

## Über die Anwendung der Farbstoffadsorptionsmethode zur Charakterisierung von Natriumsilicat-(Wasserglas-)lösungen

D. HOEBBEL\*, R. EBERT, W. WIEKER, E. ASSMANN und H. MENDE

Berlin-Adlershof, Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR

Bad Köstritz, VEB Chemiewerk Bad Köstritz

Wurzen-Dehnitz, VEB Wasserglasfabrik Dehnitz

**Inhaltsübersicht.** Untersuchungen zur Wirkung von Natriumsilicatlösungen auf das Farbstoffspektrum des Pinacyanolchlorids (PC) ergaben, daß das Spektrum von dem mittleren Kondensationsgrad der Silicatanionen, dem Fremdionengehalt und der thermischen Vergangenheit der Silicatlösungen beeinflusst wird. Natriumsilicat-(Wasserglas-)lösungen mit vergleichbaren molaren Na/Si-Verhältnissen (0,59–0,61),  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen (5,9–6,3 M) sowie vergleichbaren mittleren Kondensationsgraden ergeben in Abhängigkeit vom Fremdionengehalt, der Temperatur und der Zeit der hydrothermalen Behandlung unterschiedliche PC Farbstoffspektren, die auf einen nicht identischen Bau bzw. Eigenschaften der Lösungen hinweisen. In fremdionenarmen Silicatlösungen läßt sich bereits nach kurzer hydrothermalen Behandlung (0,75 h; 160°C) ein Gleichgewichtszustand nachweisen. Fremdionenreiche Lösungen erreichen einen Gleichgewichtszustand, der sich von dem vorher genannten unterscheidet, erst nach mehreren Stunden. Die PC-Farbstoffadsorptionsmethode ermöglicht eine Unterscheidung von Natriumwasserglaslösungen, die bisher als identisch angesehen wurden.

### On the Application of the Dye Adsorption Method to the Identification of Sodium Silicate (Water Glass) Solutions

**Abstract.** Investigations of the influence of sodium silicate solutions on the dye spectrum of pinacyanol chloride showed a depending of the spectrum on the average condensation degree of the silicate anions, the concentration of impurities and the thermal treatment of silicate solutions. Water glass solutions characterized by similar molar Na:Si ratio (0.59–0.61),  $\text{SiO}_2$  concentration (5.9–6.3 M), and average condensation degree show in dependence on impurities, temperature, and time of thermal treatment of the solutions different dye spectra, which hint at different structures and properties, respectively, of the water glass solutions. Solutions with a low content of impurities attain an equilibrium state even after a short thermal treatment (0.75 h; 160°C). Those of a larger content of impurities need for an equilibrium, different from the former one, a thermal treatment of several hours. The pinacyanol chloride adsorption method renders a distinction of sodium water glass solution considered for as long as identical.

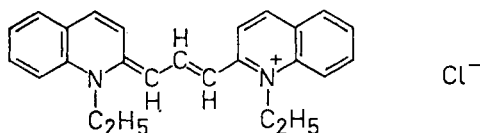
Die zur Herstellung einer Vielzahl von Produkten (Kieselgele, Molekularsiebe u. a.) eingesetzten technischen Wasserglaslösungen werden im allgemeinen durch das Alkali/ $\text{SiO}_2$ -Verhältnis, die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration, die Dichte und Viskosität sowie die Summe der Fremdoxide charakterisiert [1a]. Diese Daten sind für die

Charakterisierung von Wasserglaslösungen unbedingt erforderlich, reichen jedoch in vielen Fällen nicht aus, um Wasserglaslösungen in ihren Eigenschaften und ihrem Reaktionsverhalten ausreichend zu beschreiben [1b]. Zur umfassenderen Charakterisierung von Silicat- bzw. Wasserglaslösungen, insbesondere hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus, wurden in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen mit Hilfe der  $^{29}\text{Si-NMR}$ - [2 — 4], der Ramanspektroskopie [5, 6], der Molybdatmethode [7, 8] sowie dem Trimethylsilylierungsverfahren [9, 10] durchgeführt. Diese Arbeiten brachten vor allem für Silicatlösungen mit niedermolekularer Anionenverteilung neue Erkenntnisse über den strukturellen Aufbau derartiger Lösungen. Hochmolekulare Silicatlösungen, wie Alkaliwasserglaslösungen, sind auf Grund ihrer breiten Anionenverteilung und der relativ hohen mittleren Molmassen mit den erwähnten Methoden nur unzureichend zu charakterisieren. Dies zeigt sich besonders bei Wasserglaslösungen, die vergleichbare Alkali/ $\text{SiO}_2$ -Verhältnisse und  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen aufweisen, aber unterschiedlich hergestellt wurden. Derartige Wasserglaslösungen sind, obwohl sie verschiedene Reaktionen z. B. bei der Molekularsiebsynthese eingehen, mit den erwähnten Methoden nicht mehr eindeutig zu unterscheiden.

Seit längerer Zeit ist eine Farbstoffadsorptionsmethode mit Pinacyanolchlorid (PC) bekannt [11], die zur Unterscheidung von Alkalisilicatlösungen eingesetzt wurde. Über die Aussagefähigkeit dieser Farbstoffmethode hinsichtlich des Aufbaus und der Eigenschaften von Silicatlösungen und über ihre Anwendung auf Natriumwasserglaslösungen wird bisher nur wenig berichtet. Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Faktoren, die die Ergebnisse der Farbstoffmethode beeinflussen, zu ermitteln und zu prüfen, ob vergleichbar zusammengesetzte Natriumsilicat- bzw. Natriumwasserglaslösungen<sup>1)</sup> mit dieser Methode zu unterscheiden und damit besser zu charakterisieren sind.

### 1. Pinacyanolchlorid-Methode

Erste Untersuchungen zur Anwendung der Farbstoffmethode auf Silicatlösungen wurden von MERRILL und SPENCER [11—13] sowie WALKER und WHITEHEAD [14] durchgeführt. Sie beobachteten bei der Zugabe von Silicatlösungen zu wäßrigen Lösungen organischer Farbstoffe eine signifikante Änderung des Absorptionsspektrums des reinen Farbstoffs. Beispielsweise zeigt das Absorptionsspektrum einer  $10^{-5}$  m wäßrigen Lösung von Pinacyanolchlorid, einem Farbstoff folgender Konstitution,



<sup>1)</sup> Um die Herstellungsart der Natriumsilicatlösungen zu verdeutlichen, wird im folgenden zwischen Wasserglaslösungen, hergestellt durch Auflösen von Natriumsilicatglas in Wasser unter hydrothermalen Bedingungen und Silicatlösungen, die durch Auflösen von  $\text{SiO}_2$ -Produkten in Natronlauge bei Raumtemperatur hergestellt wurden, unterschieden.

zwei Banden bei etwa 600 nm und 550 nm, die auch als  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Bande [11] bezeichnet werden (Abb. 1).

Die  $\alpha$ -Bande wird monomeren und die  $\beta$ -Bande dimeren Farbstoffmolekeln zugeordnet. Beide Formen liegen in verdünnten Lösungen in einem konzentrationsabhängigen Gleichgewicht vor [15]. Wird zu einer Pinacyanolchlorid-(PC-)lösung eine Silicatlösung [11] gegeben, so verringern sich im allgemeinen die Intensitäten der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Absorptionsbanden zugunsten der Bildung einer neuen Bande ( $\gamma$ ) bei etwa 500 nm (Abb. 1). Die Intensitätsabnahme der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bande

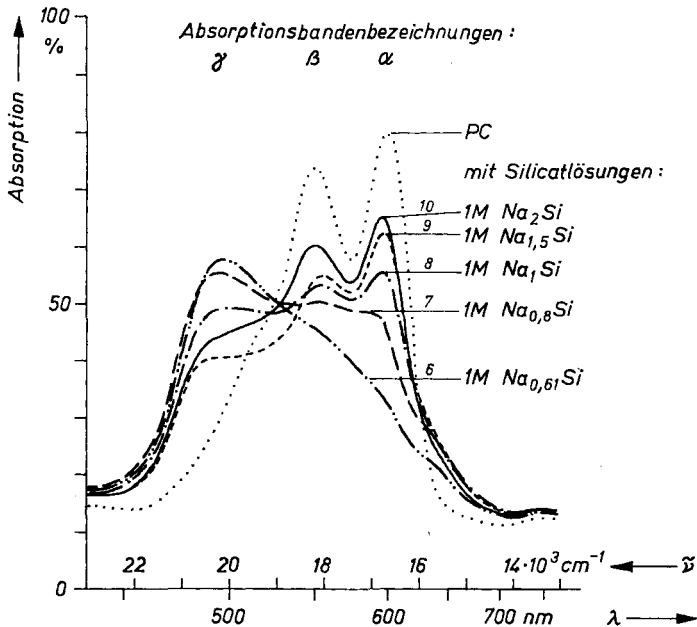


Abb. 1 Absorptionsspektren einer  $0,83 \cdot 10^{-5}$  M wässrigen Pinacyanolchloridlösung (PC) und von PC-Silicatlösungen unterschiedlicher molarer Na/Si-Verhältnisse

wird auf elektrostatische Wechselwirkungen der positiv geladenen monomeren und dimeren Farbstoffkationen mit den negativ geladenen Silicatanionen bzw.  $\text{SiO}_2$ -Kolloidteilchen zurückgeführt, die zur Bildung von Farbstoffassoziaten Anlaß geben. Diese Assoziat ermöglichen die Ausbildung eines konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems, wodurch eine neue charakteristische Bande ( $\gamma$ ) bei kleinerer Wellenlänge hervorgerufen wird [14, 15].

WALKER u. Mitarb. [14] führen die unterschiedliche Intensität der  $\gamma$ -Bande nach Zugabe verschieden hergestellter Kaliumsilicatlösungen zur PC-Lösung auf unterschiedliche Anteile von polymeren Silicatanionen in den Lösungen zurück.

Zur näheren Untersuchung der Aussagefähigkeit der Pinacyanolchlorid-Farbstoffmethode hinsichtlich des Aufbaus und der Eigenschaften von Wasser-

glas- bzw. Silicatlösungen wurde der Einfluß der folgenden drei Faktoren auf die Farbstoffspektren ermittelt:

- a) Mittlerer Kondensationsgrad der Silicatanionen
- b) Fremdionengehalt der Silicatlösungen
- c) Thermische Vergangenheit der Silicatlösungen.

Zur Charakterisierung der Änderungen im Farbstoffspektrum nach der Zugabe der Silicatlösungen wurden in der vorliegenden Arbeit die Intensitätsänderungen der  $\gamma$ -Bande herangezogen bzw. die Höhen der  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Absorptionsbanden ermittelt und deren Quotient ( $\gamma/\alpha$ ) als Kennzahl verwendet.

### 1.1. Einfluß des mittleren Kondensationsgrades der Silicatanionen auf das PC-Spektrum

Aus der Literatur ist bekannt [16], daß der Kondensationsgrad der Anionen in Alkalisilicatlösungen im wesentlichen von dem Alkalioxid/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis und der SiO<sub>2</sub>-Konzentration bestimmt wird. Zur Untersuchung des Einflusses des mittleren Kondensationsgrades (KG) der Silicatlösungen auf die Pinacyanochlorid-Farbstoffspektren wurde aus ein und derselben Natriumsilicat-Stamm-lösung (technische NaWG-Lösung) eine Serie von Lösungen unterschiedlicher molarer Na/Si-Verhältnisse (Na<sub>2</sub>Si bis Na<sub>0,61</sub>Si<sup>2)</sup>) und SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen (1 M und 4 M) durch Zugabe berechneter Mengen an Natronlauge und Wasser hergestellt. Die Charakterisierung des mittleren KG der Lösungen erfolgte mittels Molybdatmethode und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie. Die mit der Molybdatmethode zu bestimmende Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  der Kieselsäure-Molybdänsäurereaktion ist ein Maß für den mittleren KG der Silicatlösungen. Ein großer  $k$ -Wert weist auf einen niedrigen mittleren KG der Silicatanionen hin und umgekehrt [7].

In Abb. 2 sind die Molybdatreaktionskurven und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  einiger der untersuchten Natriumsilicatlösungen ( $C_{\text{SiO}_2} = 1 \text{ M}$ , Molverhältnis Na/Si = 0,61–2,0) wiedergegeben.

Erwartungsgemäß weist die Lösung mit dem größten Na/Si-Verhältnis auch den größten  $k$ -Wert und damit den kleinsten mittleren KG der 5 Lösungen auf. Abb. 1 zeigt die Farbstoffspektren der fünf PC-Silicatlösungen. Deutlich ist mit steigendem mittleren KG der Silicatlösungen ( $\text{KG: Na}_2\text{Si} < \text{Na}_{1,5}\text{Si} < \text{Na}_1\text{Si} < \text{Na}_{0,8}\text{Si} < \text{Na}_{0,61}\text{Si}$ ) eine Intensitätszunahme der  $\gamma$ -Bande zu beobachten.

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der  $\gamma/\alpha$ -Werte der Farbstoffspektren aller Silicatlösungen der Serie von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  und damit von deren mittleren KG. Aus dem Kurvenverlauf ist in Übereinstimmung mit

<sup>2)</sup> Die Zusammensetzung von Silicatlösungen wird im folgenden mit der Abkürzung  $x\text{Na}_y\text{Si}$  bezeichnet.

$x$  SiO<sub>2</sub>-Konzentration [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ],  $y$  molares Na/Si-Verhältnis

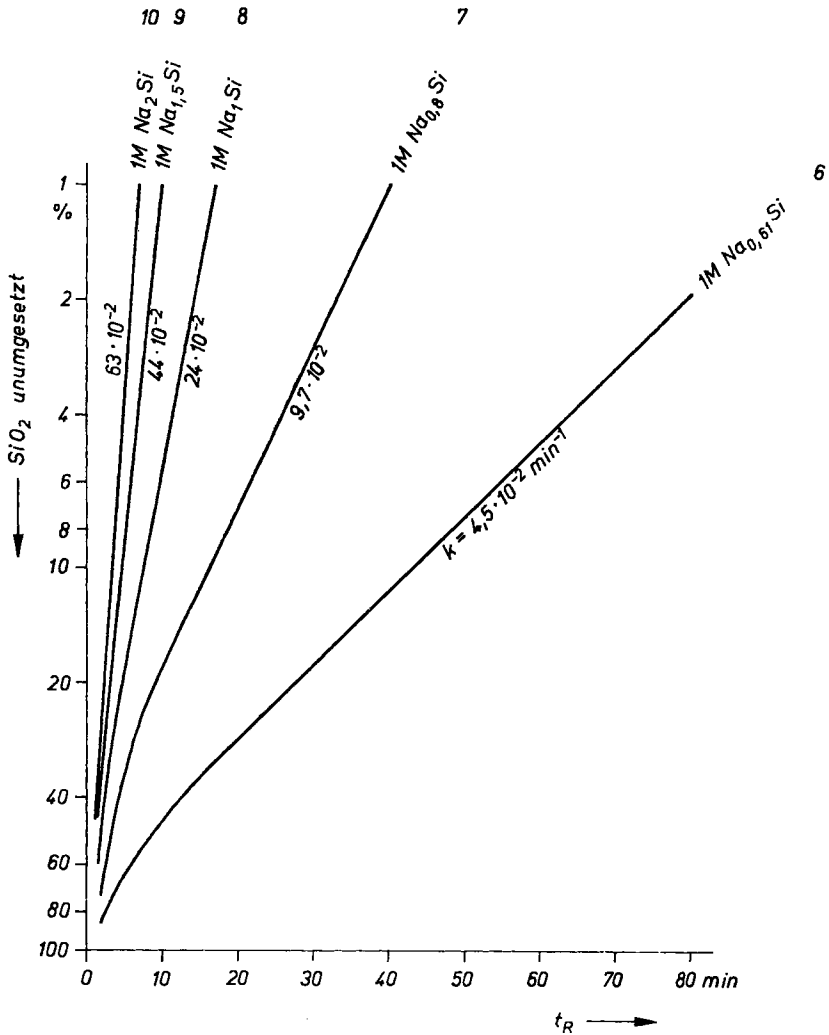


Abb. 2 Molybdatreaktionskurven 1 M Natriumsilicatlösungen mit molaren Na/Si-Verhältnisse von 0,61 bis 2

den Ergebnissen von WALKER und WHITEHEAD [14] zu entnehmen, daß mit steigendem mittleren Kondensationsgrad der Lösungen (abnehmender  $k$ -Wert) eine Zunahme des  $\gamma/\alpha$ -Werts bzw. der Intensität der  $\gamma$ -Bande erfolgt.

Zur Stützung der Ergebnisse der Molybdatmethode wurde mit der  $^{29}\text{Si}$ -NMR von einigen Lösungen der Serie deren Gehalt an verzweigten ( $\text{Q}^3$ ) und vernetzten ( $\text{Q}^4$ ) Silicatbaugruppen bestimmt, die vorrangig als Baueinheiten polymerer Silicatanionen anzusehen sind. Eine zunehmende Intensität der Signale der  $\text{Q}^3$ - und  $\text{Q}^4$ -Baugruppen in den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren weist dementsprechend auf einen steigenden mittleren KG der Anionen in den Silicatlösungen hin.

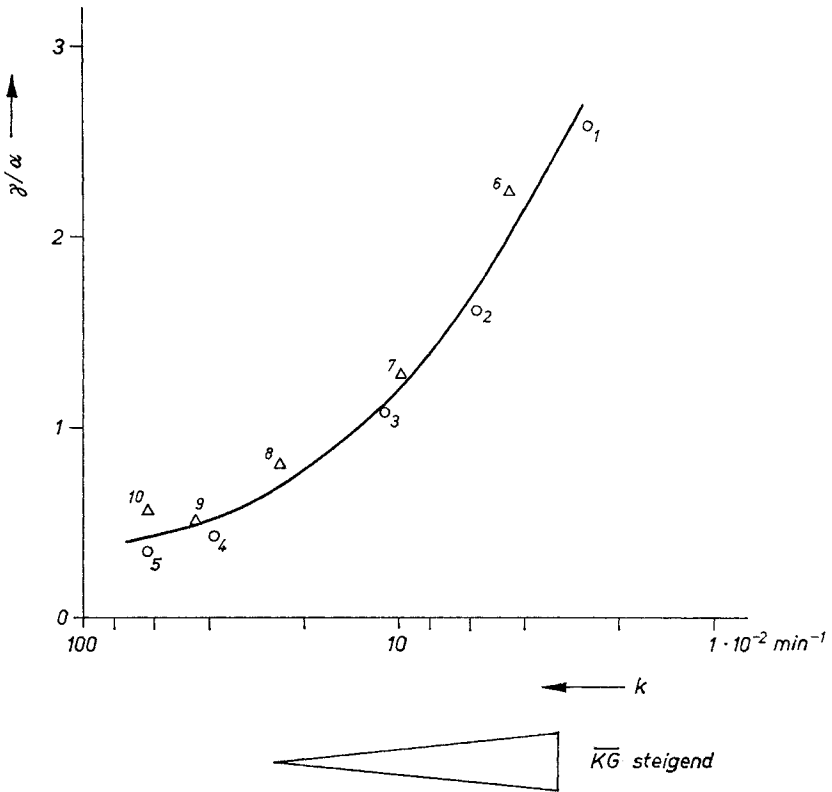


Abb. 3 Abhängigkeit der  $\gamma/\alpha$ -Werte von der Molybdatreaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  Lösungen:

1 4 M $\text{Na}_{0,61}\text{Si}$	4 4 M $\text{Na}_{1,5}\text{Si}$	7 1 M $\text{Na}_{0,8}\text{Si}$
2 4 M $\text{Na}_{0,8}\text{Si}$	5 4 M $\text{Na}_2\text{Si}$	8 1 M $\text{Na}_1\text{Si}$
3 4 M $\text{Na}_2\text{Si}$	6 1 M $\text{Na}_{0,61}\text{Si}$	9 1 M $\text{Na}_{1,5}\text{Si}$
		10 1 M $\text{Na}_2\text{Si}$

Die Korrelation der  $\gamma/\alpha$ -Werte der Farbstoffspektren mit der aus den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen erhaltenen Summe der  $\text{Q}^3$ - und  $\text{Q}^4$ -Baueinheiten in den Silicatlösungen ergibt gleichfalls eine Zunahme der  $\gamma/\alpha$ -Werte mit steigendem Gehalt hochmolekularer Silicatanionen in den Lösungen (Abb. 4). Beide Untersuchungsverfahren zeigen demnach übereinstimmend, daß die Bildung und Intensität der  $\gamma$ -Bande in den PC-Silicatspektren von dem mittleren Kondensationsgrad bzw. dem Anteil hochkondensierter Silicatanionen beeinflußt wird. Die Beeinflussung der PC-Spektren durch die unterschiedlichen Alkaligehalte der Lösungen ist zu vernachlässigen.

## 1.2. Einfluß der Fremdionenkonzentration

Farbstoffuntersuchungen wurden an vier Natriumwasserglas- bzw. Natriumsilicatlösungen (Tab. 1 Lösungen I–IV) durchgeführt, die verschieden hergestellt waren, aber vergleichbare molare  $\text{Na}/\text{Si}$ -Verhältnisse und  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen

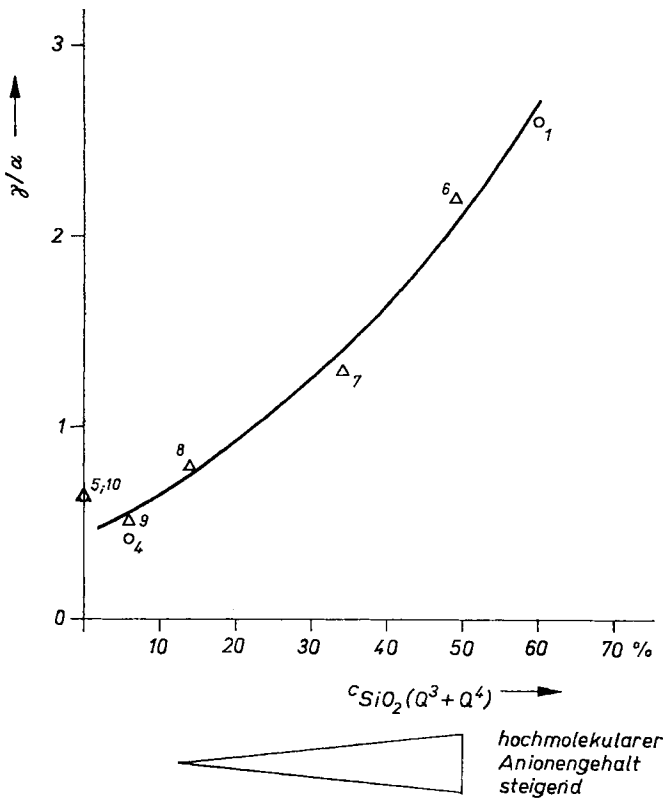


Abb. 4 Abhängigkeit der  $\gamma/\alpha$ -Werte vom Gehalt an polymeren Silicatanionen (Summe  $Q^3$ - und  $Q^4$ -Signalintensitäten aus  $^{29}Si$ -NMR-Spektren); Lösungen siehe Abb. 3

trationen aufwiesen. Diese Lösungen zeigten auch etwa gleiche Gehalte an hochmolekularen molybdatinaktiven Silicatanionen (23–28%) und praktisch nicht zu unterscheidende  $^{29}Si$ -NMR-Spektren. Trotzdem ergaben sich deutlich unterschiedliche Farbstoffspektren (Abb. 5). Aus den Farbstoffspektren ist zu entnehmen, daß die Intensität des  $\gamma$ -Peaks bzw. das  $\gamma/\alpha$ -Verhältnis in der Reihenfolge der Lösungen I > II > III, IV abfällt. Diese Unterschiede weisen darauf hin, daß neben dem mittleren Kondensationsgrad der Silicatanionen, der in den 4 Lösungen nahezu identisch ist ( $k = 1,9 \pm 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) weitere Einflußgrößen auf die Farbstoffspektren wirken. Es wurde zunächst vermutet, daß die verschiedenen Farbstoffspektren durch Unterschiede in den Fremdionengehalten der Lösungen verursacht werden. Aus den Analysenwerten der sechs am häufigsten vorkommenden Fremdionen ( $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ) ist zu entnehmen, daß die technische NaWG-Lösung I den größten Fremdionengehalt der vier Lösungen aufweist (Tab. 1). Lösung II enthält deutlich geringere  $TiO_2$ -,  $Fe_2O_3$ - und  $K_2O$ -Konzentrationen. Als relativ fremdionenarm sind die Lösungen III und IV anzusehen, die aus reinen  $SiO_2$ -Produkten hergestellt wurden (s. Tab. 1). Wird der Fremdionengehalt der vier Silicatlösungen mit den Ergebnissen

Tabelle 1 Herstellungsbedingungen und Analysenwerte der untersuchten Natriumwasserglas- und Natriumsilicatlösungen

Bezeichnung	Zusammensetzung (siehe Fußnote <sup>2)</sup> ) $R = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	Herkunft der $\text{SiO}_2$ - Komponenten	Na-	Herstellung Schmelze
I	5,92 M $\text{Na}_{0,61}\text{Si}$ $R = 3,28$	Glassand (Hohenbocka) Sorte 5/6	Soda, technisch (Bernburg)	technisch etwa 18 h 1400°C (Dehnitz)
II	6,30 M $\text{Na}_{0,60}\text{Si}$ $R = 3,33$	Glassand p. a. (Schott, Jena) Sorte 1	Soda p. a. (Apolda)	Laborschmelze 4,5 h, 1400°C
II D	6,22 M $\text{Na}_{0,59}\text{Si}$ $R = 3,39$	Glassand p. a. (Schott, Jena) Sorte 1	Soda p. a. (Apolda)	Laborschmelze mit Fremdoxid- dotierungen 4,5 h, 1400°C
III	6,22 M $\text{Na}_{0,59}\text{Si}$ $R = 3,39$	Quarz (Brasilien)	Soda p. a. (Import)	Laborschmelze 4,5 h, 1400°C
IV	6,22 M $\text{Na}_{0,61}\text{Si}$ $R = 3,28$	Aerosil 200 (Degussa, BRD)	NaOH (Reachim, CSSR)	—
IV D	6,22 M $\text{Na}_{0,61}\text{Si}$ $R = 3,28$	Aerosil 200 (Degussa, BRD)	NaOH (Reachim, CSSR)	—
V	6,19 M $\text{Na}_{0,60}\text{Si}$ $R = 3,33$	Glassand, (Hohenbocka) Sorte 5/6	Soda, technisch (Bernburg)	technisch etwa 18 h 1400°C (Dehnitz)

des Farbstoffverfahrens verglichen, so zeigt sich, daß mit zunehmendem Fremdionengehalt der Lösungen ( $\text{IV} \approx \text{III} < \text{II} < \text{I}$ ) die Intensität der  $\gamma$ -Banden der Farbstoffspektren ansteigt. Vor allem aus dem Vergleich der Lösungen II und III, deren Ausgangsgläser unter gleichen thermischen Bedingungen hergestellt und gelöst wurden, ergeben sich erste Hinweise dafür, daß außer dem Kondensationsgrad der Silicatanionen auch der Fremdionengehalt der Lösungen die Farbstoffspektren beeinflusst.

Zur Stützung dieses Befundes wurde die fremdionenarme Natriumsilicatlösung IV bei Raumtemperatur mit Fremdsalzen (außer Ti) in solchen Mengen dotiert, bis die Fremdionenkonzentration dieser Lösung mit der der technischen NaWG-Lösung I vergleichbar war. Das Farbstoffspektrum der dotierten Lösung (IV D) weist erwartungsgemäß eine intensivere  $\gamma$ -Bande auf als das Spektrum



Löserei	Fremdionengehalte [ppm]						Molybdatreaktion	
	Al <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	k · 10 <sup>3</sup> [min <sup>-1</sup> ]	% molybdat- inaktives SiO <sub>2</sub>
produktions- autoklav-gelöst etwa 1,5 h, 150°C (Dehntitz)	388	64	88	30	20	424	2,0	23
laborautoklav- gelöst 6 h, 160°C	333	29	36	14	16	33	1,9	28
laborautoklav- gelöst 6 h, 160°C	408	94	74	21	19	147	2,0	24
laborautoklav- gelöst 6 h, 160°C	25	2	8	21	4	70	1,9	25
schütteln 4 d bei Raumtemp. zentrifug.	24	2	3	8	3	87	1,8	25
Lösung IV fremdionendotiert bei Raumtemperatur (s. exp. Teil)	354	2	76	15	18	401	1,8	25
laborautoklav- gelöst 6 h, 160°C	119	12	64	6	9	89	1,8	27

der nichtdotierten, fremdionenarmen Lösung IV (Abb. 6). Überraschenderweise wurde aber nicht das Spektrum der Wasserglaslösung I (Abb. 5) erhalten, obwohl etwa gleiche Fremdionengehalte und vergleichbare mittlere Kondensationsgrade der Silicatanionen in den Lösungen vorlagen. Die Ursachen für das unterschiedliche Verhalten der beiden Lösungen waren möglicherweise in ihrer unterschiedlichen thermischen Vergangenheit zu suchen.

### 1.3. Einfluß der thermischen Vergangenheit der Silicatlösungen

Im Unterschied zur Silicatlösung IV, die bei Raumtemperatur durch Auflösen von Aerosil in Natronlauge hergestellt wurde, ist zur Herstellung der technischen Wasserglaslösung I eine zweifache Temperaturbehandlung erforderlich:

- a) Erschmelzen des Natriumsilicatglases aus Sand und Soda bei etwa 1400°C.
- b) hydrothermales Lösen des Natriumsilicatglases in Wasser bei etwa 160°C.

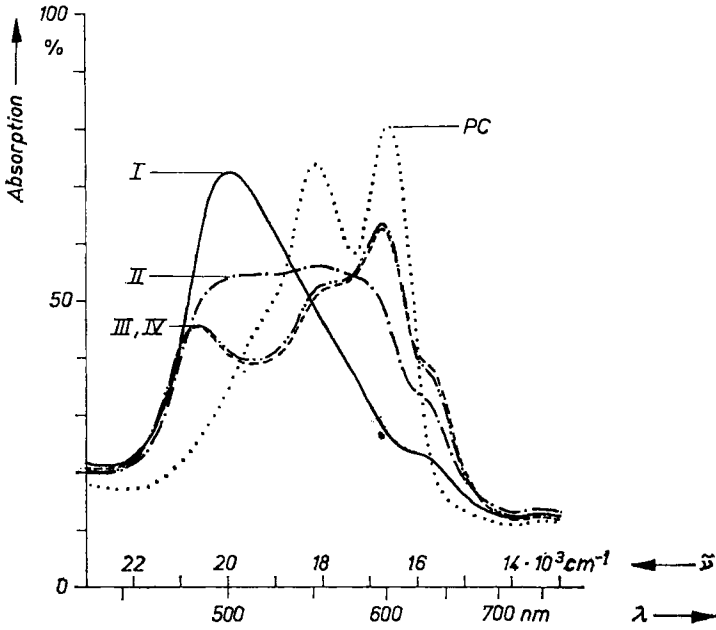


Abb. 5 PC-Silicat-Absorptionsspektren von verschieden hergestellten Na-Wasserglas- bzw. Silicat-lösungen (siehe Tab. 1, Lösungen I–IV)

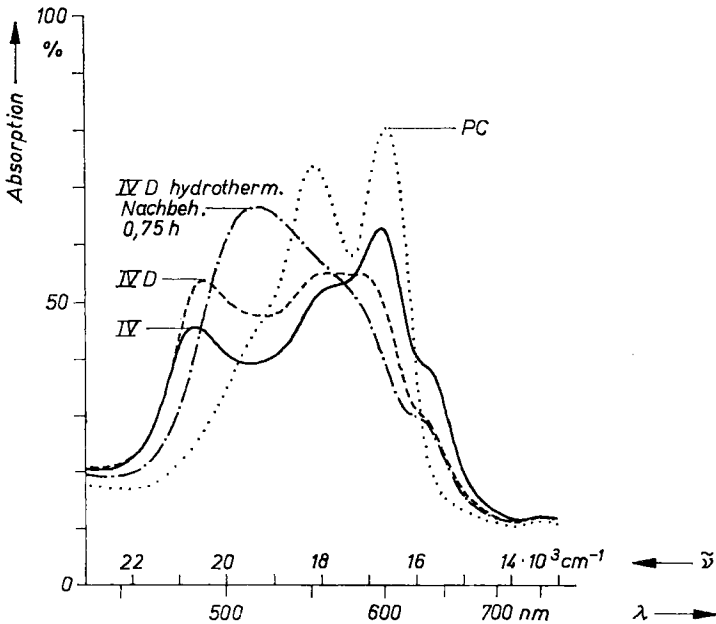


Abb. 6 PC-Silicat-Absorptionsspektren der undotierten Lösung IV und der fremdionendotierten Lösung IV D mit und ohne Autoklavbehandlung (s. Tab. 1)

Zur Untersuchung des Einflusses der hydrothermalen Behandlung, auf die Schmelzvergangenheit der Gläser wird im folgenden nicht eingegangen, wurde die fremdionendotierte Lösung IV D im Autoklaven 0,75 h bei 160°C geschüttelt, um näherungsweise die Unterschiede zur hydrothermal hergestellten Lösung I auszugleichen. Aus dem Farbstoffspektrum der 0,75 h thermisch nachbehandelten Probe IV D (Abb. 6) ist eine deutliche Zunahme der  $\gamma$ -Bandenintensität im Vergleich zur thermisch nicht behandelten Lösung zu entnehmen. Das Spektrum der hydrothermal behandelten Lösung IV D ähnelt bereits dem der technischen NaWG-Lösung I. Die nachträgliche Wärmebehandlung der fremdionendotierten Natriumsilicatlösung bewirkt demnach eine nachweisbare Eigenschaftsänderung der Lösung, die bei einer entsprechenden thermischen Behandlung der undotierten Lösung IV nicht zu beobachten ist. Daraus ergibt sich, daß die Fremdionen und die Temperaturbehandlung für die Eigenschaftsänderung der Silicatlösung verantwortlich sind.

#### 1.4. Einfluß der hydrothermalen Behandlungszeit der Silicatlösungen

Zur Untersuchung des Einflusses der Dauer der hydrothermalen Behandlung der Silicatlösungen bei 160°C auf deren Farbstoffspektren wurde die fremdionendotierte Lösung IV D außer der bereits beschriebenen 0,75stündigen Wärmebehandlung 0,42 h; 2 h; 6 h und 30 h im Autoklaven bei 160°C geschüttelt. Die Farbstoffspektren dieser Lösungen (Abb. 7) zeigen mit zunehmender Zeit der Temperaturbehandlung zunächst ein starkes Anwachsen einer breiten Bande bei

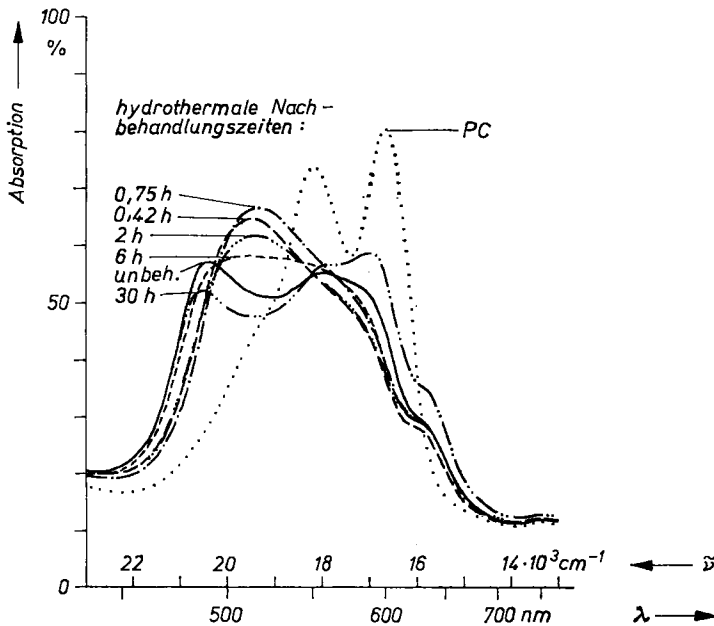


Abb. 7 PC-Silicat-Absorptionsspektren der Na-Silicatlösung IV D in Abhängigkeit von der hydrothermalen Behandlungszeit bei 160°C

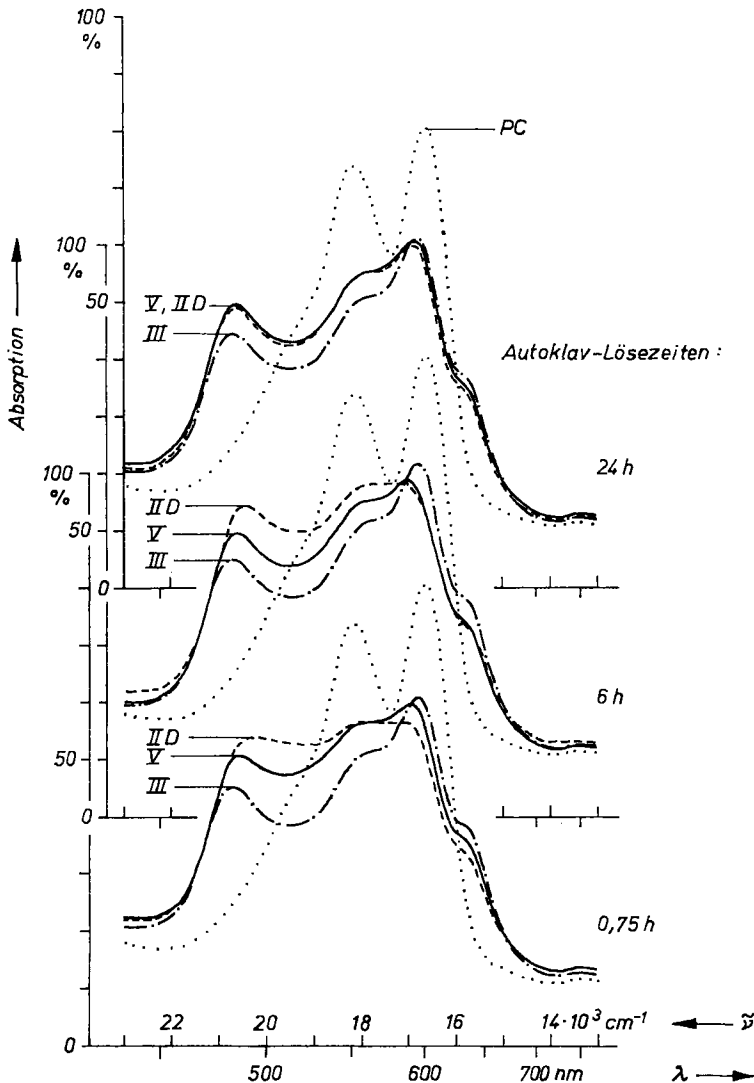


Abb. 8 PC-Silicat-Absorptionsspektren von NaWG-Lösungen, die aus verschiedenen Gläsern und unterschiedlichen Autoklavlösezeiten bei 160°C hergestellt wurden.

etwa 515 nm, die dann nach 6 h in ihrer Intensität wieder abnimmt. Nach 30 h wird ein Spektrum mit einer vergleichsweise schwachen  $\gamma$ -Bande bei etwa 490 nm und andeudeter  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bande erhalten. Ungeklärt ist, ob sich die Bande bei 515 nm aus einer Überlagerung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Bande ergibt oder eine weitere, bisher unbekannte Bande an dem Bandenmaximum beteiligt ist. Die Untersuchungen zeigen den signifikanten Einfluß der Temperaturbehandlungszeit auf die Eigenschaften einer fremdionendotierten Silicatlösung.

Zur weiteren Charakterisierung des Zeiteinflusses wurden drei unterschiedlich hergestellte Festwassergläser mit verschiedenen Fremdionengehalten (Tab. 1,

Gläser der Lösungen II D, III und V) unter gleichen Bedingungen (Kornfraktion, Temperaturregime) 0,75 h; 6 h und 24 h im Schüttelautoklaven bei 160°C gelöst. Aus den entsprechenden Farbstoffspektren der 3 Lösungen (Abb. 8) ist zu entnehmen, daß nach 0,75stündiger Lösezeit deutliche Unterschiede in der Bandenintensität der Lösungen vorliegen. Mit zunehmender Behandlungszeit gleichen sich die Spektren der Lösungen II D und V mehr und mehr an, während die Lösung III unabhängig von der hydrothermalen Behandlungszeit das ursprünglich bereits nach 0,75 h erhaltene Spektrum beibehält. Daraus ergibt sich, daß von dem fremdionenarmen Glas III bereits nach kurzer (0,75 h) Autoklavbehandlung bei 160°C eine Lösung erhalten wird, die in einem thermisch stabilen Gleichgewichtszustand vorliegt. Das fremdionenhaltige Glas der Lösung V benötigt unter den angegebenen Bedingungen etwa 2–6 h Autoklavbehandlung und das Glas der Lösung II D etwa 24 h, um Lösungen zu bilden, die sich in einem Gleichgewichtszustand befinden. Der Gleichgewichtszustand der fremdionenhaltigen Lösungen II D und V, der sich nach etwa 24 h eingestellt hat, unterscheidet sich in den Farbstoffspektren von dem der fremdionenarmen Lösung III (Abb. 8).

Der Vergleich des Farbstoffspektrums eines unter industriellen Bedingungen hydrothermal gelösten Festglases (Abb. 5, I) mit dem Spektrum eines im Laborautoklav gelösten industriellen Festglases (Abb. 8, V) zeigt, daß die technische Lösung I eine ausgeprägtere  $\gamma$ -Bande aufweist, als die im Laborautoklaven hergestellten Wasserglaslösungen.

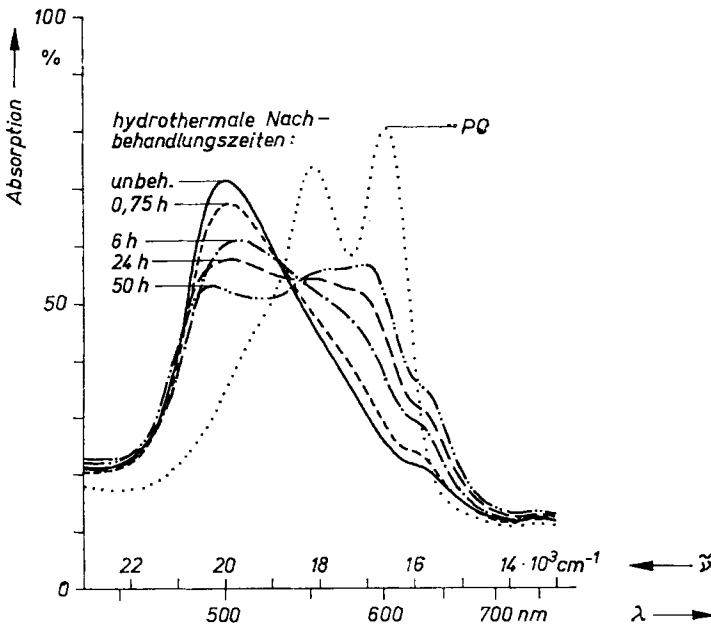


Abb. 9 PC-Silicat-Absorptionsspektren der NaWG-Lösung I in Abhängigkeit von der hydrothermalen Nachbehandlungszeit bei 160°C.

Auf Grund der vorangegangenen Untersuchungsergebnisse lag die Vermutung nahe, daß sich die industriell hergestellte NaWG-Lösung I nicht im Gleichgewichtszustand befindet. Zur Prüfung dieser Annahme wurde die Lösung I unterschiedliche Zeiten (0,75; 6; 24; 50 h) im Autoklaven bei 160°C nachbehandelt. Aus der Intensitätsabnahme der  $\gamma$ -Bande der entsprechenden Farbstoffspektren (Abb. 9) mit zunehmender Dauer der Temperaturbehandlung, sowie aus der Annäherung der Spektren an das einer Lösung im Gleichgewichtszustand (Abb. 8, Lösung V nach 24 h) ist zu entnehmen, daß sich die technische NaWG-Lösung I tatsächlich nicht im Gleichgewichtszustand befand. Bemerkenswert ist, daß die fremdionenhaltigen Festgläser der Lösungen II D und V (Tab. 1) unter den in dieser Arbeit verwendeten hydrothermalen Bedingungen auch nach sehr kurzen Lösezeiten (0,75 h) zu keinen NaWG-Lösungen führen, die in ihren Farbstoffspektren dem der industriell hergestellten Lösung I entsprechen. Die Ursache dafür ist sehr wahrscheinlich in den unterschiedlichen Lösebedingungen zu suchen. Im technischen Löseprozeß steht z. B. die abzufüllende NaWG-Lösung stets im Kontakt mit noch wenig oder bereits stärker angelöstem Festglas, sowie unlöslichen Rückständen, während im Laborautoklav das gesamte eingesetzte Festglas aufgelöst wird und damit ein schnelleres Erreichen eines Gleichgewichtszustandes zu erwarten ist.

In den beschriebenen Versuchen wurden die hydrothermalen Behandlungen stets bei 160°C durchgeführt. Zur Untersuchung des Einflusses höherer und niedrigerer Lösetemperaturen des Festglases auf die Farbstoffspektren der NaWG-

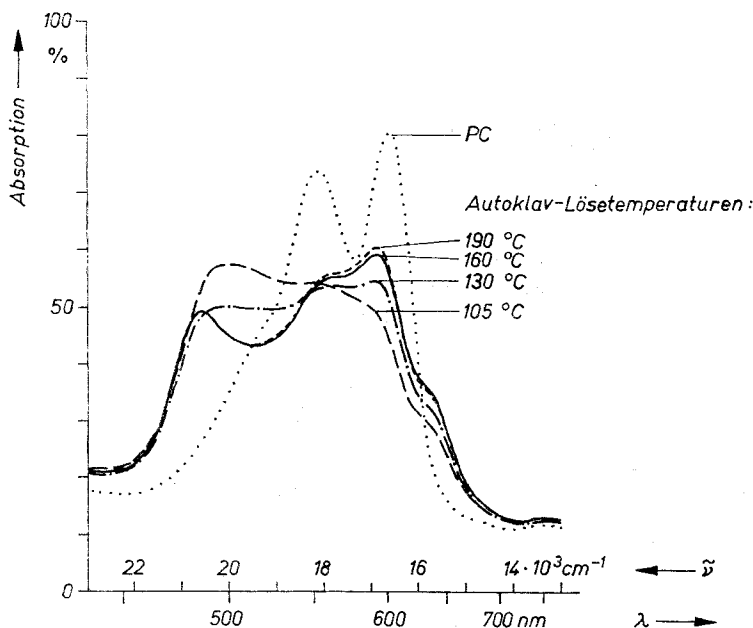


Abb. 10 PC-Silicat-Absorptionsspektren der NaWG-Lösung V in Abhängigkeit von der Lösetemperatur (Lösezeit 2 h)

Lösungen wurde ein technisches Festglas (Tab. 1, Glas V, Körnung 0,4—1 mm) jeweils 2 h bei 105°C, 130°C, 160°C bzw. 190°C gelöst. Aus Abb. 10 ist zu entnehmen, daß die Spektren der 160°C und 190°C gelösten Proben identisch sind und dem Gleichgewichtszustand nahekommen. Die bei tieferen Temperaturen gelösten Proben zeigen im Spektrum im Vergleich zu den vorherigen Lösungen eine intensitätsschwächere  $\alpha$ -Bande bzw. eine intensitätsstärkere  $\gamma$ -Bande. Dies weist auf einen Nichtgleichgewichtszustand der bei 105°C und 130°C erhaltenen Lösungen hin.

## 2. Diskussion

Die Untersuchungen zeigen, daß die Pinacyanolechlorid-Spektren sehr empfindlich auf Änderungen im Zustand der Wasserglas- bzw. Silicatlösungen reagieren. Es wurde nachgewiesen, daß die Silicat-Pinacyanolechloridspektren durch den mittleren Kondensationsgrad der Silicatanionen, den Fremdionengehalt und die thermische Vergangenheit der Silicatlösungen beeinflusst werden. Ein zunehmender mittlerer Kondensationsgrad der Anionen und ein steigender Fremdionengehalt in den Silicatlösungen äußert sich in einem Intensitätszuwachs der  $\gamma$ -Bande in den Farbstoffspektren. Eine hydrothermale Behandlung fremdionenhaltiger Silicatlösungen kann zunächst zu einer Intensitätszunahme und im weiteren Verlauf zu einer Abschwächung der  $\gamma$ -Bande führen. Bei unterschiedlicher Dauer der hydrothermalen Behandlung können Silicatlösungen gleicher Zusammensetzung und mit vergleichbaren mittleren Kondensationsgraden und Fremdionenkonzentrationen Unterschiede in ihren Farbstoffspektren bzw. Eigenschaften aufweisen. Nach einer ausreichend langen hydrothermalen Behandlungszeit werden von den Silicatlösungen Farbstoffspektren erhalten, die sich auch bei weiterer hydrothermalen Behandlung der Lösungen nicht mehr verändern. Diese Spektren kennzeichnen einen thermisch stabilen Gleichgewichtszustand der Lösungen. Der thermisch stabile Zustand wird bei fremdionenarmen Wassergläsern bzw. Silicatlösungen bereits nach kurzer hydrothermalen Behandlungszeit (0,75 h, 160°C) erreicht, während fremdionenreiche Silicatlösungen sowohl technischer als auch labormäßiger Herstellungsart bis zu 24 h und mehr benötigen. Die Farbstoffspektren fremdionenhaltiger Silicatlösungen im Gleichgewichtszustand unterscheiden sich von denen fremdionenarmer Lösungen. Diese Unterschiede im Gleichgewichtszustand und in der Geschwindigkeit seiner Einstellung hängen somit vom Fremdionengehalt der Lösungen ab. Es ist anzunehmen, daß durch die hydrothermale Behandlung fremdionenhaltiger Lösungen eine allmähliche Veränderung im Bindungszustand der Fremdionen erfolgt. Beispielsweise können Aluminationen verstärkt in Silicatanionen unter Bildung von Alumosilicatspezies eingebaut werden und die mehrwertigen Fremdkationen eine zunehmende Assoziatbildung ohne signifikante Änderungen im mittleren Kondensationsgrad der Anionen, verursachen. Nach genügend langer hydrothermalen Behandlungszeit kommen diese Prozesse unter Einstellung eines Gleichgewichts

zum Stillstand, was sich in den unveränderlichen Farbstoffspektren widerspiegelt.

Der Gleichgewichtszustand umfaßt somit das Verteilungsgleichgewicht der Silicatanionen, das Assoziatgleichgewicht und damit verbunden das Verteilungsgleichgewicht der Fremdionen. Da mit Hilfe der  $^{29}\text{Si}$ -NMR- und der Molybdatmethode nach der Fremdionendotierung und hydrothermalen Behandlung von Silicatlösungen keine signifikanten Änderungen im mittleren KG bzw. in der Verteilung der Silicatbaugruppen festzustellen waren, ist anzunehmen, daß die beobachteten Unterschiede in den Farbstoffspektren bzw. in den Eigenschaften der Silicatlösungen bevorzugt durch ein unterschiedliches Ausmaß von Assoziatbildungen verursacht werden.

Die durch Fremdionen initiierten Assoziatreaktionen spielen in fremdionen-armen Lösungen nur eine untergeordnete Rolle, so daß der Gleichgewichtszustand bzw. ein konstantes Farbstoffspektrum bereits nach kurzer hydrothermalen Behandlungszeit (Lösung III) oder sogar bei fehlender hydrothermalen Behandlung (Lösung IV) erhalten wird. Aus den Versuchsergebnissen ist abzuleiten, daß auch bei gleicher hydrothermalen Behandlung von Festgläsern bzw. Silicatlösungen, auf Grund unterschiedlicher Fremdionengehalte, Lösungen mit nicht vergleichbaren Eigenschaften gebildet werden können. Abschließend ist festzustellen, daß identische Farbstoffspektren von Silicatlösungen gleicher Zusammensetzung ohne zusätzliche Informationen (mittlerer KG, Fremdionengehalt, thermische Vergangenheit) nicht zwangsläufig auf einen gleichen Aufbau der Lösungen hinweisen.

Obwohl die Zusammenhänge zwischen Bandenausbildung bzw. Intensitätsänderungen der Banden im Silicat-Farbstoffspektrum und dem Silicatanienaufbau in Wasserglaslösungen bisher nur unzureichend bekannt sind und die Änderungen im Farbstoffspektrum nur qualitativ ausgewertet wurden, zeigen die Ergebnisse, daß die Farbstoffmethode in der Lage ist Wasserglaslösungen, die bisher als identisch angesehen wurden, zu unterscheiden und somit besser zu charakterisieren.

### 3. Experimentelles

#### a) Herstellung der Natriumsilicatgläser

Die für die Lösungen I und V verwendeten Gläser sind Produktionschargen des VEB Wasserglasfabrik Dehntitz, die aus Glassand der Sorte 5–6 und Soda (Bernburg) hergestellt wurden. Die Gläser, die für die Herstellung der Lösungen II, II D und III eingesetzt wurden, sind im Labor mit folgenden Ausgangsstoffen und unter nachfolgenden Bedingungen erschmolzen worden:

$\text{SiO}_2$ -Komponente: Glassand Sorte 1 bzw. Quarz (für Glas III)

Alkali-Komponente:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  p. a.

Dotierungskomponenten der Schmelze II D:  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Nach dem Mischen des  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erfolgte die portionsweise Einlage in einen induktiv beheizten Pt-Tiegel bei  $1400^\circ\text{C}$ . Die Schmelze wurde 1,5 h bei  $1400^\circ\text{C}$  gehalten, anschließend 1 h gerührt und 1 h bei  $1400^\circ\text{C}$  beruhigt. Das Abschrecken der Schmelze erfolgte durch Ausgießen auf ein Eisenblech.



## b) Herstellung der Natriumwasserglas- und Natriumsilicatlösungen

Lösung I: Die NaWG-Produktionscharge wurde hydrothermal etwa 1,5 h bei 150°C unter industriellen Bedingungen im Drehautoklaven gelöst.

Lösungen II, II D, III und V: Die im Labor erschmolzenen Glasproben wurden im Stahlmörser zerkleinert. Die Siebfraktion 0,4–1 mm wurde mit der berechneten Menge Wasser in 65 ml Laborautoklaven (Drehgeschwindigkeit etwa  $1 \text{ U} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 6 h bei 160°C im Wärmeschrank behandelt. Anschließend wurden die Autoklaven aus dem Wärmeschrank entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Lösung IV: Aerosil 200 (Degussa, BRD) wurde in Polyethylengefäßen in etwa 4 M NaOH durch 4tägiges Schütteln bei Raumtemperatur gelöst.

Die Lösung IV D wurde durch nachträgliche Dotierung der 1:1 verdünnten Lösung IV mit  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , KOH- und Natriumaluminatlösung und anschließendem Konzentrieren der Lösung über  $\text{CaCl}_2$  erhalten. Zum Zeitpunkt der Farbstoffuntersuchungen betrug das Alter der Ausgangssilicatlösungen I–V mindestens 4 Wochen. Die im Laborautoklaven hydrothermal nachbehandelten Lösungen wurden nach 2 Tagen mit der Farbstoffmethode untersucht.

## c) Farbstoffadsorptionsmethode

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

Zu 25 ml  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  PC-Lösung werden  $(5-x)$  ml  $\text{H}_2\text{O}$  und  $x$  ml Silicatlösung gegeben. In  $x$  ml einer konzentrierten (5,5–6,5 M) Silicatlösung sind 6,0 mmol  $\text{SiO}_2$  und in einer verdünnten Silicatlösung (0,5 M – 4 M) 0,60 mmol  $\text{SiO}_2$  enthalten. Die Farbstoffkonzentration in der Meßlösung ist  $0,83 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration 0,2 M (konz. Silicatlösung) bzw. 0,02 M (verdünnte Lösung).

Die Aufnahme der Absorptionsspektren wurde 4 min nach Ansatz der Meßlösung in 1 cm Küvetten mit dem Zweistrahlspektralphotometer „Specord“ (VEB Carl-Zeiss-Jena, DDR) durchgeführt. Die Meßtemperatur betrug 25,0°C, als Vergleichsprobe diente Luft. Die Registrierung der Absorption (%) erfolgte im Wellenzahlbereich von  $\tilde{\nu} = 23 \cdot 10^3$  bis  $13 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  bzw. im Wellenlängenbereich  $\lambda = 435$  bis 780 nm.

d)  $^{29}\text{Si}$ -NMR

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der 1 M und 4 M Natriumsilicatlösungen ( $\text{MV Na/Si} = 0,61-2$ ) wurden mit einem NMR-Spektrometer Jeol PS 100/PFT 100 bei einer Meßfrequenz von 19,87 MHz unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Pulsbreite 12  $\mu\text{s}$  ( $45^\circ$  Flipwinkel), Pulsabstand 6 s, Sweepbreite 1500 Hz, Speicherumfang für den FID 8 K, externer Standard:  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  ( $\delta(\text{TMS}) = -79,20 \text{ ppm}$ ).

Je nach Konzentration der Lösungen wurden zwischen 1000 und 10000 scans akkumuliert. Für die Ermittlung der Summe der  $\text{Q}^3$ - und  $\text{Q}^4$ -Baueinheiten wurden die beiden Signalgruppen im Resonanzbereich von  $-92$  bis  $-115 \text{ ppm}$  integriert und auf die Gesamtintensität aller Signale des Spektrums bezogen.

Die Autoren danken Frau U. BÖTTCHER, Frau E. SONNTAG und Herrn D. KRUSCHKE für die sorgfältigen präparativen und analytischen Arbeiten, Frau I. VOIGT (VEB Wasserglasfabrik Dehnitz) für die Bereitstellung von Proben und Frau Dr. B. FAHLKE für anregende Diskussionen.

Für die Aufnahme der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren sind wir dem Zentralinstitut für Physikalische Chemie der AdW der DDR zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- [1a] TGL 1684, Fachbereichsstandard Grundchemikalien, Natronwasserglas, Technische Forderungen (1979).  
[1b] HOEBBEL, D.; EBERT, R.: Z. Chem. im Druck (1988).

- [2] MARSMANN, H. C.: Z. Naturforsch. **29b** (1974) 495.  
MARSMANN, H. C.; VONGEHR, M.: ACS-Symposium Series 194: Soluble Silicates, Washington 1982, S. 73.
- [3] ENGELHARDT, G.; ZEIGAN, D.; JANCKE, H.; HOEBBEL, D.; WIEKER, W.: Z. anorg. allg. Chem. **418** (1975) 17.
- [4] HARRIS, R. K.; KNIGHT, C. T. G.; HULL, W. E.: ACS-Symposium Series 194: Soluble Silicates, Washington 1982, S. 79.
- [5] MYSEN, B. O.; VIRGO, D.; SCARFE, C. M.: Amer. Mineral. **65** (1980) 690.
- [6] DUTTA, P. K.; SHIEH, D. C.: Zeolites **5** (1985) 135.
- [7] THILO, E.; WIEKER, W.; STADE, H.: Z. anorg. allg. Chem. **340** (1965) 261.
- [8] ILER, R. K.: ACS-Symposium Series 194: Soluble Silicates, Washington 1982, S. 95.
- [9] LENTZ, C. W.: Inorg. Chem. **3** (1964) 574.
- [10] DENT GLASSER, L. S.; LACHOWSKI, E. E.; CAMERON, G. C.: J. Appl. Chem. Biotechnol. **27** (1977) 39.
- [11] MERRILL, R. C.; SPENCER, R. W.; GETTY, R.: J. Am. Chem. Soc. **70** (1948) 2460.
- [12] MERRILL, R. C.; SPENCER, R. W.: J. Am. Chem. Soc. **70** (1948) 3683.
- [13] MERRILL, R. C.; SPENCER, R. W.: J. Am. Chem. Soc. **72** (1950) 2894.
- [14] WALKER, A. J.; WHITEHEAD, N.: J. Appl. Chem. **16** (1966) 230.
- [15] DAN, P.; WILLNER, I.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. **II**, **1984**, 455.
- [16] ILER, R. K.: The Chemistry of Silica, New York: J. Wiley, 1979.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1987.

Anschr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL, Dipl.-Chem. R. EBERT u. Prof. Dr. W. WIEKER, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW d. DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, DDR-1199

Dipl.-Chem. E. ASSMANN, VEB Chemiewerk Bad Köstritz, DDR-6504  
Dipl.-Ing. H. MENDE, VEB Wasserglasfabrik Dehnitz, Am Wachtelberg 8, Wurzen-Dehnitz, DDR-7251