

UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMISCHEN ZERSETZUNG VON BORATEN

I. Untersuchungen an borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

E. Hartung¹, K. Heide¹, R. Naumann², K.H. Jost³ und W. Hilmer³

1 FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA, SEKTION CHEMIE, „OTTO-SCHOTT-INSTITUT“ DDR-6900 JENA, SELLIERSTR 6

2 BERGAKADEMIE FREIBERG/SA. SEKTION CHEMIE

3 ZENTRALINSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER ADW DER DDR BERLIN-ADLERSHOF

(Eingegangen am 30 Juli, 1982)

In spite of numerous investigations the literature data on the thermal decomposition of borax are contradictory. On the basis of thermal, X-ray, gas analytical and optical investigations this fact can be attributed to the complex decomposition mechanism. After the release of about 8 mole water the reaction product is an X-ray amorphous phase, having the thermal behaviour of glass. From this glass sodium diborate ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) crystallizes between $500\text{--}600^\circ$ with further mass loss. Sodium diborate decomposes from about 700° incongruently yielding NaBO_2 vapor and B_2O_3 glass phase. After evaporation of NaBO_2 is completed the rate of evaporation of B_2O_3 increases considerably.

Für die Herstellung von Borosilikatgläsern ist Borax ein wesentlicher Gemeengebestandteil. Zur Optimierung der Schmelzbedingungen müssen die Reaktionsabläufe im Gemenge bekannt sein. Das thermische Verhalten der einzelnen Gemeengekomponenten ist die Grundlage für Gemengeuntersuchungen. Besonderes Interesse besitzen bei der thermischen Zersetzung auftretende aktive Zwischenphasen.

Trotz zahlreicher Untersuchungen über den thermischen Abbau von Borax sind die Angaben zum Zersetzungsmechanismus nach wie vor nicht widerspruchsfrei [1–4]. In der Regel wird in der Literatur [3,4] der thermische Abbau durch eine thermochemische Reaktionsgleichung beschrieben, aus der die Bildung definierter Hydratphasen abgeleitet wird. Unter dynamischen Bedingungen erhält man die in Abb.1 gezeigten DTA- und TG-Kurven. Hierbei fällt auf, dass den drei endothermen Effekten in der DTA-Kurve im Temperaturbereich zwischen 60° und 200° nur zwei Stufen in der TG-Kurve gegenüberstehen. Nach Abgabe von mehr als 80% des enthaltenen Kristallwassers ist ab ca. 250° eine kontinuierliche Masseänderung bis etwa 550° nachweisbar, die sich im Bereich des exothermen Effektes nochmals geringfügig, aber charakteristisch ändert.

Bei diesen Experimenten wird der Masseverlust von 10 Molen Wasser (47,12 %) nach



auch bei der Analyse von frisch präparierten Einkristallen maximal bis zu 96%

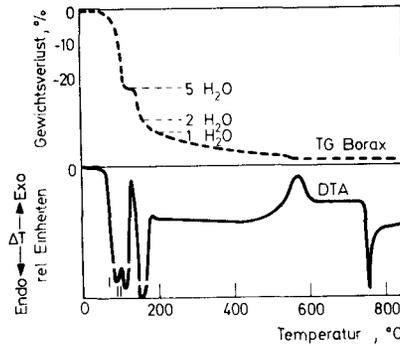


Abb.1 Der thermische Abbau von Borax unter temperaturdynamischen Bedingungen (10 K/min)

erreicht. Hieraus muss abgeleitet werden, dass die thermische Zersetzung von Borax nicht durch ein einfaches stöchiometrisches Abbauschema beschrieben werden kann. Diese allgemeine Aussage kann durch verschiedene Literaturangaben [1,2,4] bestätigt werden, wobei jedoch ein direkter Vergleich schwierig ist, da eine eindeutige Charakterisierung der Ausgangsprodukte in der Regel nicht gegeben ist. Ein Ziel dieser Untersuchungen ist die Bestimmung der Reproduzierbarkeit des thermischen Abbaus von definiertem Ausgangsmaterial. Durch Kombination mit einer simultanen Gasanalyse sollte weiter festgestellt werden, bei welcher Temperatur und in welcher Form Bor flüchtig wird.

Experimentelle Grundlagen

Für die Analysenproben wurde technisches Borax aus wässriger Lösung durch Umkristallisation gereinigt und als Dekahydratkristalle abgeschieden. Die wasserklaren Kristalle wurden mikroskopisch analysiert und auf ihre Homogenität geprüft. Bei längerem Stehen an Luft werden die Kristalle trüb und überziehen sich mit einer Schicht Pentahydrat. Wenn möglich wurden einzelne, optisch klare Einkristalle zur Analyse verwendet, ohne eine mechanische Zerkleinerung. Es konnte festgestellt werden, dass in Abhängigkeit von der Mahldauer in zunehmenden Masse bereits bei Zimmertemperatur Pentahydrat gebildet wird. Dies erschwert besonders die Herstellung reproduzierbarer röntgenographischer Aufnahmen von Borax. Durch die Präparation feinkristalliner Boraxniederschläge konnte dieses Problem umgangen werden. Der thermische Abbau der feinkristallinen Niederschläge ist mit dem Abbau von Einkristallen in Übereinstimmung zu bringen.

Die thermoanalytischen Untersuchungen (DTA und TG) erfolgten unter definierter Gasatmosphäre (Argon, 8 l/h) bzw. im Vakuum (Anfangsdruck ca. 6×10^{-4} Pa (ca. 5×10^{-6} Torr)) mit einem Thermoanalyzer TA 1 Mettler Instr. AG, Schweiz. Er-

gänzend hierzu erfolgten Messungen mit einem Q-Derivatographen MOM Budapest, Ungarn, unter Verwendung eines Labyrinthtiegels.

Die Charakterisierung der Zwischenprodukte erfolgte polarisationsmikroskopisch (PolMi A mit Heitzisch, VEB Carl Zeiss Jena) und röntgenographisch (Guinier-Kamera nach de Wolff, und Guinier-Lenne-Kamera für Hochtemperaturaufnahmen, beides Enraf-Nonius, Holland) an abgeschreckten Proben bzw. unter temperaturdynamischen Bedingungen.

Simultan zum thermischen Abbau im Vakuum wurden mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMG 101 Balzers, Liechtenstein) die freigesetzten Gase analysiert. Da mit kommerziellen TG-MS-Interface leicht kondensierbare Dämpfe nur in einem sehr begrenztem Temperaturbereich analysiert werden können, wurde ein spezieller Vakuumofen entwickelt, der eine Verdampfung der Probe unmittelbar unter der Ionenquelle nach einem vorgegebenen Aufheizprogramm möglich machte. Die Aufnahmebedingungen für die verschiedenen Analysetechniken sind in Tab.1 zusammengefasst.

Messergebnisse und Diskussion

Wie aus Abb.2 zu sehen ist können unter temperaturdynamischen Bedingungen bei Atmosphärendruck die einzelnen Abbaustufen der thermischen Zersetzung durch Variation der Analysenparameter, wie Aufheizgeschwindigkeit und Probenmenge, nicht in getrennte Einzelreaktionen aufgelöst werden. Im Hochvakuum setzt die Zersetzung von Borax bereits bei dem Evakuierungsvorgang ein, so dass ein einphasiges Ausgangsprodukt zu Beginn der thermischen Behandlung nicht vorliegt.

Durch die quasi-isotherme-isobare Analyse (Abb.3) wird deutlich, dass die Effekte I und II in Abb.1 das Ergebnis zweier unterschiedlicher Vorgänge sind. Der erste thermische Effekt ist ganz offensichtlich bei diesen Bedingungen nicht mit einem Masseverlust verbunden. Die zweite Reaktion entspricht einer isothermen Verdampfung von 5 Molen H_2O . Im weiteren Verlauf unterscheiden sich die Ergebnisse, die unter quasi-Gleichgewichtsbedingungen erhalten wurden, nicht wesentlich von denen unter temperaturdynamischem Heizregime (s. DTA-Kurven in Abb. 1 und 3). Polarisationsoptische Beobachtungen des Zersetzungs Vorganges geben eine Erklärung für das thermische Verhalten. Bei einer Analyse im offenen System unter temperaturdynamischen Bedingungen (10 K/min) ist bereits die Bildung von Pentahydrat als Festkörperzerstanzungsprodukt ab 60° zu beobachten. Bringt man die Probe jedoch schlagartig auf einen auf 90° vorgeheizten Objektträger, so bleibt sie klar durchsichtig, die Doppelbrechung sinkt und der Kristall schmilzt kongruent. Nach kurzer Zeit lässt sich in der relativ viskosen Schmelze die Bildung idiomorpher Pentahydratkristalle beobachten (Abb.4).

Die thermische Behandlung von Borax führt demnach in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit und dem sich dabei einstellenden H_2O -Partialdruck zu zwei Pentahydratphasen unterschiedlicher thermischer Aktivität. Beide Vorgänge laufen

Tabelle 1 Analysenbedingungen

Gerät	TA 1	Q-Derivatograph	QMG 101	Röntgen	PolMi A
Probe	Einkristall Pulver	Pulver	Einkristall Pulver	Pulver	Einkristall
Einwaage, mg	10–50	ca. 300	10–50	10–20	ca.5
Aufheiz- geschw. K/min	6 (1,4,10)	1,25 Q-DTA=0,5 mg/min	5,6,8	ca.5	ca.6 isotherm
Atmosphäre	HV (10^{-4} Pa)	selbsterzeugt 0,1 MPa	HV (10^{-4} Pa)	N ₂	Luft, stehend
Tiegel material	Pt, Al ₂ O ₃	Pt	Pt, Al ₂ O ₃	Pt	SiO ₂ -Glas
Tiegelform	Mikro, konisch	Labyrinth	Mikro, Makro zylindr.	Netz	Objekt - träger
T-Messung (Pt/PtRh- Thermoelement)	am Proben- tiegel	am Proben- tiegel	am Proben- tiegel	am Netz	am Objekt- träger
T-Eichung	ICTA	ICTA	CaCO ₃	Pt	ICTA

Siehe Ref.6.

CaCO₃-Zersetzung auf der Thermowaage unter den gleichen Bedingungen wie bei der MS-Analyse mit ICTA-Temperaturstandards geeicht.

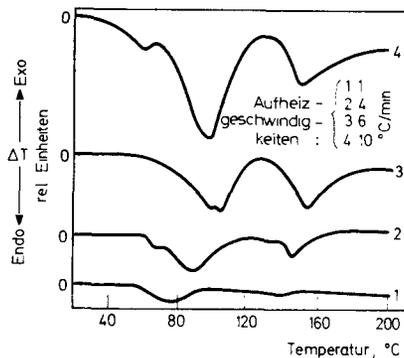


Abb.2 DTA-Kurven des thermischen Abbaus von Borax bei unterschiedlicher Aufheizgeschwindigkeit und konstanter Einwaage (10 mg)

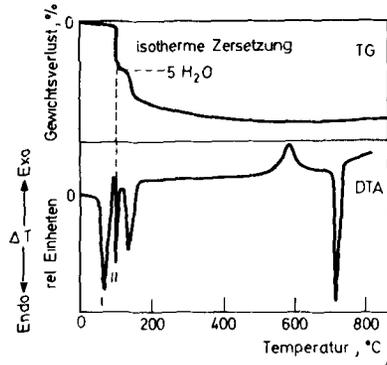


Abb.3 Der thermische Abbau von Borax unter quasi-isobaren Bedingungen (Q-Derivatograph)

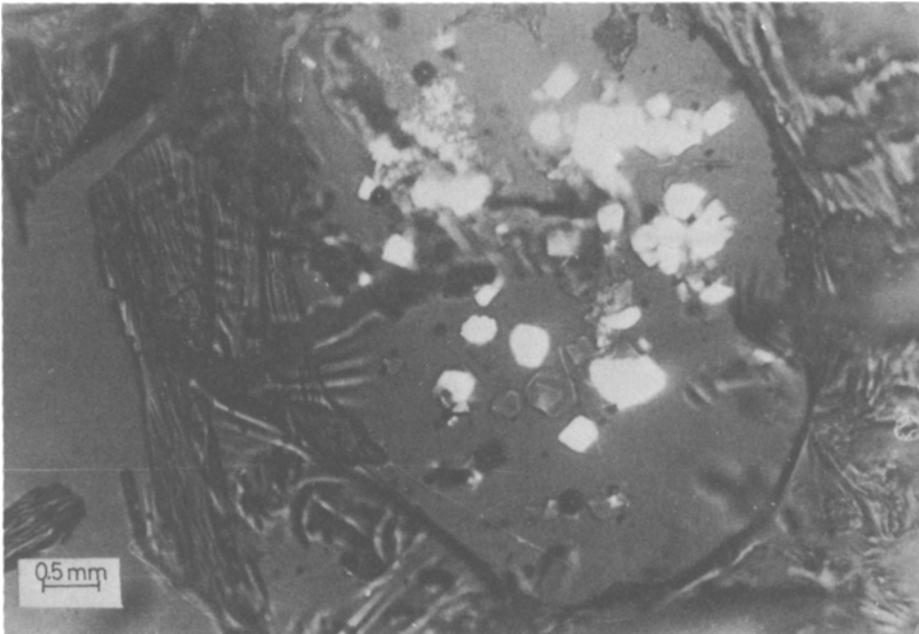


Abb.4 Bildung idiomorpher Pentahydratkristalle aus einer Boraxschmelze nach plötzlichem Aufheizen von Borax auf 90°. Polarisatoren 80° gekreuzt

mit unterschiedlicher Intensität bei der thermischen Behandlung von Borax nebeneinander ab. Die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften einer kongruenten Boraxschmelze und eines feinkristallinen Pentahydrates sind eine Erklärung für die beobachteten starken Schwankungen in der Kinetik der Borax-Wechselwirkung mit anderen Komponenten.

Tabelle 2 *d*-Werte der Kristallisationsprodukte aus der amorphen Na- Boraxschmelze (pm)

experimentelle Werte		berechnete Werte ¹ für Na ₂ O·2B ₂ O ₃	
580–710 ⁰	nach Abschrecken der Proben bei 650 ⁰		hkl
644	647	645,3	011, 0 $\bar{1}\bar{1}$
575	588	575,6	10 $\bar{1}$
535	529	532,5	101
525		524,6	1 $\bar{1}$ 0
517	516	514,8	110
466	462	462,5	1 $\bar{1}$ 1
435	436	434,7	012, 0 $\bar{1}\bar{2}$
430	430	430,2	020
408	408	406,3	0 $\bar{2}$ 1, 02 $\bar{1}$
392,5	392	391,1	102
344,5	344	342,1	1 $\bar{2}$ 1
330,5	330	329,1	0 $\bar{1}$ 3
300,5	300	308,0	12 $\bar{2}$
282,0	282	280,8	0 $\bar{3}$ 1, 03 $\bar{1}$
257,5	257	257,5	1 $\bar{3}$ 1
237,2	237	237,2	2 $\bar{1}$ 3
221,0	221	221,9	222
205,7	206	205,5	01 $\bar{5}$, 14 $\bar{0}$
189,6		189,3	14 $\bar{2}$
187,0		186,9	32 $\bar{2}$
182,5		182,0	14 $\bar{3}$

¹Gitterkonstanten nach Strunz „Mineralogische Tabellen“ (*d*-Werte entsprechen den Werten nach PDF 27–656)

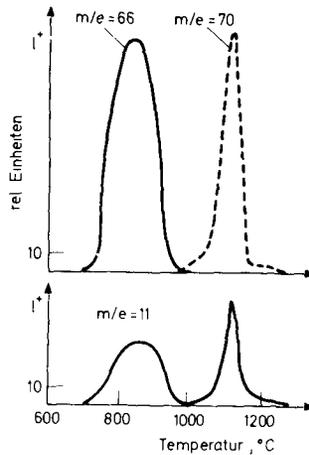
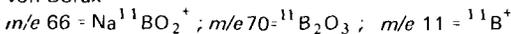


Abb.5 Massenspektrometrische Analyse der Verdampfung von Bor aus dem Zersetzungsprodukt von Borax



Nach der röntgenographischen Analyse unter temperaturdynamischen Bedingungen und an abgeschreckten Proben erfolgt der thermische Abbau immer über eine Pentahydratphase, wobei es sehr schwierig ist, die Pentahydratbildung bei der Präparation zu verhindern. Zwischen 200^o und 540^o liegt ein röntgenamorpher Bereich vor, der auf Grund der thermischen Analyse als eine glasig-amorphe Na-Boratphase mit OH-Gruppen charakterisiert werden kann [5]. Die Kristallisation dieses Glases erfolgt zwischen 540 und 600^o mit einer maximalen Geschwindigkeit bei ca. 580^o. Röntgenographisch kann die Kristallphase eindeutig als Natrium-Diborat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) charakterisiert werden (Tab.2). Der Kristallisationsvorgang ist mit einer signifikanten Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit verbunden. Aus der TG-Kurve ergibt sich jedoch, dass auch oberhalb dieser Temperatur OH-Gruppen in der Struktur enthalten sind. Unter Normaldruck war Bor in der Dampfphase nicht nachweisbar, was durch die Konstruktion des Interfaces erklärt wird. Unter Hochvakuumbedingungen kann ab 700^o ein zweistufiger Verdampfungsvorgang beobachtet werden. Zwischen 700^o und 1050^o besteht die Dampfphase aus NaBO_2 ($m/e = 66$, NaBO_2^+) (Abb.5). Dimere und höhere Polymere waren nicht nachweisbar. Wenn die Metaboratverdampfung beendet ist, beginnt in einer zweiten Stufe zwischen 1050 und ca. 1300^o die Verdampfung von B_2O_3 . Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass Na-Diborat bei der thermischen Behandlung in Na-Metaborat und B_2O_3 -Schmelze inkongruent zerfällt.

Unter Normaldruckbedingungen lässt sich thermogravimetrisch ebenfalls eine zweistufige Masseänderung nachweisen. Der Beginn der Verdampfung ist jedoch zu höheren Temperaturen (ca. 900^o) verschoben, so dass sich die Metaboratverdampfung und B_2O_3 -Verdampfung teilweise überlagern.

Literatur

- 1 E. Bader, Silikattechnik, 28 (1977) 23.
- 2 F.R. Giese und P.F. Kerr, Bull.Geol.Soc. Amer., 70 (1959). 1608.
- 3 K. Herr, Diplomarbeit, Clausthal-Zellerfeld, 1975.
- 4 N.A. Karazanow und E.G. Gabdzanov, Zh. Neorg.Chim., 11 (1966) 1401.
- 5 E. Hartung und K. Heide, Kristall u. Technik, 8 (1978) K53.
- 6 K. Heide, Silikattechnik, 24 (3) (1973) 97.

Zusammenfassung — Trotz zahlreicher Untersuchungen sind die Angaben über die thermische Zersetzung von Borax in der Literatur widersprüchlich. Auf der Grundlage thermischer, röntgenographischer, gasanalytischer und optischer Untersuchungen kann dieser Sachverhalt auf einen komplexen Zersetzungsmechanismus zurückgeführt werden. Reaktionsprodukt nach der Abgabe von ca. 8 Molen Wasser ist eine röntgenamorphe Phase mit den thermischen Eigenschaften eines Glases. Zwischen 500 und 600° kristallisiert aus diesem Glas unter weiterem Masseverlust Na-Diborat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$). Dieses zersetzt sich ab ca. 700° inkongruent in eine dampfförmige NaBO_2 – und glasige B_2O_3 -Phase. Nach Beendigung der Metaboratverdampfung steigt die B_2O_3 -Verdampfungsgeschwindigkeit stark an.

Резюме — Несмотря на многочисленные исследования, литературные данные по термическому разложению боры являются противоречивыми. На основании термических, рентгенографических, газ-аналитических и оптических исследований этот факт может быть обусловлен сложным механизмом ее разложения. После выделения приблизительно 8 молей воды, реакционный продукт является рентгенографически аморфным и обладающий термическим характером стекла. При дальнейшей потере веса между 500–600° из этого стекла кристаллизуется диборат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Диборат натрия инконгруэнтно разлагается, давая газообразный NaBO_2 и стеклообразный B_2O_3 . После полного испарения NaBO_2 , значительно увеличивается скорость испарения B_2O_3 .