

Herausgeber: Im Auftrag der Chemischen Gesellschaft der Deutschen Demokratischen Republik

Prof. Dr. Helga Dunken, Prof. Dr. Dr. h. c. Lothar Kolditz, Prof. Dr. Dr. h. c. Roland Mayer

Unter Mitarbeit von Prof. Dr. Drs. h. c. H.-H. Emons, Prof. Dr. R. Geyer, Prof. Dr. S. Herzog, Prof. Dr. H.-A. Lehmann,

Prof. Dr. Dr. Drs. h. c. S. Rapoport, Prof. Dr. Drs. h. c. G. Rienäcker, Prof. Dr. Dr. h. c. H. Sackmann, Prof. Dr. W. Schroth,

Prof. Dr. M. Schulz, Prof. Dr. K. Schwellick und Prof. Dr. G. Werner

Natriumwasserglaslösungen — Aufbau, Eigenschaften und Probleme

Dagobert Hoebbel, Roland Ebert

Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Anorganische Chemie, Berlin-Adlershof, DDR-1199

Summary

The paper gives a review of more modern results of the ^{29}Si n.m.r., chromatographic methods, molybdate and dye adsorption methods regarding the structure and characterization of technically important sodium water glass-(sodium silicate-solutions) with molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3-3,5$.

There are described the influence of molar ratio, SiO_2 concentration, condensation degree, impurities and thermal treatment on the structure and properties respectively of sodium water glass (NaWG) solutions. The results show that the complicate structure of NaWG solutions and their influenceability by temperature, impurities, molar ratio and SiO_2 concentration and furthermore the lack of suitable methods are reasons for the present insufficient characterization of NaWG solutions. It is shown that a more complete characterization especially regarding the thermal history of NaWG solutions is possible by combination of the molybdate method with the dye adsorption method. There is a hint of the existence of a thermal equilibrium state, which is influenced not only by the silicate anion distribution but the association equilibrium caused by concentration and state of distribution of impurities.

Einleitung

Seit mehr als 100 Jahren werden Wasserglaslösungen großtechnisch produziert und heute zur Herstellung einer Vielzahl wichtiger Erzeugnisse, z. B. Kieselgele, Kieselsole, Molekularsiebe, Katalysatoren, Bindemittel, Waschmittel und Füllstoffe, verwendet [1-12]. Der Umfang der Weltproduktion an festem Wasserglas, der für das Jahr 1983 auf 3,3 Millionen Tonnen geschätzt wurde [6, 7], und die durchschnittlichen Steigerungsraten von jährlich 3-4% [2] unterstreichen die Bedeutung des Wasserglases bzw. seiner wäßrigen Lösungen. Seit etwa vierzig Jahren sind Wasserglaslösungen Gegenstand intensiver Untersuchungen, um die Zusammenhänge zwischen ihrem strukturellen Aufbau, den Eigenschaften und Reaktionen zu klären [1, 3, 8].

Die Ergebnisse früherer Untersuchungen mit Hilfe der Kryoskopie, Ultrazentrifuge, Lichtstreuung, Ultrafiltration, Leitfähigkeit und Molybdatmethode u. a., die in einer Reihe von Artikeln zusammengefaßt sind [1-4, 10, 13], ermöglichten nähere Aussagen über mittlere Molmassen und Teilchenradien sowie mittlere Kondensationsgrade der Silicatanionen in Lösungen. Genauere strukturelle Aussagen über den Anionenaufbau von Silicatlösungen wurden jedoch erst durch die in den letzten zwanzig Jahren erarbeiteten bzw. weiterentwickelten Methoden, z. B. durch die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie [14-18], Papierchromatographie [19], Trimethylsilylierung [20-24] und IR- bzw. Raman-Spektroskopie [25-27] möglich. Trotz der wesentlichen Fortschritte in der Entwicklung neuer Untersuchungsmethoden liegen aufgrund des

komplizierten Aufbaus und der vielfältigen Reaktionen der Alkalisilicatlösungen auch heute noch keine ausreichenden Kenntnisse über die Beziehungen zwischen Aufbau, Eigenschaften und Reaktionen vor, so daß in der Industrie häufig empirische Regeln zur Steuerung des Reaktionsablaufes Anwendung finden und damit Qualitätsschwankungen und Fehlchargen der Reaktionsprodukte der Silicatlösungen nicht auszuschließen sind.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den gegenwärtigen Stand der Kenntnisse über den Aufbau der technisch am häufigsten verwendeten Natriumwasserglaslösungen darzulegen und neue Ergebnisse hinsichtlich einer umfassenderen Charakterisierung derartiger Lösungen mitzuteilen.

1. Allgemeines

Natriumwasserglaslösungen sind Silicatlösungen, die durch Auflösen eines bei 1350-1450°C vorwiegend aus Sand und Soda erschmolzenen Natriumsilicatglases in Wasser erhalten werden. Im allgemeinen erfolgt der Löseprozeß des Glases in einem Autoklaven bei 140-160°C und entsprechendem Wasserdampfdruck. Die molaren $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisse technisch hergestellter Wasserglaslösungen liegen zwischen etwa 2 und 4, die SiO_2 -Konzentrationen betragen 25-33 Gew.-%.

Gegenstand dieser Arbeit sind die am häufigsten verwendeten Natriumwasserglas- (NaWG-) Lösungen mit einem molaren $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 3,0-3,5 und einer SiO_2 -Konzentration um 27 Gew.-% ($C_{\text{SiO}_2} \approx 6 \text{ m}$). Zur Kennzeichnung der Zusammensetzung der Wasserglaslösungen wird im folgenden neben der Angabe des molaren $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses R eine abgekürzte Schreibweise verwendet, die das molare Na/Si -Verhältnis und die molare SiO_2 -Konzentration der Lösungen angibt. Beispielsweise wird eine 26,7%ige NaWG-Lösung mit $R = 3,39$ und $\rho = 1,352 \text{ g/cm}^3$ als 6 m $\text{Na}_{0,59}\text{Si}$ -Lösung bezeichnet.

In der Technik werden Wasserglaslösungen vorwiegend durch das $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis, die SiO_2 -Konzentration, Dichte und Viskosität sowie durch die Summe der Fremdoxide charakterisiert [28]. Diese Daten ermöglichen eine allgemeine, aber nicht ausreichende Charakterisierung, da sie keine Aussagen zum strukturellen Aufbau der Lösungen erlauben, der eine Grundlage für das Verständnis ihrer Eigenschaften und Reaktionen bildet.

Im folgenden wird zunächst auf neuere Untersuchungen mit der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zum Aufbau von Natriumwasserglaslösungen eingegangen. Zum besseren Verständnis werden auch die Untersuchungsergebnisse der Ausgangs- und Folgeprodukte der NaWG-Lösungen (Wasserglas, Kieselgel) mitgeteilt und diskutiert.

2. Silicatbaugruppen in Natriumwassergläsern, ihren wäßrigen Lösungen und Folgeprodukten

Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie erlaubt den Nachweis der fünf möglichen SiO_4 -Baugruppen von Silicatanionen, so daß mit dieser Methode die gesamte Breite der Silicatanionen unterschiedlichen Kondensationsgrades von monomeren Spezies bis zu hochpolymeren vernetzten Anionentypen erfassbar ist. Analog zu der in der Siliconchemie verwendeten Nomenklatur werden die Baugruppen mit Q^0 bis Q^4 bezeichnet. Der hochgestellte Index am Q-Symbol gibt die Anzahl der vom betrachteten Si-Atom ausgehenden Verknüpfungen mit benachbarten Si-Atomen über $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ Bindungen an. Die Symbole $Q_{\text{Cy}-3}^2$ und $Q_{\text{Cy}-3}^3$ kennzeichnen mittelständige bzw. verzweigte SiO_4 -Baugruppen in Cyclotristrukturen (sechsgliedrige Ringe) [17].

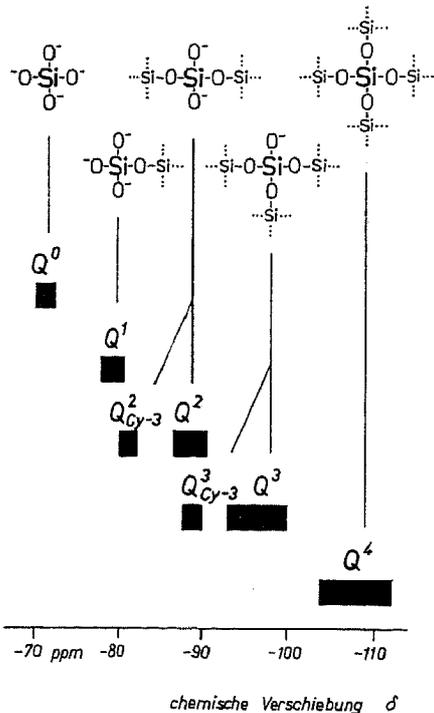


Bild 1 Bereiche der ^{29}Si -chemischen Verschiebung der Silicatbaueinheiten Q^0 bis Q^4 in Silicatlösungen

Im Bild 1 sind die Resonanzbereiche der einzelnen Baugruppen in Silicatlösungen wiedergegeben [17, 29]. Die chemischen Verschiebungen δ der Q^0 - bis Q^4 -Baugruppen im Bereich von -70 bis -110 ppm weisen darauf hin, daß die Si-Atome in den Baugruppen stets von vier Sauerstoffatomen koordiniert sind [17, 30, 31].

Die Bereiche der ^{29}Si -chemischen Verschiebung fester Silicate zeigen stärkere Überschneidungen aufgrund einer zusätzlichen Beeinflussung der elektronischen Umgebung der Si-Atome durch den Kationentyp, den Bindungswinkel und Bindungsabstand

[32, 33], was sich erschwerend auf die Baugruppenanalyse auswirken kann. Aus der Intensität der ^{29}Si -NMR-Resonanzsignale sind im allgemeinen quantitative Aussagen über die Häufigkeit der SiO_4 -Tetraeder in den entsprechenden Baugruppen zu erhalten.

Zur strukturellen Charakterisierung von NaWG-Lösungen, ihrer Ausgangs- und Reaktionsprodukte werden am Beispiel der ^{29}Si -NMR-Spektren die Änderungen des Bindungszustands der SiO_4 -Tetraeder im Verlauf der Umwandlung Quarzsand \rightarrow Wasserglas \rightarrow Wasserglaslösung \rightarrow Kieselsäurelösung \rightarrow Kieselgel dargestellt (Bild 2).

Aus röntgenographischen Untersuchungen ist bekannt, daß Quarz aus SiO_4 -Tetraedern aufgebaut ist, die über jeweils vier $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ -Brücken zu einer Raumnetzstruktur verbunden sind. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum weist dementsprechend nur ein Signal äquivalenter Si-Atome mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -107,5$ ppm auf [34] (Bild 2a). Die Lage des Signals bestätigt, daß das einzelne Si-Atom über vier $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ -Bindungen (Q^4 -Baugruppe) mit benachbarten SiO_4 -Tetraedern verbunden ist.

Wird Quarzsand mit Natriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze abgeschreckt und das erhaltene Wasserglas mit der ^{29}Si -Festkörper-NMR untersucht, so werden im Spektrum eines $\text{Na}_{0,5}\text{Si}$ -Glasses ($R = 4,0$) [35] und auch eines $\text{Na}_{0,67}\text{Si}$ -Glasses ($R = 2,99$) [36] zwei breite Resonanzsignale beobachtet, die SiO_4 -Tetraedern in verzweigten (Q^3) und vernetzten (Q^4) Baugruppen zuzuordnen sind (Bild 2b).

Aus dem Vorliegen etwa gleicher Anteile an Q^3 - und Q^4 -Baugruppen in den untersuchten Wassergläsern (Tab. 1) ist abzuleiten, daß durch das Aufschmelzen des Quarzes mit Alkalioxid etwa von der Hälfte der im Quarz enthaltenen Q^4 -Baugruppen eine Si-O-Si-Bindung aufgespalten wurde. Erwartungsgemäß wird in dem alkalireicheren $\text{Na}_{0,67}\text{Si}$ -Glas ein etwas größerer Anteil an Q^3 -Baueinheiten nachgewiesen als im $\text{Na}_{0,5}\text{Si}$ -Glas (Tab. 1).

Wird ein Natriumsilicatglas ($\text{Na}_{0,60}\text{Si}$) mit Wasser unter erhöhter Temperatur und Druck zur Wasserglaslösung umgesetzt, so zeigen sich im ^{29}Si -NMR-Spektrum der Lösung Signale, die sich allen fünf möglichen Baugruppen der Silicatanionen (Q^0 - Q^4) zuordnen lassen (Bild 2c).

Aus dem Spektrum folgt, daß durch das Auflösen des Festglasses in Wasser $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ -Bindungen der im Glas vorliegenden Q^3 - und Q^4 -Baugruppen partiell hydrolysiert werden unter Bildung weiterer Baueinheiten (Q^1 und Q^2) sowie Monosilicatanionen (Q^0). Aus Tab. 1 ist zu entnehmen, daß der Anteil der Q^3 -Baugruppen in Wasserglaslösungen mit etwa 50% der Gesamt-SiO₂-Menge dominiert. Die beträchtlichen Umwandlungen im Anionenaufbau sind nicht nur typisch für das Auflösen eines Wasserglasses in Wasser, sondern auch für das Auflösen molekulareinheitlich aufgebauter kristalliner Silicate, deren wäßrige Lösungen im allgemeinen eine Anionenverteilung aufweisen.

Eine technisch wichtige Reaktion der Wasserglaslösungen ist ihre Umwandlung in Kieselsäurelösungen, die zu stabilisierten Kieselsolen oder Kieselgelen verarbeitet werden.

Bild 2d zeigt das ^{29}Si -NMR-Spektrum einer aus Wasserglaslösung durch Ionenaustausch hergestellten 1,54 M Kieselsäurelösung mit

Tabelle 1 ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen δ (in ppm) der Silicatbaugruppen und der Anteil der Silicatbaugruppen (in % SiO_2) in Na-Wassergläsern und Na-Wasserglaslösungen

Probe	Molverhältnis		Q^0 δ	Q^1 SiO_2 δ	Q^2 SiO_2 δ	Q^3 SiO_2 δ	Q^4 SiO_2 δ	Lit.					
	Na/Si MV	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ R											
Festgläser	$\text{Na}_{0,5}\text{Si}$	4,0				-90,6	48	-104,6	52	[35]			
	$\text{Na}_{0,67}\text{Si}$	2,99				-92	53	-106	47	[36]			
Wasserglaslösungen	Laboransatz (6,30 M)	$\text{Na}_{0,60}\text{Si}$ 3,33	-71,0	2	-79,1	5	-87,6	28	-96,3	53	-106,2	12	[37]
	techn. Produkt (5,70 M)	$\text{Na}_{0,62}\text{Si}$ 3,23	-71,0	3	-79,2	7	-87,6	29	-96,3	51	-106	10	[37]

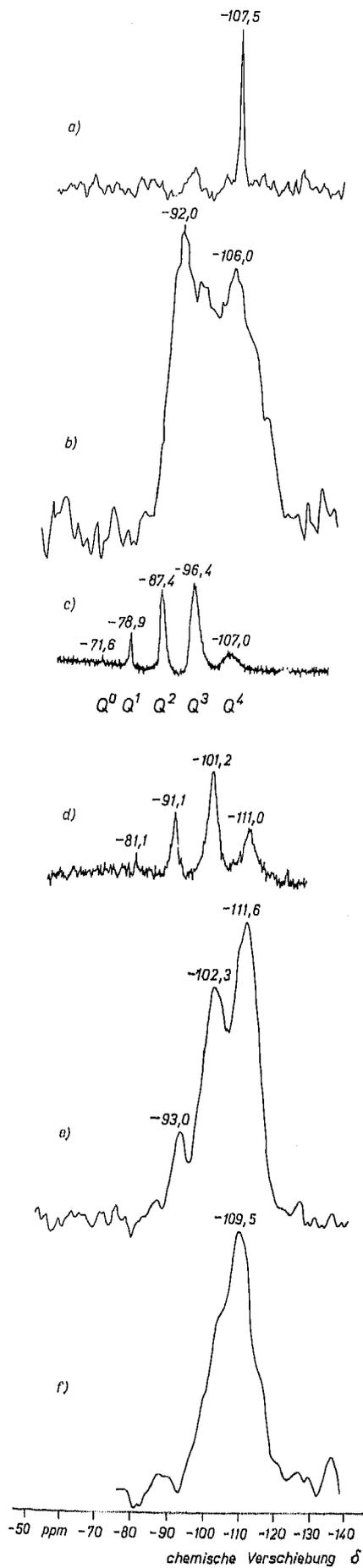


Bild 2 ^{29}Si -NMR-Spektren: Quarz (a), $\text{Na}_{0,67}\text{Si}$ -Glas (b), 6 M $\text{Na}_{0,00}\text{Si}$ -Lösung (c), 1,5 M Kieselsäurelösung, pH 2 (d), getrocknetes Kieselgel (Fällung pH 3, 20 h 110°C) (e), geglühtes Kieselgel (Sol-Gel-Umw., 10 h 900°C) (f); $\delta_{\text{PMS}} = 0$ ppm

einen pH-Wert von 2,2, die sofort nach ihrer Herstellung über einen Zeitraum von 35 h bei Raumtemperatur gemessen wurde. Bemerkenswert ist, daß die in der Wasserglaslösung enthaltenen Q^0 - und Q^1 -Baugruppen in der Kieselsäurelösung nicht bzw. kaum noch nachzuweisen sind. Demzufolge liegt in der Kieselsäurelösung ein größerer Anteil an Q^2 - und Q^3 -Baugruppen im Vergleich zum Spektrum einer NaWG-Lösung vor, was auf einen höheren mittleren Kondensationsgrad der Anionen in der Kieselsäurelösung hinweist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der bereits bekannten Tatsache [3], daß in nicht stabilisierten Kieselsäurelösungen starke Kondensationsreaktionen ablaufen, die schließlich zur Bildung eines Kieselsäure-Hydrogels führen. Bild 2e zeigt das ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum eines aus Wassergaslösungen durch Fällung mit Säure bei pH-Wert 3 hergestellten Kieselgels, das 20 h bei 110°C getrocknet wurde [38]. Aus dem Spektrum ergibt sich, daß bei der Umwandlung der Kieselsäuren zum Hydrogel und nach dessen Trocknung zum Kieselgel weitere Kondensationsreaktionen abgelaufen sind, die schließlich zu einem Festkörper führen, der überwiegend aus Verzweigungs- und Vernetzungsgruppen aufgebaut ist. In Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen des Kieselgels kann der Anteil der Q^2 - und Q^3 -Baugruppen variieren, beide Gruppen bleiben jedoch dominierend [39, 40]. Anhand der ^{29}Si -NMR-Spektren zeigt sich eine Analogie im Aufbau eines festen Wasserglases und eines Kieselgels. Der wesentlichste Unterschied ist jedoch, daß im Glas die $\equiv\text{SiO}$ -Gruppen der Q^2 -Einheiten mit Na^+ -Ionen abgesättigt sind, während im Kieselgel $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppen vorliegen [41, 42].

Wird durch Glühen eines Kieselgels (10 h 900°C) eine weitere Kondensation der freien $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppen erzwungen, so ist im ^{29}Si -NMR-Spektrum des entsprechenden Gels eine Intensitätszunahme des Q^4 -Resonanzsignals zu beobachten (Bild 2f) [42]. Die beträchtliche Signalbreite ist charakteristisch für den amorphen Zustand des Gels. Bei der Kristallisation des amorphen Gels zum Quarz würde im ^{29}Si -NMR-Spektrum schließlich wieder ein scharfes Signal im Q^4 -Bereich (Bild 2a) auftreten.

Die mit Hilfe der ^{29}Si -NMR nachzuweisenden Änderungen im Bindungszustand der SiO_4 -Tetraeder im Verlauf der chemischen Reaktionen vom Quarz bis zum Kieselgel vermitteln einen Eindruck von der Vielfalt der Reaktionen und der Kompliziertheit des Aufbaus der einzelnen Silicat- bzw. Kieselsäureprodukte.

3. Über den Aufbau von NaWG-Lösungen

Aufgrund des bisher nicht ausreichenden Wissenstandes über den konkreten Anionenaufbau und die Anionenverteilung in Wasserglaslösungen wird in der Literatur die Anionenverteilung meistens durch die Angabe von Anionengruppen beschrieben, die sich in ihrem mittleren Kondensationsgrad, den mittleren Molmassen oder Teilchendurchmesser unterscheiden. Die Terminologie und die Grenzen für die einzelnen Anionengruppen sind bisher nicht eindeutig definiert und festgelegt worden, da in Abhängigkeit von der jeweils verwendeten Untersuchungsmethode die Grenzen unterschiedlich gesetzt werden können. In dieser Arbeit wird für die Beschreibung der Anionenverteilung durch Anionengruppen die folgende Einteilung und Terminologie verwendet.

a) *Monomere* Silicatanionen umfassen die Monokieselsäure H_4SiO_4 und ihre Dissoziationsprodukte H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_4^{3-} und SiO_4^{4-} , wobei im einzelnen nicht zwischen den Dissoziationsgraden unterschieden wird.

b) *Oligomere* Silicatanionen erstrecken sich von dimeren Silicatanionen ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ und deren Dissoziationsprodukte) bis zu Silicatanionen mit etwa 12 Si-Atomen in der Molekel (gaschromatographische Nachweisgrenze trimethylsilylierter Silicatanionen, s. S. 45).

c) *Polymere* Silicatanionen enthalten mehr als etwa 12 Si-Atome und sind insgesamt mit der Molybdatreaktion nachweisbar (s. S. 46).

d) *Hochpolymere* Silicatanionen zeigen keine oder nur eine überaus langsame Reaktion mit Molybdänsäure.

Der häufig verwendete Begriff „Kolloidteilchen“ [3] bzw. „Kolloidale“ Silicatanionen umfaßt entsprechend der hier verwendeten Terminologie die polymeren und hochpolymeren Silicatanionen. Aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum im Bild 2c war zu entnehmen, daß in Natriumwasserglaslösungen alle fünf möglichen Baugruppen von Silicatanionen enthalten sind, die sich von monomeren (Q^0) bis zu hochpolymeren verzweigten (Q^3) und vernetzten (Q^4) Silicatspezies erstrecken. Eine Dominanz bestimmter Silicatanionentypen bzw. Baueinheiten in den Lösungen geht aus dem Spektrum nicht hervor, so daß die früher verbreitete Auffassung von einem nur kettenförmigen Silicatanionenaufbau der NaWG-Lösungen nicht zutrifft. NMR-Untersuchungen an NaWG-Lösungen unterschiedlicher Herstellungsart (s. Tab. 1) ergaben nahezu identische Spektren des im Bild 2c wiedergegebenen Beispiels. Bemerkenswert an den ^{29}Si -NMR-Spektren der NaWG-Lösungen ist ihre relativ große Signalbreite, die für Lösungsspektren im allgemeinen nicht typisch ist. Eine wesentliche Ursache für die Signalbreite der NaWG-Lösungsspektren ist neben dem Einfluß paramagnetischer Verunreinigungen [43] und dem dynamischen Austausch von SiO_4 -Tetraedern zwischen verschiedenen Silicatanionentypen [47] die Überlagerung einer Vielzahl von Einzelsignalen, die unter den verwendeten Meßbedingungen nicht aufzulösen ist. Gestützt wird diese Aussage durch ^{29}Si -NMR-Spektren alkalireicher Silicatlösungen, die aus einer geringeren Zahl von Baueinheiten als in NaWG-Lösungen vorliegen, bestehen (s. Abschn. 4.). Im Bild 3

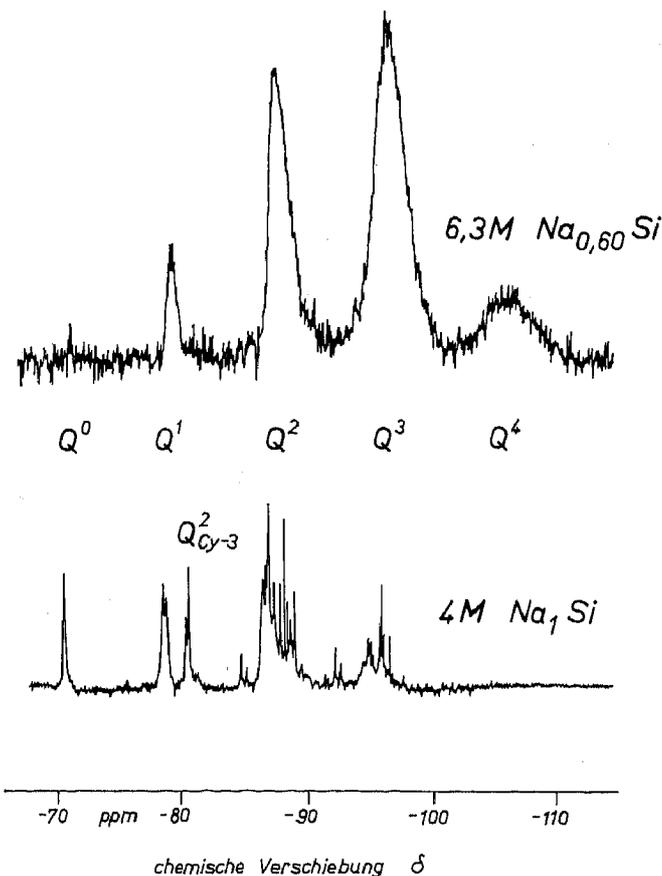


Bild 3 ^{29}Si -NMR-Spektren von Natriumsilicatlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung

ist das NMR-Spektrum einer NaWG-Lösung dem einer verdünnten und alkalireicheren 4M- Na_1Si -Lösung gegenübergestellt. Letzteres zeigt deutliche Aufspaltungen der breiten Baugruppensignale in Einzelsignale, die jeweils Baugruppeneinheiten definierter Anionenspezies repräsentieren. Die Zuordnung einer Reihe von Einzelsignalen zu bestimmten Silicatanionentypen gelang Harris und Mitarb. [18] am Beispiel verdünnter alkalireicher Kaliumsilicatlösungen, die mit dem Isotop ^{29}Si angereichert wurden.

Auf der Grundlage dieser Untersuchungen ordneten McCormick und Mitarb. [45] die Resonanzsignale von verdünnten Natriumsilicatlösungen (C_{SiO_2} etwa 0,5–1,5 M; $\text{Na}/\text{Si} = 0,67\text{--}2$ bzw. $R = 3\text{--}1$) definierten Silicatanionentypen zu, die im Bild 4 wiedergegeben sind. Wie aus Untersuchungen mit dem Silylierungsverfahren [46] abzuleiten ist, liegen in konzentrierten 6 M NaWG-Lösungen derartige oligomere Anionen aber nur zu etwa 5% der Gesamt- SiO_2 -Menge vor, so daß etwa 95% aus polymeren und hochpolymeren Spezies bestehen.

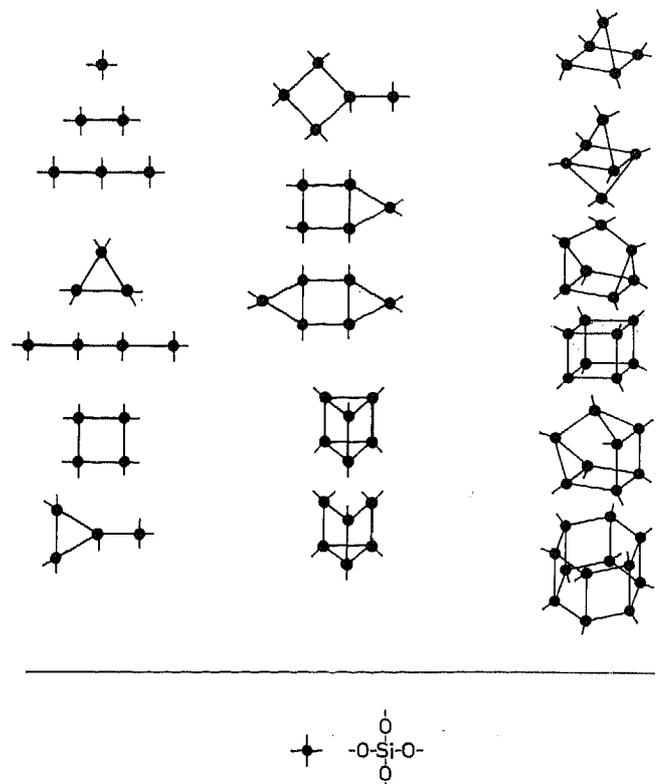
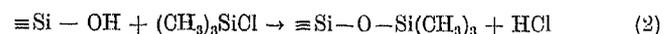


Bild 4 ^{29}Si -NMR-spektroskopisch nachgewiesene Silicatanionentypen in verdünnten Natriumsilicatlösungen [45]

Nach neueren Untersuchungen mit Hilfe der Potentiometrie und der ^{29}Si -NMR sowie auf der Grundlage von Modellrechnungen [47] werden in NaWG-Lösungen mit ($\text{Na}/\text{Si} \leq 0,67$, $R \geq 3$) ebenfalls vorwiegend polymere vernetzte Silicatspezies angenommen, deren mittlere Ladung je SiO_4 -Tetraeder $-0,5$ betragen soll. Die Anionenverteilung in NaWG-Lösungen von monomeren bis polymeren bzw. hochpolymeren Silicatanionen und die Dominanz der polymeren sind auch die Gründe dafür, daß andere aussagekräftige Methoden der Silicatchemie, wie die Trimethylsilylierung, Papierchromatographie und Raman-spektroskopie, derzeit nicht in der Lage sind, zur besseren Charakterisierung des Anionenaufbaus von NaWG-Lösungen beizutragen. Beispielsweise sind mit Hilfe der Trimethylsilylierungsmethode, die auf der Umwandlung der Silicatanionen in ihre hydrolysebeständigen Trimethylsilylkieselsäureester entsprechend dem folgenden Schema



und ihrer gaschromatographischen Trennung und Identifizierung beruht, derzeit nur niedermolekulare Anionen mit bis zu etwa 16 negativen Ladungen bzw. 16 OH-Gruppen je Kieselsäuremolekel nachzuweisen, was Molekelgrößen mit etwa 12 SiO_4 -Tetraedern entsprechen würde [48]. Höhermolekulare trimethylsilylierte Silicatanionen besitzen eine zu geringe Flüchtigkeit, um gaschromatographisch nachgewiesen zu werden. Die Trimethylsilylierung, die wesentliche Beiträge zum Anionenaufbau verdünnter alkalireicher Silicatlösungen [20, 21, 46, 49, 50] und Sili-

catlösun
für die A
5% oligo
lierung v
massen
halten. A
Untersu
fraktion
ergaben,
 SiO_4 -Tet
Ergebnis
gewiesen
Die durc
spezies o
wichtsm
in Silica
> 30 000
0,5–5M-N
Gelperm
 $\text{Na}_{0,52}\text{Si}$
Kieselsä
Aus Unt
methode
Iler [57]
in der an
machten
ab. Mit d
Lösungen
liegen.
Abgeshe
beschrie
der Silyli
der Mol
NaWG-L
lung von
Molmasse
Ergänzun
Aus eine
kannt, da
dene Fa
durch de
Konzent
gibt auch
und die
Wassergl
lösungen
Vergange
und ihre
einige die

4. Molan
Der Einfl
konzentri
sationsgr
fach unter
gebnisse
mit zuneh
Konzent
 $\equiv\text{Si}-\text{O}$
 $\equiv\text{Si}-\text{O}$
erfolgt, d
der Silica
(MV: > 1
halten, d
[15, 62, 6
Wird ein
Natriumh

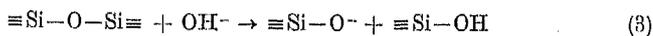
catlösungen mit großen Kationen [29, 49–55] lieferte, ist somit für die Anionenidentifizierung in NaWG-Lösungen, mit nur etwa 5% oligomeren Silicatanteil, nicht geeignet. Durch Trimethylsilylierung wurden jedoch genauere Aussagen über die mittleren Molmassen der Silicatanionen in verdünnten NaWG-Lösungen erhalten. Analytische und gelpermeationschromatographische (GPC-) Untersuchungen von *Dent Glasser* und Mitarb. [46] an Polymerfraktionen trimethylsilylierter $2M-Na_{0,50}Si$ -Lösungen ($R = 3,57$) ergaben, daß die Anzahl der $\equiv Si-O-Si \equiv$ -Brücken, die von einem SiO_4 -Tetraeder ausgehen, im Durchschnitt etwa 3 beträgt. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem ^{29}Si -NMR-spektroskopisch nachgewiesenen überwiegenden Gehalt an Q^3 -Baugruppen überein. Die durchschnittliche Zahl der SiO_4 -Tetraeder in den Anionenspezies der Lösung wurde zu 10,2 (Zahlenmittel) bzw. 24,4 (Gewichtsmittel) bestimmt. Die maximale Zahl von SiO_4 -Einheiten in Silicatanionen wurde mit 567 ermittelt, was Molmassen $> 30\,000$ g/mol entspricht. Ähnliche Untersuchungen wurden an $0,5-5M-Na_{0,52}Si$ -Lösungen ($R = 3,86$) durchgeführt [56]. Die Gelpermeationschromatogramme trimethylsilylierter $4-5M-Na_{0,52}Si$ -Lösungen zeigen eine breite Molmassenverteilung der Kieselsäureester mit maximalen Molmassen um $1 \cdot 10^5$ g/mol. Aus Untersuchungen an $5M-Na_{0,60}Si$ -Lösungen mit der Molybdatmethode und dem Tetrahydrofuran-Extraktionsverfahren leitete *Iler* [57] für die polymeren Silicatanionen, die entsprechend der in der angegebenen Arbeit verwendeten Definition etwa 76% ausmachen, einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 2 nm ab. Mit diesen Untersuchungen wird bestätigt, daß in den NaWG-Lösungen polymere Silicatanionen kolloidaler Dimensionen vorliegen.

Abgesehen von einigen Unsicherheiten, die sich aus den vorherbeschriebenen Versuchen ergeben (mögliche Nebenreaktionen bei der Silylierung viskoser NaWG-Lösungen, Problematik der Eichung der Molmassenskala bei der GPC, Untersuchung verdünnter NaWG-Lösungen), erlauben die Ergebnisse eine erste Vorstellung von der Breite der Molmassenverteilung und den mittleren Molmassen in NaWG-Lösungen und bilden damit eine wichtige Ergänzung zu den Aussagen der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie.

Aus einer Reihe von Arbeiten [3, 46, 49, 54, 55, 58–60] ist bekannt, daß der Anionenaufbau in Silicatlösungen durch verschiedene Faktoren beeinflusst bzw. bestimmt wird, beispielsweise durch den Kationentyp, das Kation: SiO_2 -Verhältnis, die SiO_2 -Konzentration, Fremdionen, Lösungsmittel und Temperatur. Es gibt auch Hinweise, daß der Typ der SiO_2 -Ausgangskomponenten und die Art der Herstellung der Lösungen (z.B. Auflösen von Wasserglas in Wasser oder Auflösen von SiO_2 in Alkalihydroxidlösungen), verbunden mit einer unterschiedlichen thermischen Vergangenheit der Silicatlösungen, einen Einfluß auf ihren Bau und ihre Eigenschaften besitzen [58, 59]. Im folgenden wird auf einige dieser Einflußfaktoren eingegangen.

4. Molares Na/Si-Verhältnis und SiO_2 -Konzentration

Der Einfluß des Alkali/ SiO_2 -Verhältnisses und der SiO_2 -Konzentration auf die Anionenverteilung bzw. den mittleren Kondensationsgrad der Anionen in Silicatlösungen wurde bereits mehrfach untersucht [3, 15, 46, 49, 57, 61 und dort zit. Lit.]. Die Ergebnisse weisen übereinstimmend darauf hin, daß im allgemeinen mit zunehmendem Alkali/ SiO_2 -Verhältnis bzw. abnehmender SiO_2 -Konzentration der Lösungen eine verstärkte Hydrolyse von $\equiv Si-O-Si \equiv$ -Bindungen entsprechend folgendem Schema



erfolgt, die zu einer Abnahme des mittleren Kondensationsgrades der Silicatanionen führt. Bei extrem hohen Na/Si-Verhältnissen (MV: > 10) und starker Verdünnung sind Silicatlösungen zu erhalten, die vorwiegend aus Monosilicatanionen aufgebaut sind [15, 62, 63].

Wird eine technische NaWG-Lösung ($6,14M Na_{0,61}Si$) mit einer Natriumhydroxidlösung unterschiedlicher Konzentration ver-

setzt, so daß Lösungen gleicher SiO_2 -Konzentration (4 M), aber mit unterschiedlichen Na/Si-Verhältnissen erhalten werden, so ergeben sich aus den NMR-Spektren nach mehrwöchiger Aufbewahrungszeit der Lösungen die in Tab. 2 angeführten Baugruppenverteilungen [37].

Tabelle 2 ^{29}Si -NMR-Silicatbaugruppenverteilung in Natriumsilicatlösungen unterschiedlicher molarer Na/Si-Verhältnisse (in % SiO_2)

Silicatlösung	R SiO ₂ / Na ₂ O	Silicatbaugruppen					
		Q ⁰	Q ¹	Q ² _{0,3}	Q ²	Q ³	Q ⁴
4 M Na _{0,61} Si	3,28	1	7	0	33	53	7
4 M Na _{1,5} Si	1,33	12	25	22	36	6	0
4 M Na ₂ Si	1,0	29	31	28	13	0	0

Die mit steigendem Na/Si-Verhältnis der Wasserglaslösungen zunehmende Anzahl an Monosilicatanionen (Q^0) und Baugruppen ($Q^1, Q^2_{0,3}$), aus denen sich vorrangig oligomere Silicatspezies aufbauen, sowie die deutliche Abnahme von Q^3 - und Q^4 -Baugruppen, die vor allem als Bestandteile polymerer Anionen anzusehen sind, bestätigen den Ablauf von Hydrolysereaktionen mit zunehmendem Alkali/ SiO_2 -Verhältnis der Lösungen. Auch mit Hilfe der Molybdatmethode [61], die auf der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit verschieden kondensierter Silicatanionen mit Molybdänsäure beruht, lassen sich Änderungen im mittleren Kondensationsgrad der Silicatanionen in NaWG-Lösungen unterschiedlicher Na/Si-Verhältnisse nachweisen (Bild 5).

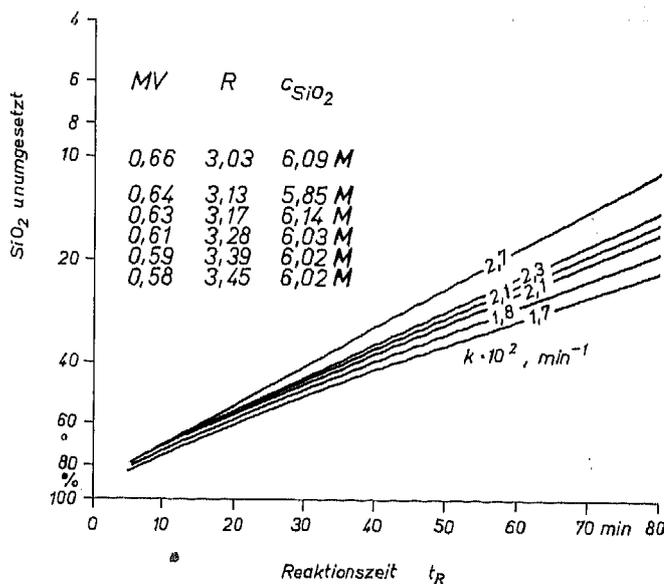


Bild 5 Molybdatreaktionskurven von NaWG-Lösungen der Sorte I mit unterschiedlichen molaren Na/Si-Verhältnissen (MV) (k = Molybdatreaktionsgeschwindigkeitskonstante)

Aus dem unterschiedlichen Endanstieg der Molybdatreaktionskurven verschiedener Chargen von NaWG-Lösungen der Sorte I [28], deren zulässiger Toleranzbereich im Na/Si-Verhältnis $Na_{0,57}Si$ - bis $Na_{0,67}Si$ -Lösungen ($R = 3,5-3,0$) einschließt, ist zu entnehmen, daß im mittleren Kondensationsgrad der Silicatanionen der NaWG-Lösungen in Abhängigkeit vom Na/Si-Verhältnis nachweisbare Unterschiede bestehen. Erwartungsgemäß zeigen NaWG-Lösungen mit einem höheren Na/Si-Verhältnis einen größeren Endanstieg der Molybdatkurven und damit einen geringeren mittleren Kondensationsgrad der Silicatanionen als Lösungen mit niedrigerem Molverhältnis. Werden NaWG-Lösungen unterschiedlicher Na/Si-Verhältnisses durch Zugabe von NaOH

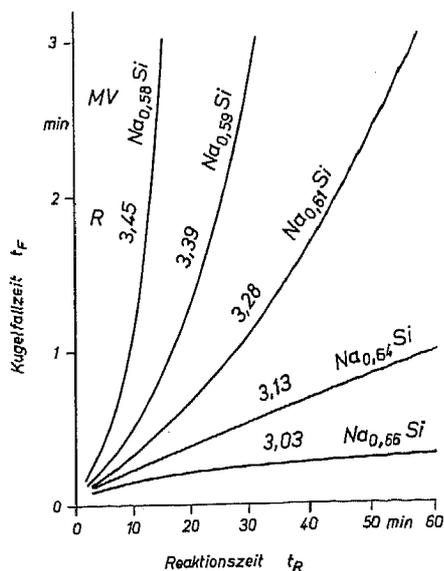


Bild 6 Viskositätsentwicklung (Kugelfallzeit t_F) von Mischungen aus NaWG-Lösungen der Sorte I und Poly Quat

und Wasser auf gleiche Molverhältnisse und SiO_2 -Konzentrationen eingestellt, so sind nahezu identische Molybdatriaktionskurven zu erhalten, die auf einen vergleichbaren mittleren Kondensationsgrad der Silicatanionen in diesen normierten NaWG-Lösungen hinweisen.

Der Einfluß des Na/Si -Verhältnisses der NaWG-Lösungen auf ihre Eigenschaften und Reaktionen wird besonders deutlich bei ihrem Umsatz mit polymeren quaternären Ammoniumsalzen [64]. Werden NaWG-Lösungen der Sorte I unter definierten Be-

dingungen mit einer wäßrigen Lösung polymerisierten Dimethyldiallylammoniumchlorids (Poly Quat) bekannten Polymerisationsgrades umgesetzt, so sind in Abhängigkeit vom molaren Na/Si -Verhältnis signifikante Unterschiede in den Bildungsgeschwindigkeiten der Organosilicatgele zu beobachten [64]. Aus der im Bild 6 wiedergegebenen Viskositätsentwicklung (Kugelfallzeit im Höppler-Viskosimeter) von NaWG-Poly Quat-Mischungen ist zu entnehmen, daß bereits Unterschiede im molaren Na/Si -Verhältnis von einem Hundertstel zu veränderten Gelbildungsgeschwindigkeiten Anlaß geben. Im Extremfall führen zwei noch im Toleranzbereich für NaWG-Lösungen der Sorte I liegende Proben einmal zu einer Gelbildung innerhalb weniger Minuten ($\text{Na}_{0,59}\text{Si}$) und zum anderen ($\text{Na}_{0,66}\text{Si}$) zu einer Lösung, die auch nach Monaten nicht geliert. Diese Versuche bestätigen die Bedeutung der Einstellung eines definierten Na/Si -Verhältnisses in NaWG-Lösungen als eine der Grundvoraussetzungen für deren reproduzierbare Eigenschaften und Reaktionen.

Der Einfluß der SiO_2 -Konzentration der NaWG-Lösungen auf den mittleren Kondensationsgrad der Silicatanionen läßt sich anschaulich mit Hilfe der Molybdatriationsmethode nachweisen. Wird eine $6,14\text{M-Na}_{0,61}\text{Si}$ -Lösung ($R = 3,28$) mit Wasser auf eine SiO_2 -Konzentration von 4M bis $0,1\text{M}$ verdünnt und nach mehrwöchiger Standzeit untersucht, so ist der mit abnehmender SiO_2 -Konzentration der Lösungen zunehmende Endanstieg der Molybdatriationskurven ein Hinweis auf einen kleiner werdenden mittleren Kondensationsgrad der Anionen (Bild 7). Bemerkenswert ist, daß der Umsatz der Silicatlösungen mit Molybdänsäure, der im Durchschnitt um 90% SiO_2 liegt, bei der am stärksten verdünnten $0,1\text{M-NaWG}$ -Lösung auf 75% abfällt. Diese Abnahme des Umsatzes wird auf die Bildung hochpolymerer molybdatriaktiver Anionenspezies zurückgeführt, auf die bereits frühere Arbeiten [65, 66] hinweisen. Das Auftreten dieser hochpolymeren Anionen

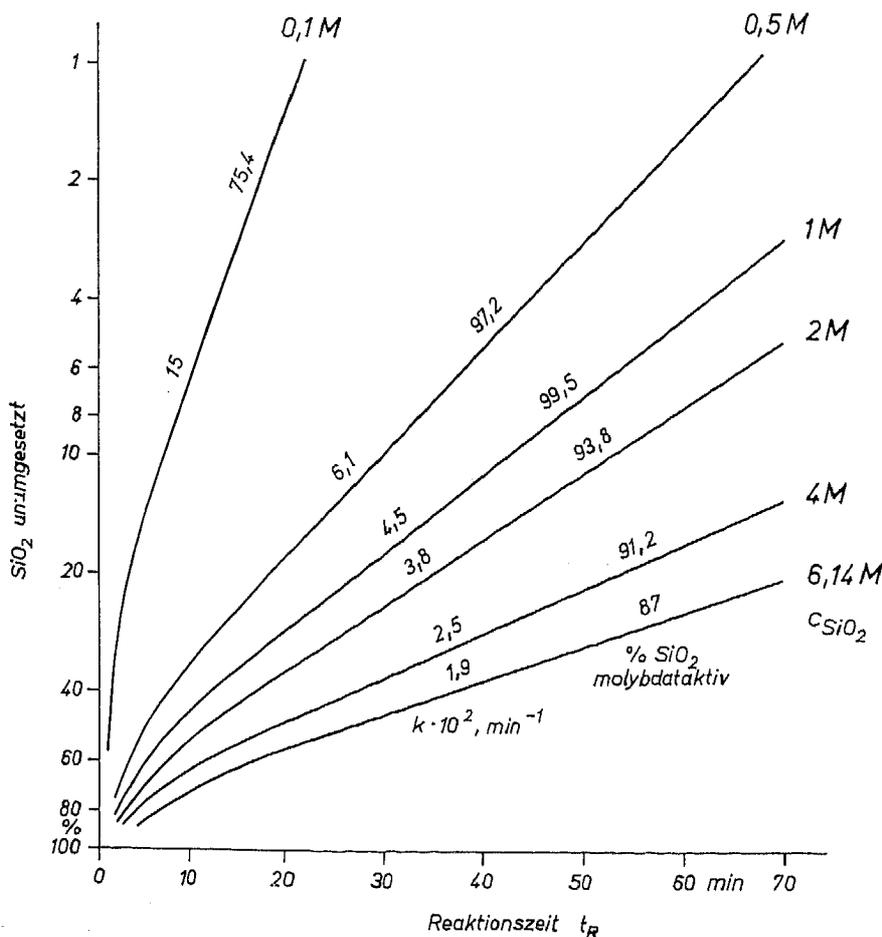


Bild 7 Molybdatriationskurven von NaWG-Lösungen unterschiedlicher SiO_2 -Konzentration; k = Molybdatriationsgeschwindigkeitskonstante; $\text{MV} = 0,61$ bzw. $R = 3,28$

zeigt, lysereaa der Fa Anders NaWG Lösung len Ber det we der Ve reichen grund Instabi gen im

5. Fre

Im vor Verhäl deutun Reakti sind ab sungen metern bei der ten füh von Na erfaßba Zur nä schafte Wasser wendet ben. U hältniss Lösung zentrier setzung wurden praktis der Ani keine U die Na' lich ve Charak Lösung Für ein wurden tionsme

Tabelle

NaWG-Be-zeich-nung

H

P

D

II D

III

a) nicht

Dimethyl-
polymerisa-
molaren
Bildungs-
[64]. Aus
g (Kugel-
Mischun-
en Na/Si-
bildungs-
zwei noch
liegende
Minuten
die auch
n die Be-
trniss in
für deren

zeigt, daß beim Verdünnen der NaWG-Lösungen nicht nur Hydrolysereaktionen ablaufen, wie es bei alkalireicheren Silicatlösungen der Fall ist, sondern auch Kondensationsreaktionen beteiligt sind. Anderson und Mitarb. [66] führen diese Besonderheit verdünnter NaWG-Lösungen auf den relativ niedrigen pH-Wert derartiger Lösungen (pH \approx 10,9) zurück, der die Lösungen in einen instabilen Bereich verschiebt, in dem verstärkt kolloidale Teilchen gebildet werden und Ausfällungen von $\text{SiO}_2 \cdot aq$ erfolgen können. Bei der Verdünnung von im Vergleich zu NaWG-Lösungen alkalireichen Silicatlösungen auf 0,1 M SiO_2 -Konzentration wird aufgrund des höheren pH-Wertes dieser Lösungen die Grenze zum Instabilitätsbereich nicht mehr erreicht, so daß in diesen Lösungen im wesentlichen Hydrolysereaktionen ablaufen.

5. Fremdionengehalt und thermische Vergangenheit

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, daß dem Na/Si-Verhältnis und der SiO_2 -Konzentration eine grundlegende Bedeutung hinsichtlich des Aufbaus, der Eigenschaften und der Reaktionen von NaWG-Lösungen zukommt. Beide Parameter sind aber für eine umfassende Charakterisierung von NaWG-Lösungen nicht ausreichend, da NaWG-Chargen mit gleichen Parametern und vergleichbaren mittleren Kondensationsgraden z.B. bei der Molekularsiebsynthese zu verschiedenen Reaktionsprodukten führen können [67]. Derartige unkontrollierbare Reaktionen von NaWG-Lösungen weisen darauf hin, daß weitere, bisher nicht erfaßbare Unterschiede in den NaWG-Lösungen vorliegen müssen. Zur näheren Untersuchung dieser Einflußgrößen auf die Eigenschaften von NaWG-Lösungen wurden zunächst drei technische Wasserglaslösungen (H, P, D) unterschiedlicher Hersteller verwendet, die analytische Zusammensetzung ist in Tab. 3 angegeben. Um Unterschiede aufgrund der nicht identischen Molverhältnisse und SiO_2 -Konzentrationen zu vermeiden, wurden diese Lösungen durch Zugabe berechneter Mengen NaOH und Aufkonzentrieren bei Raumtemperatur auf die einheitliche Zusammensetzung 6,2 M $\text{Na}_{0,66}\text{Si}$ eingestellt. Mit Hilfe der Molybdattmethode wurden nach mehrwöchigem Stehen der normierten Lösungen praktisch keine Unterschiede im mittleren Kondensationsgrad der Anionen nachgewiesen (Tab. 3). Ebenso war mit der ^{29}Si -NMR keine Unterscheidung der drei Lösungen möglich, obwohl sich die NaWG-Lösungen bei der Molekularsiebsynthese unterschiedlich verhielten. Beide Methoden sind somit für eine genauere Charakterisierung von vergleichbar zusammengesetzten NaWG-Lösungen wenig geeignet.

Für eine weitergehende Charakterisierung der NaWG-Lösungen wurden die Trübungsmethode [65, 68] und die Farbstoffadsorptionsmethode mit Pinacyanolechlorid [68, 69] herangezogen, auf

deren Ergebnisse im folgenden detaillierter eingegangen wird. Beide Methoden sind seit längerer Zeit bekannt und kürzlich hinsichtlich ihrer Aussagemöglichkeiten näher untersucht worden [59, 68]. Nach diesen Untersuchungen werden das Trübungsverfahren nach Fuchs [65] und das Farbstoffadsorptionsverfahren mit Pinacyanolechlorid wenigstens von drei Größen beeinflusst [59]:

- dem mittleren Kondensationsgrad der Silicatanionen,
- dem Fremdionengehalt der Silicatlösungen,
- der thermischen Vergangenheit der Silicatlösungen.

Diese drei Parameter wirken auf die beiden Untersuchungsmethoden in unterschiedlichem Ausmaß ein, so daß nicht in jedem Fall kongruente Ergebnisse erhalten werden. Mit beiden Methoden wurde nun versucht, Unterscheidungen zwischen technischen Wasserglaslösungen gleichen Molverhältnisses und gleicher SiO_2 -Konzentration zu treffen. Das Verfahren nach Fuchs [65] beruht auf der Messung der Trübungszunahme definiert verdünnter Wasserglaslösungen nach Zusatz einer Bariumsalzlösung. Im allgemeinen werden die Streulichtintensitäten über einen Zeitraum von 20 min nach der Bariumsalzzugabe gemessen. Bild 8 zeigt die Trübungskurven der drei normierten NaWG-Lösungen H, D und P, deren relative Streulichtintensitäten sich nach 20 min Reaktionszeit deutlich unterscheiden.

Dem Farbstoffadsorptionsverfahren liegt die Beobachtung zugrunde, daß wäßrige Lösungen organischer Farbstoffe (z.B. Pinacyanolechlorid) ihr Spektrum im sichtbaren Bereich nach Zusatz von Silicatlösungen verändern. Bild 9 zeigt das Spektrum der

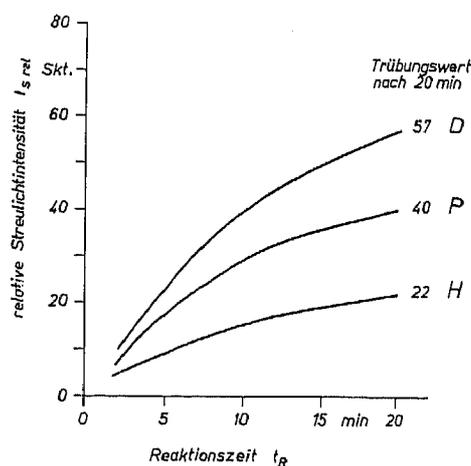


Bild 8 Trübungskurven (Verfahren nach Fuchs [65]) von normierten Wasserglaslösungen verschiedener Hersteller (s. Tab. 3)

Tabelle 3 Analysendaten der untersuchten Na-Wasserglaslösungen

NaWG-Lösung Be- zeich- nung	Hersteller	Analyse	R	Fremdionengehalte/ppm						Molybdattreaktions- geschwindigkeitskonstante $k \cdot 10^2/\text{min}^{-1}$	
				Al ³⁺	Ti ⁴⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Original- lösung	nach Normierung auf 6,2 M $\text{Na}_{0,66}\text{Si}$
H	Henkel (BRD)	5,68 M $\text{Na}_{0,68}\text{Si}$	3,45	159	40	68	16	5	n. b. ^{a)}	1,7	2,2
P	Rudnicki (VR Polen)	5,96 M $\text{Na}_{0,64}\text{Si}$	3,13	259	198	115	31	17	n. b.	1,9	2,1
D	VEB Wasser- glasfabrik Dehnitz (DDR)	5,27 M $\text{Na}_{0,62}\text{Si}$	3,23	155	50	90	21	14	n. b.	2,2	2,2
II D	Laborprodukt (Schmelze fremd- ionendotiert)	6,22 M $\text{Na}_{0,69}\text{Si}$	3,39	408	94	74	21	19	147	2,0	—
III	Laborprodukt	6,22 M $\text{Na}_{0,69}\text{Si}$	3,39	<25	2	8	21	4	70	1,9	—

^{a)} nicht bestimmt

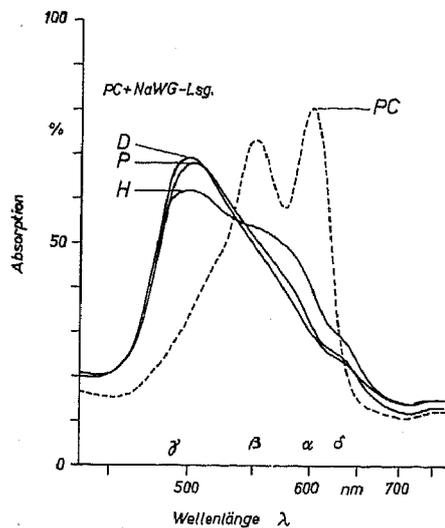


Bild 9 Pinacyanolechlorid-Silicat-Absorptionsspektren technischer NaWG-Lösungen unterschiedlicher Hersteller (s. Tab. 3)

reinen wäßrigen Pinacyanolechlorid- (PC-) Lösung und die Spektren der drei normierten NaWG-Lösungen H, D und P mit Farbstoffzusatz [59]. Das reine Farbstoffspektrum ist im wesentlichen durch zwei Absorptionsbanden (α , β) charakterisiert, die monomeren und dimeren Farbstoffmolekeln zugeordnet werden. Nach Zugabe der NaWG-Lösung zur Farbstofflösung erfolgt eine signifikante Änderung des PC-Spektrums unter Bildung einer neuen Bande (γ), die auf Farbstoffassoziate an polymeren Silicatanionen zurückgeführt wird. Es ist anzunehmen, daß die Intensität der γ -Bande im Zusammenhang mit der Größe bzw. der Ladungsdichte der polymeren Silicatanionen steht. Aus Bild 9 geht hervor, daß die drei normierten NaWG-Lösungen Unterschiede in den Farbstoffspektren aufweisen. In der Reihenfolge der Lösungen $H < P \approx D$ ist eine Intensitätszunahme der γ -Bande zu beobachten. Da der mit der Molybdätmethode gemessene Kondensationsgrad der Silicatanionen in den normierten Lösungen vergleichbar ist, könnten der Fremdionengehalt und die thermische Vergangenheit — oder beide gemeinsam — die Ursache für die unterschiedlichen Spektren und damit für die unterschiedlichen Eigenschaften der Lösungen sein. Diese Ergebnisse zeigen bereits, daß NaWG-Lösungen, die mit der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie und Molybdätmethode als identisch angesehen wurden, mit Hilfe des Trübungs- und Farbstoffadsorptionsverfahrens zu unterscheiden sind. Um eindeutigere Ergebnisse zu erhalten, wurden im Labormaßstab zwei Wassergläser mit unterschiedlichen Fremdionengehalten unter gleichen thermischen Bedingungen erschmolzen und gelöst. Die Zusammensetzung, der Fremdionengehalt und der mittlere Kondensationsgrad der Silicatanionen (k) der beiden Lösungen II D und III sind in Tab. 3 angegeben. Beide Lösungen weisen das gleiche Na/SiO_2 -Verhältnis und einen vergleichbaren mittleren Kondensationsgrad auf. Aus dem Vergleich der Farbstoffspektren der Lösungen II D und III (Bild 10) mit dem Fremdionengehalt der Lösungen geht eindeutig hervor, daß die intensitätsstärkere γ -Bande der Lösung II D durch den höheren Fremdionengehalt verursacht wird.

Zur näheren Untersuchung des Einflusses der Lösebedingungen des Wasserglases und der thermischen Vergangenheit der NaWG-Lösungen auf deren Farbstoffspektren bzw. Eigenschaften wurde ein und dieselbe technische NaWG-Lösung unterschiedliche Zeiten bei konstanter Temperatur (160°C) im Autoklaven thermisch nachbehandelt. Aus den Farbstoffspektren (Bild 11) ist zu erkennen, daß mit zunehmender Zeit der Temperaturbehandlung der Lösung signifikante Änderungen im Farbstoffspektrum auftreten. Mit wachsender Behandlungszeit nimmt die Intensität der γ -Bande ab, bis nach etwa 50 h ein Spektrum erhalten wird, das sich auch nach längerer thermischer Behandlung nicht mehr wesentlich ändert. Es wird davon ausgegangen [59], daß die NaWG-

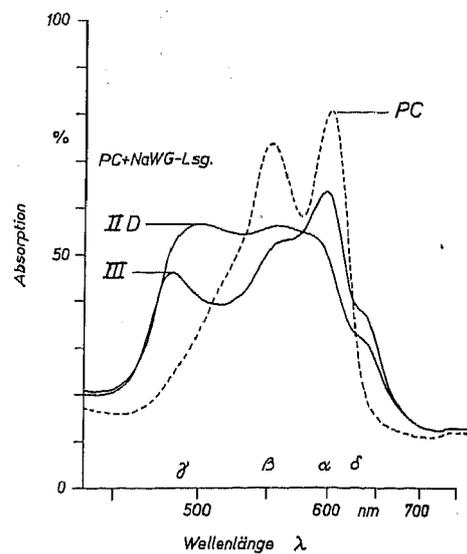


Bild 10 Pinacyanolechlorid-Silicat-Absorptionsspektren labormäßig hergestellter NaWG-Lösungen unterschiedlichen Fremdionengehalts (s. Tab. 3)

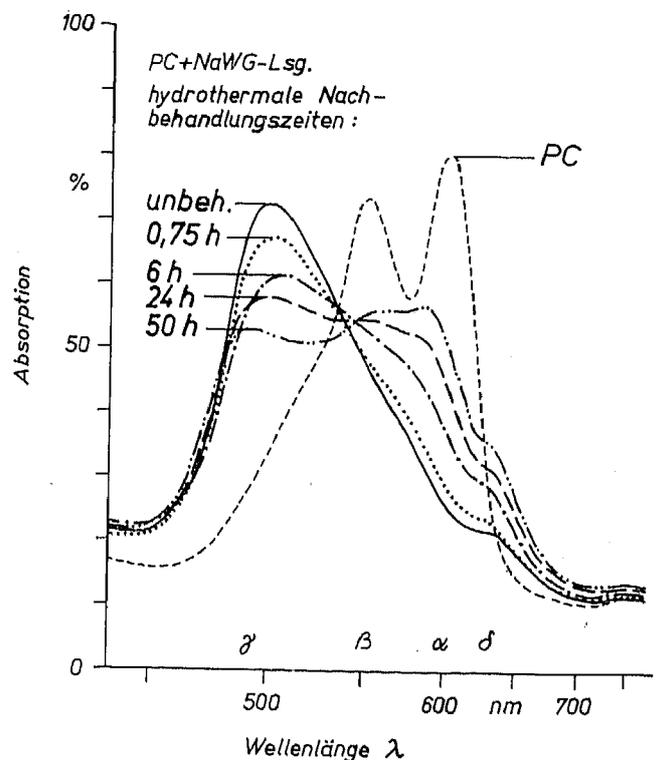


Bild 11 Pinacyanolechlorid-Silicat-Absorptionsspektren einer bei 160°C behandelten technischen NaWG-Lösung ($6,2 \text{ m Na}_{0,61}\text{Si}$)

Lösung einen für diese Temperatur charakteristischen thermischen Gleichgewichtszustand erreicht hat. Dieser Zustand wird nicht nur durch das Silicatanionengleichgewicht bestimmt, sondern auch durch die Menge und die Art des Einbaus von Fremdionen (z.B. Aluminat) in die Silicatanionen und durch die Verteilung der mehrwertigen Fremdkationen, die als Brückenbildner zwischen den Anionenspezies am Aufbau von Assoziaten beteiligt sind.

Der Einfluß unterschiedlicher Lösetemperaturen eines Wasserglases auf die Farbstoffspektren bzw. Eigenschaften der NaWG-Lösung geht aus Bild 12 hervor. Die Spektren der 2 h bei 160°C bzw. 190°C gelösten Proben sind nahezu identisch und entsprechen etwa den Spektren von Lösungen im thermischen Gleichgewichtszustand. Die bei niedrigeren Temperaturen gelösten Gläser zeigen in ihren Spektren eine intensitätsstärkere γ -Bande, die auf einen thermischen Nichtgleichgewichtszustand hinweist.

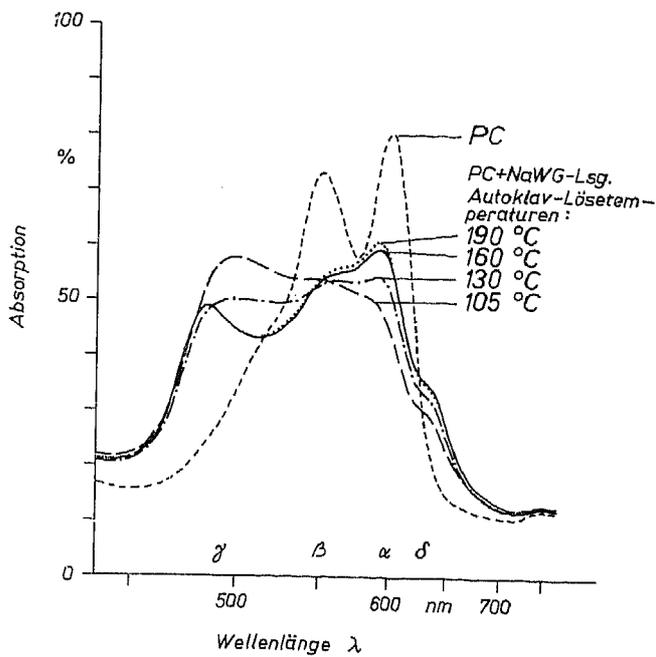


Bild 12 Pinacyanolechlorid-Silicat-Absorptionsspektren von NaWG-Lösungen in Abhängigkeit von der Lösetemperatur des Glases $\text{Na}_{3,00}\text{Si}$; Lösezeit 2 h, C_{SiO_2} der Lösungen 5,4–6,1 M

Wahrscheinlich übt auch die Schmelzvergangenheit der Wassergläser einen Einfluß auf die Eigenschaften der NaWG-Lösungen aus. Derartige Untersuchungen sollten Gegenstand künftiger Arbeiten sein.

Die bisherigen Erfahrungen mit NaWG-Lösungen lassen vermuten, daß auch die Berücksichtigung der beiden Einflußgrößen Fremdionengehalt und thermische Vergangenheit nicht in jedem Fall eine ausreichende Charakterisierung der NaWG-Lösungen ermöglichen, so daß weitere Arbeiten zur Klärung der Problematik der Wasserglaslösungen erforderlich sind.

6. Zur Gleichgewichtseinstellung der Silicatanionen

In einer Reihe von Arbeiten [3, 49, 57 und dort zit. Lit.] wurde gezeigt, daß in wäßrigen Silicatlösungen die Silicatanionen in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegen. Untersuchungen zur Problematik der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung der Silicatanionen in Lösungen [58, 66, 70–72] ergaben, daß ein Gleichgewicht oligomerer Silicatanionen sehr schnell, innerhalb von Minuten [71] bis zu einer Stunde [72], erreicht wird. Wenn jedoch in den Lösungen polymere Teilchen von kolloidalen Dimensionen vorliegen, wie es in NaWG-Lösungen der Fall ist, so bildet sich erst nach längeren Zeiten ein sogenanntes Quasigleichgewicht aus. Dieser Begriff soll deutlich machen, daß die Anionen nur anscheinend in einem Gleichgewichtszustand vorliegen, über längere Zeiten gesehen, jedoch weitere Reaktionen in den Lösungen ablaufen können. Im folgenden wird unter „Gleichgewicht“ stets das Quasigleichgewicht verstanden.

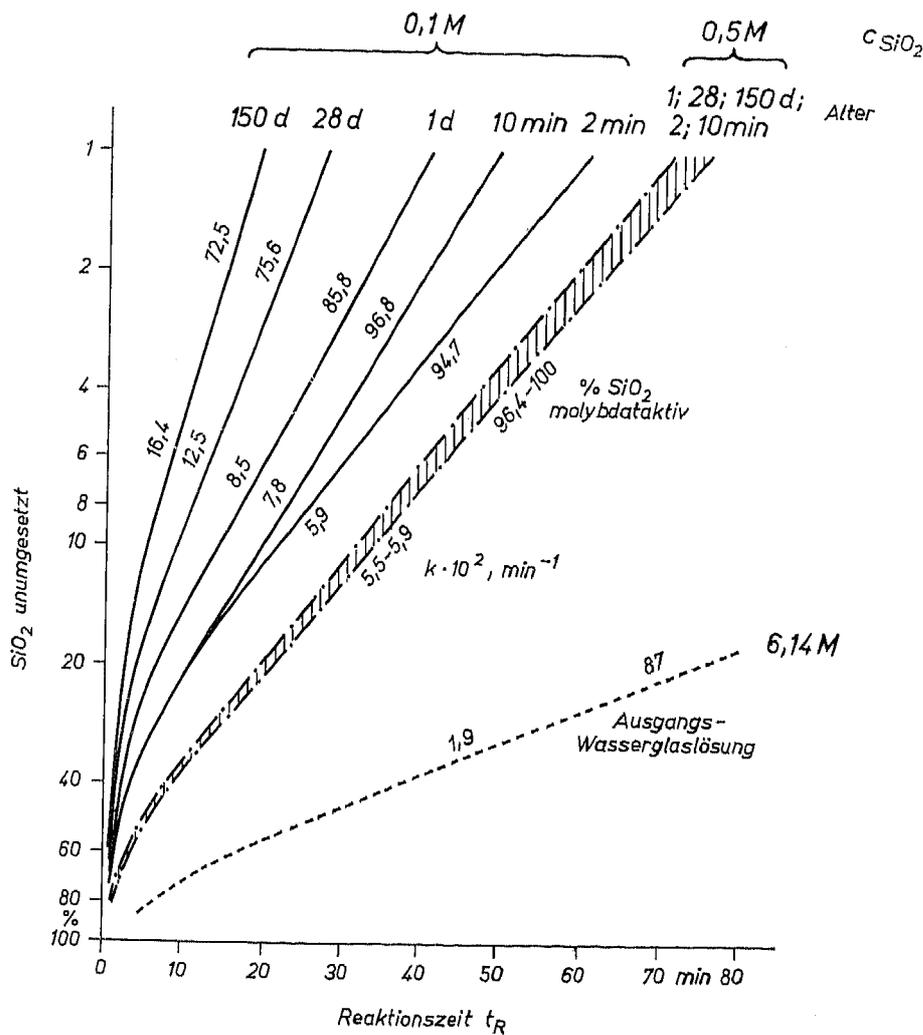


Bild 13 Molybdatreaktionskurven 0,1 M und 0,5 M NaWG-Lösungen ($\text{Na}_{0,01}\text{Si}$) in Abhängigkeit vom Alter der Lösungen

Eine neuere Arbeit [73] über die Gleichgewichtseinstellung in Tetramethylammoniumsilicatlösungen zeigt, daß nicht nur hochpolymere kolloidale Teilchen für eine verlangsamt Gleichgewichtseinstellung verantwortlich sind, sondern auch der Typ der Kationen und die thermische Vergangenheit der Lösungen. Zur Veranschaulichung der Geschwindigkeit der Einstellung des Silicatanionengleichgewichts in verdünnten NaWG-Lösungen sind im Bild 13 die Molybdatreaktionskurven einer auf 0,1M- und 0,5M-SiO₂-Konzentration verdünnten Natriumwasserglaslösung wiedergegeben. Aus dem zunehmenden Endanstieg der Molybdatkurven der 0,1M-Lösung mit wachsender Standzeit nach der Verdünnung ist zu entnehmen, daß die durch Verdünnung bedingten Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen (s. Abschn. 4.) auch nach 28 Tagen noch nicht zum Stillstand gekommen sind. Im Unterschied zur 0,1M-Lösung zeigt die konzentriertere 0,5M-Lösung in Abhängigkeit von ihrem Alter nur geringe Unterschiede im mittleren Kondensationsgrad der Silicatanionen. Daraus folgt, daß in der 0,5M-NaWG-Lösung die Einstellung des Gleichgewichts schneller erfolgt als in der 0,1M-Lösung mit ihrem relativ hohen Gehalt (etwa 25%) an hochpolymeren molybdatinaktiven Silicatanionen.

Für die Praxis gilt im allgemeinen die Orientierung, daß frisch hergestellte NaWG-Lösungen und Lösungen, die in ihrer Zusammensetzung verändert wurden, etwa 2-4 Wochen gelagert werden sollten, um einen ausreichend stabilen Zustand in der Silicatanionenverteilung bzw. im mittleren Kondensationsgrad der Anionen und in der Assoziatbildung zu erreichen.

7. Ausblick

Die Entwicklung und kombinierte Anwendung neuer Untersuchungsmethoden zur Erforschung des Aufbaus und der Reaktionen von Silicatlösungen trugen vor allem in den letzten zehn Jahren entscheidend zur besseren Charakterisierung derartiger Lösungen bei. Jedoch sind die immer wieder festzustellenden unterschiedlichen Reaktionen der Silicatlösungen ein Indiz für nicht ausreichende Kenntnisse über den Aufbau und die Reaktionen insbesondere der Wasserglaslösungen.

Einige Anwendungsprobleme der NaWG-Lösungen lassen sich bereits lösen, wenn eine exakte Kontrolle der Zusammensetzung erfolgt und die Reaktionsbedingungen sehr genau eingehalten werden. Es gibt aber Reaktionen der NaWG-Lösungen, z.B. bei der Molekularsiebsynthese, bei denen die Einhaltung der Zusammensetzung und der Reaktionsbedingungen nicht ausreicht, um qualitätsgerechte Reaktionsprodukte zu erhalten. Hier wird vermutet, daß z.B. durch Einflüsse der thermischen Vergangenheit der NaWG-Lösungen auf deren Anionenverteilung bzw. durch Fremdionen verursachte Assoziatbildungen der Silicatanionen zu bisher nur schwer nachweisbaren Strukturänderungen in den NaWG-Lösungen führen, die Ursache für die unvorhergesehenen Reaktionen sein können. Bei den komplizierten Reaktionen der Molekularsiebbildung spielen mit Sicherheit definierte Anionengruppen [74] aus der breiten Anionenverteilung der NaWG-Lösungen bzw. durch diese Anionen initiierte Anionengruppen eine entscheidende Rolle für die Richtung des Syntheseverlaufs. Diese Zielgruppen in der NaWG-Verteilung können monomer oder oligomer sein, mit zunehmendem Reaktionsverlauf der Molekularsiebsynthese gewinnen aber auch der Aufbau und die Eigenschaften der polymeren Anionenspezies, aus denen durch Hydrolyse- und Reorganisationsreaktionen zu einem bestimmten Zeitpunkt geeignete Bausteine für die Molekularsiebsynthese gebildet werden müssen, an Bedeutung.

Am Beispiel der Molekularsiebsynthese ist abzuleiten, daß eine Chance für genauere Aussagen zum Reaktionsverhalten von NaWG-Lösungen gegeben ist, wenn Methoden entwickelt werden, die auf bestimmte Anionengruppen ansprechen und zu ihrer Charakterisierung beitragen. Methoden, die im wesentlichen nur zu summarischen bzw. zu ungenauen Informationen über den Aufbau von NaWG-Lösungen führen, wie es gegenwärtig zum

Teil noch der Fall ist, tragen wohl zu einer besseren allgemeinen Charakterisierung der NaWG-Lösungen bei, versagen aber bei konkreten Fragestellungen hinsichtlich vorauszubestimmender Reaktionsabläufe.

Das Problem der ausreichenden Charakterisierung von Wasserglaslösungen wird demnach nur zu lösen sein, wenn in Zukunft genügend aussagekräftige Methoden zur Verfügung stehen, die in Kombination ihrer Aussagen eine Identifizierung des gesamten Bereichs der Anionenverteilung und auch den Nachweis und die Identifizierung von Assoziaten der Silicatanionen ermöglichen.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. W. Wieker, Frau Dr. B. Fahlke, den Herren Dr. A.-R. Grimmer, Dr. E. Rönsch und Dr. H. Stade für anregende Diskussionen sowie Frau Ing. U. Böttcher, Frau Dipl.-Chem. E. Sonntag und Herrn Dipl.-Chem. D. Kruschke für präparative und analytische Arbeiten.

Literatur

- [1] Vail, J. G.: Soluble Silicates, New York, Reinhold Publishing Corp., 1952
- [2] Barby, D.; Griffiths, T.; Jaques, A. R.; Pawson, D.: in The Modern Inorganic Chemical Industry, (Ed.: Thomson, R.), London, Verlag, 1977
- [3] Iler, R. K.: The Chemistry of Silica, New York, J. Wiley, 1979, S. 119ff
- [4] Engler, A.: Seifen — Öle — Fette — Wachse **100** (1974) 165
- [5] Friedemann, W.: Glastechn. Ber. **58** (1985) 315
- [6] v. Laufenberg, J.; Novotny, R.: Glastechn. Ber. **56** (1983) 294
- [7] Dent Glasser, L. S.: Chem. in Britain **1982**, 33
- [8] Weldes, H. H.; Lange, K. R.: Ind. Engng. Chem. **61** (1969) 29
- [9] Schweiker, G. C.: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **55** (1978) 36
- [10] Scheler, H.; Rönsch, E.: Mitteilungsbl. chem. Ges. DDR **20** (1982) 149
- [11] Christophlicmk, P.: Glastechn. Ber. **58** (1985) 308
- [12] Novotny, R.: Glastechn. Ber. **58** (1985) 295
- [13] Kunath, C.; Rademacher, O.; Scheler, H.: Z. Chem. **19** (1979) 182
- [14] Marsmann, H. C.: Z. Naturforsch. **29b** (1974) 495
- [15] Engelhardt, G.; Jancke, H.; Hoebbel, D.; Wieker, W.: Z. Chem. **14** (1974) 109
- [16] Gould, R. O.; Lowe, B. M.; McGillp, N. A.: J. chem. Soc., Chem. Comm. **1974**, 720
- [17] Engelhardt, G.; Zeigan, D.; Jancke, H.; Hoebbel, D.; Wieker, W.: Z. anorg. allg. Chem. **418** (1975) 17
- [18] Harris, R. K.; Knight, C. T. G.; Hull, W. E.: ACS-Sympos. Ser. **194** (1982) 79
- [19] Wieker, W.; Hoebbel, D.: Z. anorg. allg. Chem. **366** (1969) 139
- [20] Lentz, C. W.: Inorg. Chem. **3** (1964) 574
- [21] Dent Glasser, L. S.; Sharma, S. K.: Br. Polym. J. **6** (1974) 283
- [22] Tamas, F.; Sarkar, A. K.; Roy, D. M.: Hung. J. Ind. Chem. **5** (1977) 115
- [23] Götz, J.; Masson, C. R.: J. chem. Soc. [London] **1970**, 2683; **1971**, 686
- [24] Kohama, S.; Inoue, H.; Yasuda, T.: J. Polym. Sci. **18** (1980) 2357
- [25] Dutta, P. K.; Shieh, D. C.: Zeolites **5** (1985) 135
- [26] Mysen, B. O.; Virgo, D.; Scarfe, C. M.: Amer. Mineralogist **65** (1980) 690
- [27] Marinangeli, A.; Morelli, M. A.; Simoni, R.; Bertoluzza, A.: Canad. J. Spectrosc. **23** (1978) 173
- [28] TGL 16864, Fachbereichsstandard Grundchemikalien, Natronwasserglas, Technische Forderungen, 1979
- [29] Hoebbel, D.; Garzó, G.; Engelhardt, G.; Ebert, R.; Lippmaa, E.; Alla, M.: Z. anorg. allg. Chem. **465** (1980) 15
- [30] Marsmann, H.; Löwer, R.: Chemiker-Ztg. **97** (1973) 660
- [31] Grimmer, A.-R.; v. Lampe, F.; Mägi, M.: Chem. Physics Letters **132** (1986) 549
- [32] Mägi, M.; Lippmaa, E.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A.-R.: J. physio. Chem. **88** (1984) 1518
- [33] Grimmer, A. R.: Mitteilungsbl. chem. Ges. DDR **31** (1984) 200

- [34] Engelhardt, G.: unveröffentlichte Messung
- [35] Dupree, R.; Holland, D.; McMillan, P. W.; Pettifer, R. F.: J. Non-Cryst. Solids **68** (1984) 399
- [36] Grimmer, A.-R.; Mägi, M.; Hähmert, M.; Stade, H.; Samoson, A.; Wieker, W.; Lippmaa, E.: Physics Chem. Glasses **25** (1984) 105
- [37] Engelhardt, G.; Hoebbel, D.; Ebert, R.: unveröffentlicht
- [38] Heidemann, D.; Hübert, C.; Starke, P.: Veröffentlichung in Vorbereitung
- [39] Maciel, G. E.; Sindorf, D. W.: J. Amer. chem. Soc. **102** (1980) 7606
- [40] Grimmer, A.-R.; Starke, P.; Wieker, W.; Mägi, M.: Z. Chem. **22** (1982) 44
- [41] Grimmer, A.-R.: Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ., Jena, im Druck
- [42] Grimmer, A.-R.; Rosenberger, H.; Bürger, H.; Vogel, W.: J. Non-Cryst. Solids, Manuskript eingereicht
- [43] Harris, R. K.; Knight, C. T. G.: J. chem. Soc., Faraday Trans. II. **70** (1983) 1525
- [44] Engelhardt, G.; Hoebbel, D.: J. chem. Soc., Chem. Commun., **1984**, 514
- [45] McCormick, A. V.; Bell, A. T.; Radke, C. J.: Zeolites **7** (1987) 183
- [46] Dent Glasser, L. S.; Lachowski, E. E.; Cameron, G. G.: J. appl. chem. Biotechnol. **27** (1977) 39
- [47] Svenson, I. L.; Sjöberg, S.; Ötman, L. O.: J. chem. Soc., Faraday Trans. I. **82** (1986) 3635
- [48] Hoebbel, D.; Garzó, G.; Engelhardt, G.; Jancke, H.; Franke, P.; Wieker, W.: Z. anorg. allg. Chem. **424** (1976) 115
- [49] Ray, N. H.; Pluisted, R. J.: J. chem. Soc., Dalton Trans. **1983**, 475
- [50] Hoebbel, D.; Garzó, G.; Engelhardt, G.; Vargha, A.: Z. anorg. allg. Chem. **404** (1982) 31
- [51] Hoebbel, D.; Vargha, A.; Fahlke, B.; Engelhardt, G.: Z. anorg. allg. Chem. **521** (1985) 61
- [52] Hoebbel, D.; Vargha, A.; Engelhardt, G.; Újszászy, K.: Z. anorg. allg. Chem. **500** (1984) 85
- [53] Rademacher, O.; Ziemens, D.; Scheler, H.: Z. anorg. allg. Chem. **519** (1984) 165
- [54] Thouvenot, R.; Hervé, G.: Nouveau J. Chim. **10** (1986) 479
- [55] Groenen, E. J. J.; Kortbeek, A. G. T. G.; Mackey, M.; Sudmeijer, O.: Zeolites **6** (1986) 403
- [56] Kajiwara, M.; Yamamoto, N.: Polymer Commun. **24** (1983) 150
- [57] Iler, R. K.: Soluble Silicates (Ed.: Falcone, J. S.), Washington, ACS Symposium Series **194** (1982) 95
- [58] Walker, A. J.; Whitehead, N.: J. appl. Chem. **16** (1966) 230
- [59] Hoebbel, D.; Ebert, R.; Wieker, W.; Assmann, E.; Mende, H.: Z. anorg. allg. Chem., im Druck
- [60] Engelhardt, G.; Hoebbel, D.: Z. Chem. **23** (1983) 33
- [61] Thilo, E.; Wieker, W.; Stade, H.: Z. anorg. allg. Chem. **340** (1965) 261
- [62] Alvarez, R.; Sparks, D. L.: Nature [London] **318** (1985) 649
- [63] Harris, R. K.; Jones, J.; Knight, C. T. G.: J. molecular Struct. **69** (1980) 95
- [64] Ebert, R.; Hoebbel, D.; Ohme, R.; Ballschuh, R.: Silikatechnik **38** (1987) 198
- [65] Fuchs, R.: Berlin, AdW der DDR, Dissertation, 1969; Rönsch, E.; Scheler, H.; Ruland, R.: Z. Chem. **19** (1979) 183
- [66] Anderson, K. R.; Dent Glasser, L. S.; Smith, D. N.: ACS-Symposium Series Nr. **194** (1982) 115
- [67] Freund, E. F.: J. Cryst. Growth **34** (1976) 11
- [68] Ebert, R.; Hoebbel, D.: Z. Chem., in Vorbereitung
- [69] Merrill, R. C.; Spencer, R. W.; Getty, R.: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 2460
- [70] Lagerström, G.: Acta chem. scand. **13** (1959) 722
- [71] Dent Glasser, L. S.; Lachowski, E. E.: J. chem. Soc., Dalton Trans., **1980**, 393
- [72] Harris, R. K.; Jones, J.; Knight, C. T. G.; Newman, R. H.: J. Mol. Liq. **29** (1984) 63
- [73] Knight, C. T. G.; Kirkpatrick, R. J.; Oldfield, E.: J. chem. Soc., Chem. Commun. **1986**, 66
- [74] Barrer, R. M.: Hydrothermal Chemistry of Zeolites, New York, London, Academic Press, 1982, S. 109 ff.

eingegangen am 4. November 1987

ZCA 9213

Anwendung „künstlicher Intelligenz“ in der Chemie;¹⁾ Computersimulationen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Bernhard Adler, Sven Dohers

Kombinat VEB Chemische Werke Buna Schkopau, HA Analytik, Schkopau, DDR-4212

Bernd Eitner

VEB Kombinat Schwedt, Hydrierwerk Zeitz

Lutz Felgner*), Gudrun Mertsching, Eduard Sorkau

Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, Otto-Nuschke-Str., Merseburg, DDR-4200

Summary

The proceedings of chemical structure descriptors for structure-activity studies is proposed. These descriptors are based on the set of properties distributed in a topological space (molecular graph). It dominates perceptions of empirical descriptors or of autocorrelation descriptors from physical properties of atoms, for instance, of electronegativities, polarisations or volumes of chemical groups. The choice between these different methods is determined by the type of interactions of chemical compound with the receptor. By means of pattern recognition techniques you can make a classification of molecules on the base of the activity features. As well we obtain fuzzy results with 75-95% probabilities only.

¹⁾ Teil 4, Teil 1 bis 3 siehe [1]

*) jetzige Adresse: VEB Chemiekombinat Bitterfeld

1. Problemstellung

Neben der Syntheseplanung [2] und den Struktur-Raum-Studien [3, 4] bildet die Simulation von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen eine fundamentale Aufgabenstellung des computergestützten Moleküldesigns. Von einer gegebenen Struktur soll eine Aussage über deren Wirkung, Aktivität, d.h. Eigenschaft im weitesten Sinne, getroffen werden:

$$\text{„Eigenschaft“} = f(\text{„Struktur“}). \quad (1)$$

Oft liegen keine Aussagen über die Funktionalität f vor bzw. können z. B. aus ökonomischen Gründen zunächst gar nicht ermittelt werden. Wie man dennoch durch formale Struktur-Eigen-