

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. Hartung*¹, *K. Heide*¹, *R. Naumann*², *K.H. Jost*³ und *W. Hilmer*³

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 Zersetzungmechanismus 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%

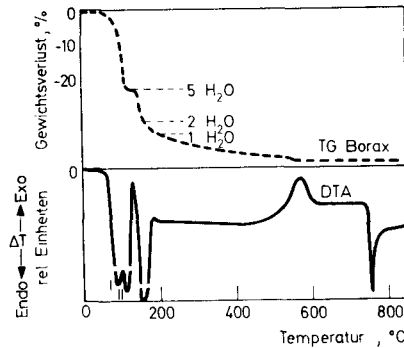


Abb.1 Der thermische Abbau von Borax unter temperaturdynamischen Bedingungen (10 K/min)

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-