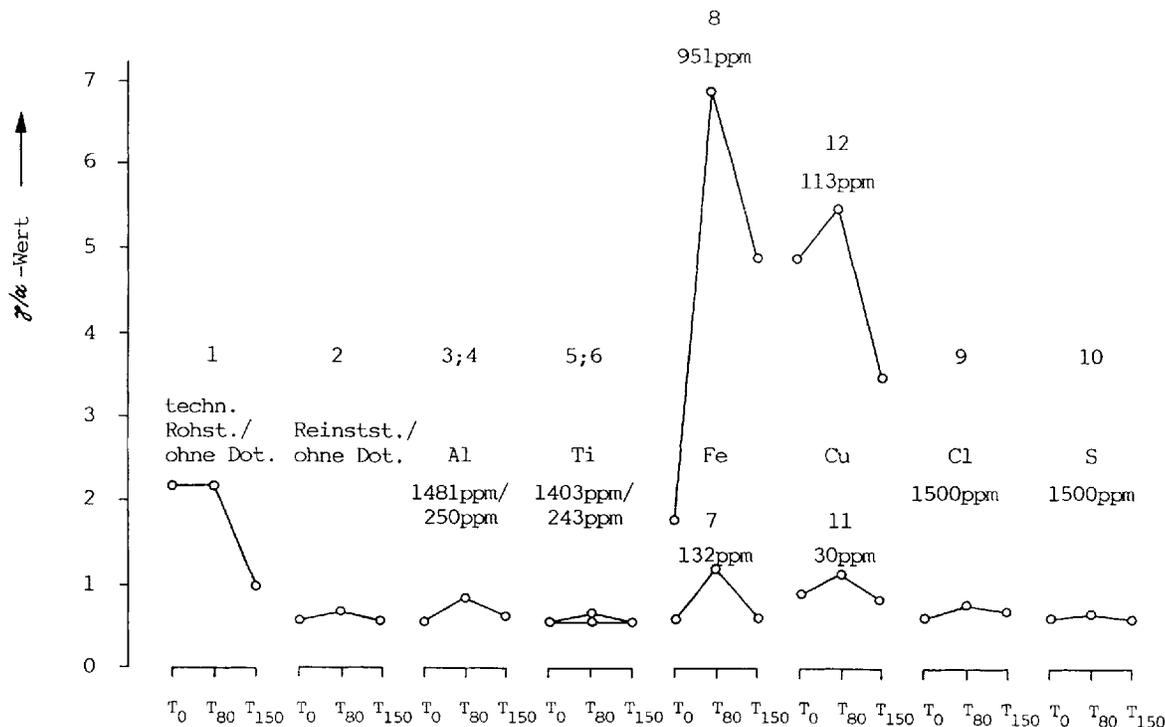


Abb. 2 γ/α -Werte der Absorptionsspektren von NaWG-Lösungen unterschiedlicher Fremdionengehalte
 T₀: ohne Temperaturnachbehandlung
 T₈₀: nach 2 Tagen 80 °C
 T₁₅₀: nach 2 Tagen 80 °C und 6 h 150 °C

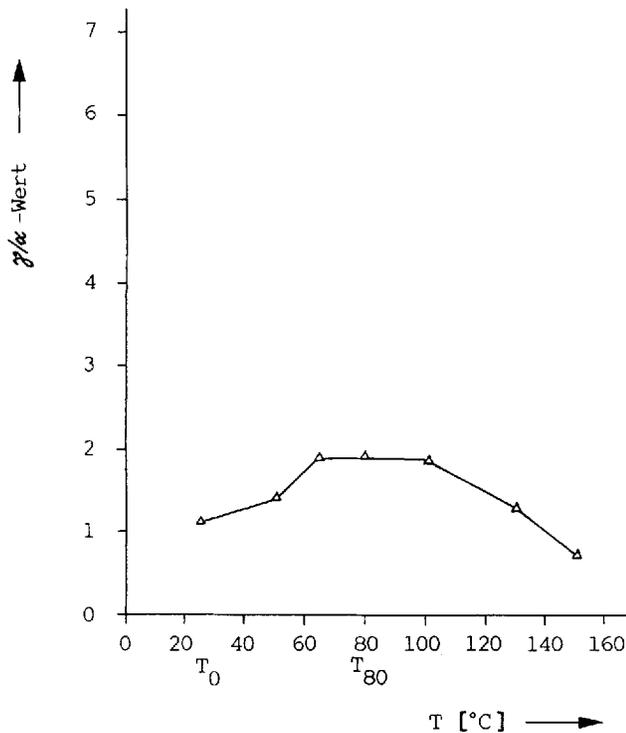


Abb. 3 Abhängigkeit der γ/α -Werte von der Temperaturnachbehandlung der NaWG-Lösung 1

festzustellen. Ein mehrfacher Wechsel der Temperaturnachbehandlung bestätigte den reversiblen Charakter der Eigenschaftsänderungen der Fe- bzw. Cu-dotierten NaWG-Lösungen.

Langzeituntersuchungen an der stark Fe-dotierten NaWG-Lösung 8 (ohne Temperaturnachbehandlung) führten zu den in Abb. 5 wiedergegebenen Farbstoffspektren. Mit zunehmender Standzeit der Lösungen bei Raumtemperatur ist in den Spektren eine kontinuierliche Zunahme der γ -Bande zu beobachten, die nach einem Jahr etwa die Intensität der γ -Bande einer 2 Tage bei 80 °C nachbehandelten Lösung erreicht. Offensichtlich charakterisiert die intensitätsstarke γ -Bande einen stabilen strukturellen Zustand Fe-dotierter NaWG-Lösungen.

Die Untersuchungen zeigen, daß die beobachteten Unterschiede in den Farbstoffspektren von NaWG-Lösungen gleichen Molverhältnisses $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ und gleicher SiO_2 -Konzentration im wesentlichen nur auf den Gehalt an Fe- bzw. Cu-Ionen in Verbindung mit der thermischen Vergangenheit der Lösungen zurückzuführen sind.

4 NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der ^{29}Si -, ^1H - und ^{23}Na -NMR-Spektroskopie wurde versucht, die beim Temperprozeß auftretenden Strukturveränderungen der hocheisenhaltigen Na-Waserglaslösung 8 nachzuweisen. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

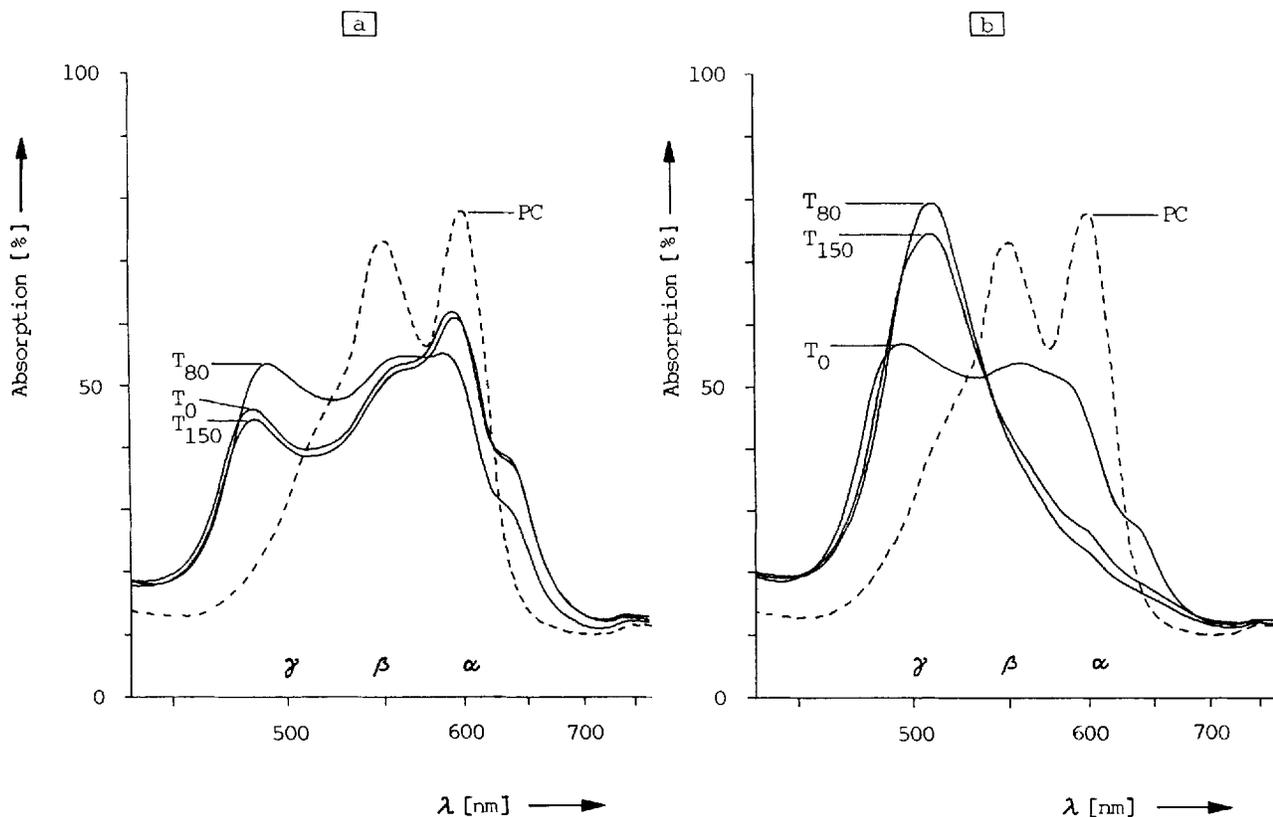


Abb. 4 Absorptionsspektren der NaWG-Lösungen 7 (a) und 8 (b) ohne (T_0) und mit Temperaturnachbehandlung (T_{80} , T_{150})

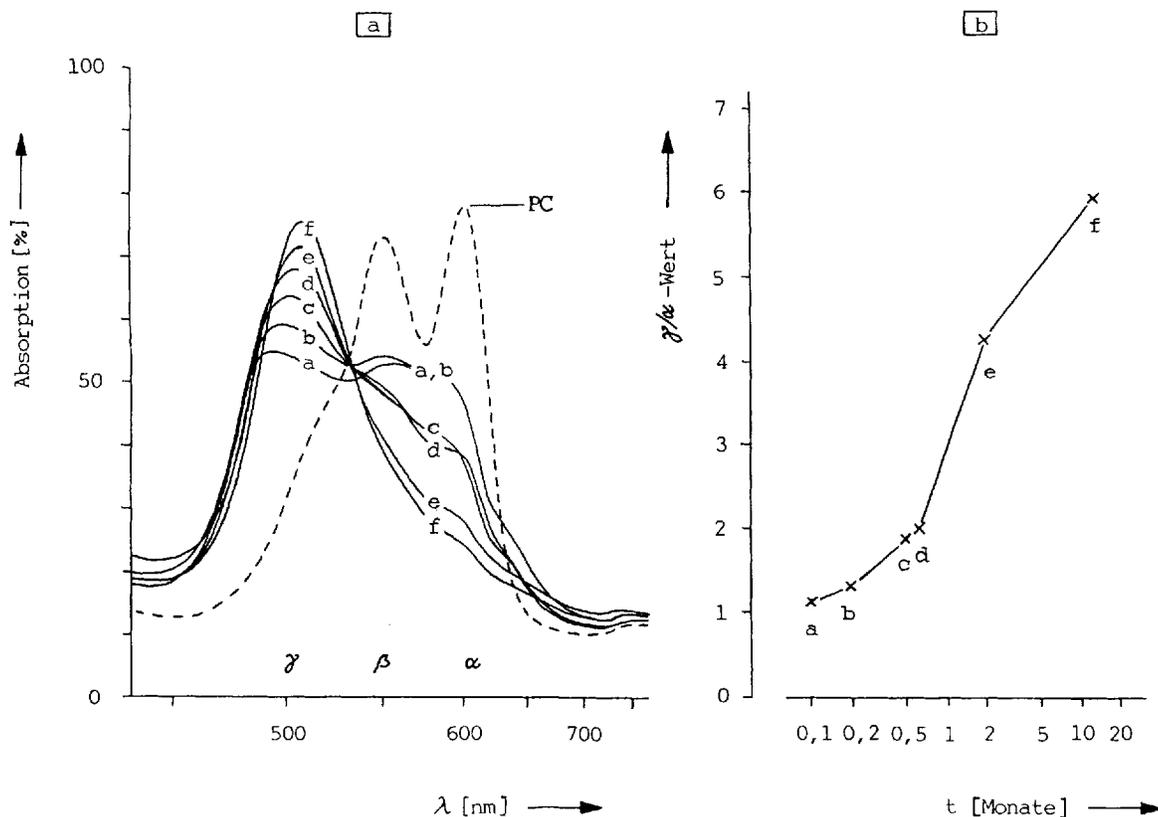


Abb. 5 Absorptionsspektren (a) und γ/α -Werte (b) der Fe₂O₃-dotierten NaWG-Lösung (ohne Temperaturnachbehandlung) in Abhängigkeit von der Standzeit bei Raumtemperatur

Tabelle 2 ²⁹Si-NMR-Daten der unbehandelten (T₀) und bei 80 °C (T₈₀) getemperten NaWG-Lösung 8

| | Q ⁰ | | | Q ¹ | | | Q ² | | | Q ³ | | | Q ⁴ | | |
|-----------------|----------------|-------------|---|----------------|-------------|---|----------------|-------------|----|----------------|-------------|----|----------------|-------------|----|
| | δ | $\nu_{1/2}$ | I | δ | $\nu_{1/2}$ | I | δ | $\nu_{1/2}$ | I | δ | $\nu_{1/2}$ | I | δ | $\nu_{1/2}$ | I |
| T ₀ | -71,5 | 40 | 1 | -79,6 | 70 | 6 | -88,0 | 140 | 30 | -96,7 | 230 | 52 | -106,8 | 390 | 11 |
| T ₈₀ | -71,6 | 40 | 1 | -79,8 | 70 | 6 | -88,3 | 140 | 30 | -97,0 | 225 | 52 | -106,6 | 390 | 11 |

δ: Chemische Verschiebung [ppm]

$\nu_{1/2}$: Signal-Halbwertzeit [Hz]

I: Signal-Intensität [%]

Q: Si(O_{0,5})₄, der hochgestellte Index gibt die Anzahl der Si—O—Si-Verknüpfungen an.

Tabelle 3 ¹H- und ²³Na-NMR-Daten der unbehandelten (T₀), 80 °C (T₈₀) und 80 plus 150 °C (T₁₅₀) nachbehandelten NaWG-Lösung 8

| | | T ₀ | T ₈₀ | T ₁₅₀ |
|----------------------|---|----------------|-----------------|------------------|
| ¹ H-NMR | δ [ppm] | 6,1 | 6,0 | 6,1 |
| | $\nu_{1/2}$ [Hz] | 85 | 42 | 76 |
| | T ₁ [s] | 0,013 | 0,027 | 0,015 |
| | 1/T ₁ [s ⁻¹] | 76,9 | 37 | 66,7 |
| | η [mPas] | 61,2 | 57,6 | 58,7 |
| | T ₁ · η [mPas ²] | 0,796 | 1,555 | 0,880 |
| ²³ Na-NMR | δ [ppm] | 3,8 | 2,3 | 3,2 |
| | $\nu_{1/2}$ [Hz] | 460 | 270 | 385 |
| | T ₁ [s] | 0,0019 | 0,0023 | 0,0019 |
| | 1/T ₁ [s ⁻¹] | 526 | 435 | 526 |
| | T ₁ · η [mPas ²] | 0,114 | 0,131 | 0,114 |

Die ²⁹Si-NMR-Spektren der thermisch nicht nachbehandelten und der bei 80 °C behandelten Fe-dotierten Lösung 8 zeigen keinerlei signifikante Unterschiede betreffs der Lage, der Halbwertsbreite bzw. der Intensität der Signale der einzelnen Silicat-Baugruppen. Somit sind keine Veränderungen des mittleren Kondensationsgrades der Silicatanionen nachweisbar. In Übereinstimmung damit werden auch mit der Molybdatmethode [6] keine bemerkenswerten Unterschiede im mittleren Kondensationsgrad der Silicatanionen festgestellt (Molybdat-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten s. Tab. 1).

Die ¹H- und ²³Na-NMR-Spektren der thermisch unterschiedlich behandelten Lösung 8 weisen merkliche Differenzen in den Halbwertsbreiten der Signale auf. Diese nehmen von der unbehandelten zu der bei 80 °C getemperten Lösung ab und dann beim Übergang zu der bei 150 °C getemperten wieder zu, wobei sich die Halbwertsbreiten der ¹H-NMR-Signale deutlicher änderten (Faktor 2) als die der ²³Na-Signale. Auch die Spin-Git-

ter-Relaxationszeiten T_1 , insbesondere der Protonen, aber auch der Natriumionen änderten sich deutlich durch die unterschiedliche Temperaturbehandlung der Lösungen. Die längsten Spin-Gitter-Relaxationszeiten wiesen dabei die bei 80 °C nachbehandelten Lösungen auf.

Die Größe der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ wird durch die Wirksamkeit verschiedener Relaxationsmechanismen bestimmt [7]. Hier sollte die Wechselwirkung mit den paramagnetischen Fe^{III} -Ionen sowohl für die Relaxationsrate der Protonen wie auch der Natriumionen von entscheidender Bedeutung sein. Auch der Mechanismus der Quadrupolrelaxation darf bei der Diskussion der Relaxationsrate der Natriumionen nicht vernachlässigt werden. Eine Abnahme der Relaxationsrate der Protonen von der unbehandelten zu der bei 80 °C getemperten Lösung ist dann entweder auf eine Abnahme der Anzahl der direkt am Fe^{III} koordinierten Wassermoleküle oder auf eine Zunahme des Abstandes der koordinierten Wassermoleküle zurückzuführen [8]. Beide Vorgänge könnten Ergebnis verstärkter Wechselwirkungen des Fe mit Silicatanionen sein, die dann dazu führen, daß weniger Wassermoleküle in die innere Koordinationssphäre der Eisenionen vordringen oder sich dem Eisenion nicht soweit annähern können.

Die Abnahme der Relaxationsrate der Natriumionen in den unbehandelten zu den bei 80 °C getemperten Lösungen könnte ebenfalls auf eine Abstandszunahme der Natriumionen von den Eisenionen oder auf eine Zunahme der Symmetrie des den Quadrupolkern (Natrium) umgebenden elektrischen Feldes zurückgeführt werden. Beide Betrachtungsweisen deuten darauf hin, daß die hydratisierten Natriumionen durch den Temperprozeß aus der Fe-Silicatanionenmatrix herausgedrängt werden, was sowohl mit einer Abstandszunahme Fe—Na wie auch mit einer höheren Symmetrie des die Natriumkerne umgebenden elektrischen Feldes verbunden ist.

Diskussion

Die Ergebnisse der Farbstoffmethode sowie der ^1H - und ^{23}Na -NMR zeigen übereinstimmend, daß nach der 80 °C-Behandlung eine signifikante Veränderung der Eigenschaften bzw. des Baus der Fe-dotierten Natriumsilicatlösungen erfolgt, die nach einer 150 °C-Behandlung der Lösung wieder rückläufig ist. Die Intensitätszunahme der γ -Bande in den Farbstoffspektren der Lösungen 7 und 8 nach dem Tempern bei 80 °C spricht für eine Vergrößerung bzw. Konzentrationszunahme polymerer Silicatteilchen. Gleichermäßen weisen die Ergebnisse der ^{29}Si -NMR und der Molybdatmethode darauf hin, daß die Teilchenvergrößerung im wesentlichen nicht über Kondensationsreaktionen der Silicatanionen unter Bildung von Si—O—Si-Brücken erfolgt. Sehr wahrscheinlich geschieht die Teilchenverknüpfung über Wasserstoffbrücken Fe—OH \cdots O—Si und/oder Fe—O—Si-Bindungen. Diese Verbrückungen werden jedoch nach einer 150 °C-Behandlung der Lösungen auf Grund der größeren Beweglichkeit der Moleküle wieder weitgehend gelöst.

Eine Vergrößerung der Silicatteilchen über Wasserstoffbrücken- bzw. Fe—O—Si-Bindungen ist mit Hilfe der Molybdatmethode nicht zu erkennen, da die Molybdatreaktion im sauren Medium abläuft und derartige Bindungen sofort gespalten werden. Der Nachweis einer

zu vermutenden Verbreiterung der Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum der 80 °C behandelten Lösung 8 im Vergleich zur unbehandelten Lösung ist auf Grund der durch Signalüberlagerungen bereits beträchtlichen Breite der Signalgruppen wenig wahrscheinlich. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten Fe-dotierter bzw. Al-, Ti-, Chlorid- und Sulfat-dotierter Lösungen nach einer 80 °C-Behandlung liegt sehr wahrscheinlich darin begründet, daß Al und Ti als Aluminat und Titanat auf Tetraederplätzen in den Silicatteilchen eingebaut sind. Wie aus der Literatur [9] bekannt ist, nimmt Fe in Calciumsilicathydraten in nur sehr geringem Maße Tetraederplätze ein, so daß, bezogen auf die NaWG-Lösungen, die Fe-Spezies vorwiegend an der Oberfläche der Silicatteilchen gebunden sein müssen. Für eine Bindung des Fe an Silicatteilchen sprechen sowohl Untersuchungen mit der EPR als auch Löseversuche von Fe_2O_3 -dotierten NaOH-Schmelzen in Wasser bei 150 °C. In diesen silicatifreien mit 1000 ppm Fe dotierten basischen Lösungen wurden Fe-Gehalte von nur maximal 8 ppm nachgewiesen, die Hauptmenge des dotierten Fe lag im Bodenkörper als Oxidhydrat vor. Dies bedeutet, daß nur durch die Bindung des Fe an die Silicatteilchen eine derartig hohe Fe-Konzentration wie in der NaWG-Lösung 8 (951 ppm Fe) überhaupt möglich wird.

Zur Prüfung, ob eine Vernetzung der Silicatteilchen bei 80 °C auch durch andere zwei- oder mehrwertige Elemente verursacht wird, wurden Wassergläser mit CaO, MgO, La_2O_3 bzw. CuO dotiert. Die ersten drei Oxide führten bereits beim Lösen des dotierten Wasserglases zur Ausfällung schwerlöslicher Silicate, vom CuO-dotierten Glas wurden klare NaWG-Lösungen erhalten. Aus Abb. 2 ist zu entnehmen, daß Cu-dotierte NaWG-Lösungen ein ähnliches Verhalten nach einer Temperaturbehandlung bei 80 °C und 150 °C aufweisen, wie die Fe-dotierten. Demnach sind ebenso wie die Fe- auch die Cu-Spezies zu einer Verbrückung und Vernetzung der Silicatteilchen während der 80 °C-Behandlung der NaWG-Lösung befähigt, die nach einer Temperung der Lösung bei 150 °C wieder aufgehoben wird. Zu berücksichtigen ist jedoch, daß Cu-Ionen in technischen Wasserglaslösungen nur bis zu 2,5 ppm enthalten sind und somit in der Praxis keinen nennenswerten Einfluß auf die Farbstoffspektren ausüben.

Die Ergebnisse der Untersuchungen werden im folgenden zusammengefaßt:

a) Die mit der Farbstoffmethode nachzuweisenden Unterschiede in den Absorptionsspektren von technischen Natriumwasserglaslösungen sind im wesentlichen auf ihren Fe-Gehalt zurückzuführen.

b) Hohe Fe-Konzentrationen (> 100 ppm) verursachen bei einer Erwärmung der Wasserglaslösungen auf 80 °C eine Vernetzung von Silicatteilchen, die nach einer Erwärmung auf 150 °C wieder vollständig ($C_{\text{Fe}} \sim 100$ ppm) bzw. partiell ($C_{\text{Fe}} \sim 1000$ ppm) aufgehoben wird. Die temperaturabhängige Vernetzung der Silicatteilchen ist reversibel.

c) Die bei technischen Wasserglaslösungen gleicher Zusammensetzung und gleicher Fremdionenkonzentration nachzuweisenden Unterschiede im Farbstoffspektrum sind auf Unterschiede in der Temperaturvergangenheit der Lösungen zurückzuführen.

d) Die Untersuchungen mit der Farbstoffmethode sowie der ^1H - und ^{23}Na -NMR-Spektroskopie weisen darauf hin, daß die Verbrückung der Silicateilchen durch an der Oberfläche gebundene Fe-Spezies erfolgt, die über freie FeOH-Gruppen in der Lage sind, mit SiOH-Gruppen der Silicateilchen Fe—O—Si-Verknüpfungen oder Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Teilchen herzustellen.

Experimentelles

a) Herstellung von Natriumsilicatgläsern. Die zur Herstellung der NaWG-Lösungen 2 bis 12 verwendeten Gläser sind im Labor mit folgenden Ausgangsstoffen und unter nachfolgenden Bedingungen erschmolzen wurden:

SiO₂-Komponente: Reinstkieselsäure, gefällt

Alkali-Komponente: Na₂CO₃ p. a.

Dotierungskomponenten der Gläser für die Lösungen 3 bis 8 und 11, 12: Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, CuO (jeweils p. a.)

Nach dem Mischen des SiO₂ mit Na₂CO₃ und des entsprechenden Oxids erfolgte die portionsweise Einlage in einen induktiv beheizten Pt-Tiegel bei 1530 °C. Die Schmelze wurde 1,5 h bei 1530 °C gehalten, anschließend 1 h gerührt und nochmals 1 h bei 1530 °C ohne Rühren gehalten. Durch Ausgießen auf ein Eisenblech wurde die Schmelze auf Raumtemperatur (RT) abgeschreckt.

Für die Lösung 1 wurde ein unter technischen Bedingungen erschmolzenes Glas (Produktionscharge der Wasserglasfabrik Dehnitz) verwendet.

b) Herstellung der Natriumwasserglaslösungen. Nach Zerkleinerung aller Glasproben im Stahlmörser wurde jeweils die Siebfraktion 1–8 mm mit der berechneten Menge Wasser in 80 ml Laborautoklaven (Drehgeschwindigkeit $1 \text{ U} \cdot \text{s}^{-1}$) 6 h bei 160 °C im Wärmeschrank behandelt. Anschließend wurden die Autoklaven innerhalb von 10 min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Herstellung der Chlorid- bzw. Sulfat-dotierten Lösungen 9 und 10 wurden die berechneten Mengen NaCl bzw. Na₂SO₄ (jeweils p. a.) in das Lösewasser des fremdionearmen Glases vor der Autoklavenbehandlung gelöst. Alle NaWG-Lösungen wurden in folgender Zusammensetzung hergestellt:

C_{SiO_2} : 6,2 M

Molverhältnis SiO₂ : Na₂O = 3,33

c) Temperaturbehandlung der NaWG-Lösungen. Die enthaltenen NaWG-Lösungen (Ausgangslösungen ohne Temperaturbehandlung = T₀) wurden für die Untersuchungen nach folgendem Regime weiterbehandelt:

T₈₀: 3 Tage ohne Bewegung bei 80 °C, Abkühlung auf Raumtemperatur innerhalb 10 min.

T₁₅₀: nachbehandelte Lösung T₈₀ erneut 6 h bei 150 °C erwärmt, Abkühlung auf RT (10 min).

Alle Lösungen wurden innerhalb 1 bis 3 Tage nach der Temperaturbehandlung untersucht.

d) Analysen der NaWG-Lösungen

SiO₂: gravimetrisch

Na: Titration mit HCl gegen Methylrot und flammenphotometrisch

Al₂O₃, Fe₂O₃, CuO : AAS

TiO₂: photometrisch mit Chromotropsäure

Cl⁻: potentiometrische Titration

SO₄²⁻: gravimetrisch als BaSO₄

e) Molybdatreaktion siehe [1, 6]

f) Farbstoffadsorptionsmethode. Pinacyanolchlorid (Fa. Schuchardt) wurde 24 h vor Verwendung in $1,0 \cdot 10^{-5}$ M Konzentration in Wasser gelöst. Die Pinacyanolchlorid(PC)-Lösung wurde bis 2 Tage nach der Herstellung verwendet.

Zu 25 ml $1 \cdot 10^{-5}$ M PC-Lösung werden 4 ml H₂O und 1 ml Silicatlösung gegeben.

Die Aufnahme der Absorptionsspektren wurde 4 min nach Ansatz der Meßlösung in 1 cm Küvetten mit dem Zweistrahl-spektralphotometer „Specord“ (Carl-Zeiss-Jena) durchgeführt. Als Vergleich diente Luft, die Meßtemperatur betrug 25,0 °C. Die Registrierung der Absorption (%) erfolgte im Wellenzahlbereich von

$= 23 \cdot 10^3$ bis $13 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ bzw. im Wellenlängenbereich = 435 bis 780 nm.

g) NMR-Spektroskopie. Die ^1H - und ^{23}Na -NMR-Spektren wurden am Spektrometer GEMINI 300 der Firma Varian bei einer Resonanzfrequenz von 300 MHz bzw. 79,35 MHz gegen TMS bzw. 1 M NaCl-Lösung als externem Standard aufgenommen. Die T₁-Messungen erfolgten mittels der „Inversion-Recovery“-Methode, wobei sich die jeweilige NaWG-Lösung in einer Glaskapillare befand. Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden am Spektrometer MSL 400 der Firma Bruker bei einer Resonanzfrequenz 79,48 MHz (TMS als externer Standard) aufgenommen.

Die Autoren danken Herrn Dipl.-Chem. H. Koller, Universität Stuttgart, für die Anregung und die Aufnahme von ^{23}Na -NMR-Spektren, Herrn Dr. R. Lück für zahlreiche EPR-Messungen und Diskussionen, sowie Frau U. Böttcher für die experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- [1] D. Hoebbel, R. Ebert, W. Wieker, E. Assmann, H. Mende, Z. anorg. allg. Chem. **558** (1988) 171
- [2] R. C. Merrill, R. W. Spencer, R. Getty, J. Am. Chem. Soc. **70** (1948) 2460
- [3] R. C. Merrill, R. W. Spencer, J. Am. Chem. Soc. **72** (1950) 2894
- [4] R. C. Walker, N. Whitehead, J. Appl. Chem. **16** (1966) 230
- [5] L. Seffner, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden 1984
- [6] E. Thilo, W. Wieker, H. Stade, Z. anorg. allg. Chem. **340** (1965) 261
- [7] A. Mason, Multinuclear NMR; Plenum Press, New York 1987
- [8] R. B. Lauffer, Chem. Rev. **87** (1987) 901
- [9] H. Stade, K. Ulbricht, H. Mehner, Z. anorg. allg. Chem. **514** (1984) 149

Korrespondenzanschrift:

Dr. D. Hoebbel

Institut für Neue Materialien, Universität des Saarlandes
W-6600 Saarbrücken, Bundesrepublik Deutschland