

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

77. JAHRGANG

NR. 3 · SEITE 109–148

7. FEBRUAR 1965

Zur Struktur und zum Kristallisierungsverhalten der Gläser [*]

VON DR. W. VOGEL

SAALE-GLAS GMBH., JENA

Fast alle optischen und technischen Gläser enthalten Mikroheterogenitäten, die sich elektronenmikroskopisch sichtbar machen lassen. Die Größe dieser tropfenförmigen Entmischungsbezirke (20 bis 500 Å) hängt u. a. von der Zusammensetzung des Glases, seiner Temperaturvergangenheit, der Feldstärke der Kationen sowie von der angrenzenden Gasatmosphäre ab. In einigen Fällen konnten sowohl die Entmischungsbezirke als auch die umgebende Phase isoliert werden. – Die Herstellung wertvoller ultramikrokristalliner keramischer Werkstoffe aus Glas und photosensibler Gläser ist auf gesteuerte Entmischungsvorgänge mit folgender Kristallisation zurückzuführen.

I. Die klassischen Glasstrukturanschauungen

Beim Schmelzen eines Glasrohstoffgemengesatzes gehen die kristallinen Rohstoffe in eine zähflüssige Schmelze über, die bei schneller Unterkühlung glasig-amorph erstarrt. Die zum Schmelzen aufgewendete Energie wird bei der glasig-amorphen Erstarrung nicht wieder völlig frei. Alle Gläser sind daher beträchtlich energiereicher als die kristallinen Rohstoffe, aus denen sie entstanden sind, und befinden sich somit in einem metastabilen Zustand. Diese Energiereserve der Gläser gegenüber ihren kristallinen Ausgangsprodukten ist die Triebkraft für viele Vorgänge, die sich im Glase ungelenkt oder gelenkt abspielen können.

In den letzten 40 Jahren entwickelten sich die verschiedenartigsten Ansichten über die Feinstruktur der Gläser. Zunächst verglich G. Tammann [1] die Struktur des Glases mit derjenigen von Flüssigkeiten. Durch die hohe Viscosität der Glasschmelzen soll die Flüssigkeitsstruktur bei schneller Unterkühlung weitestgehend erhalten bleiben und fixiert werden. V. M. Goldschmidt [2] leitete aus seinen kristallchemischen Arbeiten die Erkenntnis ab, daß die Fähigkeit einer einfachen Verbindung, nach dem Schmelzen leicht glasig zu erstarren, von den Größenverhältnissen der Ionen abhängt.

[*] Eine ausführliche Behandlung dieses Themas erscheint in Kürze: W. Vogel: Struktur und Kristallisierungsverhalten der Gläser. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, voraussichtlich 1965.

[1] G. Tammann: Kristallisieren und Schmelzen. Barth, Leipzig 1903; Der Glaszustand. Voss, Leipzig 1933; Aggregatzustände. Voss, Leipzig, 1923, 2. Auflage.

[2] V. M. Goldschmidt, Skr. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Math.-naturvidensk.: Kl. 1926, Nr. 8, S. 7.

Ein Oxyd oder eine einfache Verbindung soll nur dann zur Glasbildung fähig sein, wenn das Verhältnis der Kationen- zu den Anionenradien ($r_K:r_A$) zwischen 0,2 und 0,4 liegt. Diese Bedingung trifft für die Hauptglasbildner wie SiO_2 , B_2O_3 und P_2O_5 zu. Die Theorie fand in der glasigen Erstarrung von BeF_2 , das gleichfalls obige Bedingung erfüllt, eine überzeugende Bestätigung. Im übrigen sollen für die Ausbildung einer Glasstruktur die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie in der Kristallchemie gelten.

A. Netzwerktheorie

Während man bis dahin vorwiegend versuchte, die bekannten Glaseigenschaften durch eine Theorie über die Glasstruktur zu ordnen und zu deuten, brachte die Hypothese von Zachariasen [3] (1932), welche durch röntgenographische Untersuchungen von Warren [4] (1933) gestützt wurde, einen sprunghaften Fortschritt: Es wurde in beschränktem Maße erstmals möglich, Glaseigenschaften aus Daten der das Glas aufbauenden Ionen zu berechnen. Die Zachariasen-Warrensche Hypothese legt als kleinste Baueinheit, beispielsweise eines SiO_2 -Glases, das $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zugrunde. Solche Tetraeder sollen jedoch nicht wie in den kristallisierten Verbindungen gleichmäßig miteinander zu einem räumlichen Netzwerk verknüpft sein, wie es von Bragg in

[3] W. J. Zachariasen, J. Amer. chem. Soc. 54, 3841 (1932).

[4] B. E. Warren, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. 86, 349 (1933).

kristallisierten Silikaten nachgewiesen wurde, sondern unregelmäßig. Die Bildung räumlicher, ungeordneter, unendlicher Netzwerke aus Baugruppen mit kleinen Koordinationszahlen, beispielsweise KZ = 4 im $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder der SiO_2 -Gläser oder KZ = 3 im $[\text{BO}_3]$ -Plandreieck des B_2O_3 -Glases, erklärt zwanglos das enorme Ansteigen der Viscosität der Glasschmelzen beim Abkühlen.

Nach der Netzwerktheorie von *Zachariasen* [3] und *Warren* [4] gelten für die Ausbildung von Raumnetzen niedriger Ordnung, d. h. für die Glasbildung der einfachen Verbindungen SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2S_3 , BeF_2 usw. folgende Auswahlregeln:

- Ein Oxyd oder eine Verbindung neigt dann zur Glasbildung, wenn es leicht als kleinste Baueinheit polyedrische Gruppen bildet.
- Je zwei solcher Polyeder dürfen nicht mehr als eine Ecke gemeinsam haben.
- Ein Anion, z. B. O^{2-} , S^{2-} oder F^- , darf nicht an mehr als zwei Zentralatome von Polyedern gebunden sein. Damit bilden in allen einfachen Gläsern die Anionen Brücken zwischen je zwei Polyedern.
- Die Zahl der Ecken eines Polyeders muß < 6 sein und
- mindestens drei Ecken eines Polyeders müssen über Brücken-Anionen mit Nachbarpolyedern verknüpft sein.

Werden in einfache Gläser, die den Auswahlregeln gehorchen, große Kationen eingebaut (etwa dadurch, daß man SiO_2 mit Na_2O oder mit CaO zusammenschmilzt), dann werden die Brücken gesprengt, wobei das mit dem großen Kation eingeführte Anion die freie Ecke eines der beiden getrennten Tetraeder einnimmt, während das große Kation in dem durch das Auseinanderklaffen des Netzwerkes zustandekommenen größeren Hohlräum Platz findet. Netzwerksprengung und Einlagerung der großen Kationen sollen statistisch erfolgen. Das führt zu kontinuierlichen Eigenschaftsänderungen der Gläser.

Zachariasen teilte weiterhin alle am Glasaufbau teilnehmenden Kationen in drei Gruppen ein:

- Netzwerkbildner wie Si, B, P, Ge, As und Be (als BeF_2); sie besitzen vorwiegend die Koordinationszahl 3 oder 4.
- Netzwerkwandler wie Na, K, Ca und Ba; sie besitzen vorwiegend Koordinationszahlen ≥ 6 .
- Zwischenoxyde mit Kationen wie Al, Mg, Zn, Pb, Be, Nb und Ta; sie besitzen vorwiegend Koordinationszahlen von 4 bis 6.

Die Zwischenoxyde nehmen eine Mittelstellung zwischen Netzwerkbildnern und Netzwerkwandlern ein. In einem polynären Glase können sie je nach der Zusammensetzung sowohl tetraederbildend das Glasgerüst verstetigen (mit KZ 4), als auch, wie die Netzwerkandler, das Grundgerüst weiter auflockern (bei KZ 6 bis 8).

Mit der *Zachariasen-Warrenschen* Grundvorstellung über den Glasaufbau können die meisten Glaseigenschaften zwangsläufig erklärt und in gewissen Grenzen vorausbestimmt werden. Sie brachte bisher den größten Fortschritt in der Glasstrukturforschung. Trotzdem sind auch mit dieser Vorstellung einige Glaseigenschaften nicht zu erklären, insbesondere Diskontinuitäten in Eigenschaftskurven in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung.

Einen weiteren bedeutsamen Fortschritt erzielte *A. Dietzel* [5] (1942). Während *V. M. Goldschmidt* für die Glasbildungseigenschaft vorwiegend die Größenverhältnisse in Betracht zog, berücksichtigte *Dietzel* zusätzlich die Feldstärke der Ionen und konnte damit Er-

[5] *A. Dietzel*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 9 (1942); Glastechn. Ber. 22, 212 (1948/1949).

scheinungen erklären, welche durch die *Zachariasen-Warrensche Hypothese* allein nicht zu deuten sind.

Beim Abkühlen der Schmelze eines binären Silikats konkurrieren beide Kationen um die Sauerstoff-Ionen, um sich in dichtester Packung mit ihnen zu umgeben. Ist die Feldstärke beider Kationen gleich groß, dann kommt es meistens zur Entmischung in zwei getrennte Phasen. Ist jedoch eine Differenz der Kationenfeldstärken vorhanden, dann lagern sich die Sauerstoff-Ionen vorwiegend in dichtester Packung an das Kation mit der höheren Feldstärke an, während das Kation mit geringerer Feldstärke mit nun höherer Koordinationszahl dem entstandenen Anionenkomplex (z. B. $[\text{SiO}_4]^{4-}$) gegenübertritt. Verbindungsbildung und Kristallisation treten nach *Dietzel* bei einer Feldstärkedifferenz ab $\Delta F = 0,3 \text{ Z/a}^2$ [*] auf, während $\Delta F = 0 \text{ Z/a}^2$ zur Entmischung und $\Delta F > 1,33 \text{ Z/a}^2$ zur leichten Glasbildung führt.

SiO_2 , B_2O_3 und P_2O_5 sind die besten Glasbildner. Schmelzen aus je zwei dieser Komponenten ($\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$) erstarren jedoch meistens kristallin, obwohl auch in diesem Fall die *Zachariasen-Warrenschen* Bedingungen für die Glasbildung erfüllt sind. Diese Diskrepanz zur *Zachariasenschen* Ansicht wird durch die *Dietzelschen* Ergebnisse zwangsläufig erklärt. Da die Feldstärke von B^{3+} in $[\text{BO}_3]$ $1,63 \text{ Z/a}^2$, von Si^{4+} in $[\text{SiO}_4]$ $1,57 \text{ Z/a}^2$ und von P^{5+} in $[\text{PO}_4]$ $2,1 \text{ Z/a}^2$ beträgt, ergeben sich Feldstärkedifferenzen über $\Delta F = 0,3 \text{ Z/a}^2$, welche die kristalline Erstarrung von Schmelzen der Systeme $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ verständlich machen.

Im System $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ sollte bei einem ΔF -Wert von $0,06 \text{ Z/a}^2$ Entmischung eintreten; stattdessen beobachtet man mit bloßem Auge eine gute Glasbildung. Diese Tatsache stellt keine Diskrepanz zu den *Dietzelschen* Ergebnissen dar, denn moderne elektronenoptische Untersuchungen haben eine Mikrophasentrennung in $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläsern gezeigt [23, 24, 35, 36]. Die *Dietzelschen* Feldstärkebeziehungen, welche gleichzeitig Aussagen über die Stabilität und die Zahl möglicher Verbindungen in Schmelzsystemen erlauben, sind eine bedeutende Weiterentwicklung der Netzwerktheorie.

Ähnliche Fortschritte haben auch die Theorien von *A. Smekal* [6] (1949) sowie von *W. A. Weyl* [7] (1958) gebracht. Nach *Smekal* ist die Mischbindung das Charakteristikum für die Bindungsverhältnisse in Gläsern. Während Stoffe mit reiner Ionen- oder Homöopolarbindung relativ niedrig schmelzen, geringe Härte zeigen und leicht kristallisieren, besitzen Stoffe mit Mischbindung, beispielsweise auch der Quarz, große Härte, hohe Schmelztemperatur, hohe Viscosität im Schmelzbereich und die Eigenschaft, nach dem Schmelzen leicht glasig zu erstarren. Außerdem zeigen sie alle muschelige Bruch.

Nach *Smekal* sind im Bergkristall neben einem heteropolaren Bindungsanteil etwa 50 % Homöopolarbindung, im B_2O_3 etwa 44 % und im Al_2O_3 etwa 60 % Homöopolarbindung vorhanden. In den von *V. M. Goldschmidt* erstmalig hergestellten Berylliumfluorid-Modellgläsern beträgt der Homöopolarbindungsanteil dagegen nur etwa 21 % [8, 9].

[*] $Z =$ Wertigkeit, $a =$ Ionenabstand bei Oxyden.

[6] *A. Smekal*, Glastechn. Ber. 22, 278 (1949).

[7] *W. A. Weyl*, Silicates ind. 23/24, Teil I–XII 309, 374, 458, 518, 587, 662 (1958); 36, 88, 151, 208, 267, 321 (1959).

[8] *J. D. Mackenzie*: Modern Aspects of the Vitreous State. Butterworths, London 1960.

[9] *L. Pauling*: The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, Ithaca-New York 1945.

Die Abschirm- oder Screening-Theorie von *Weyl* [7] berücksichtigt insbesondere die durch Polarisation und Deformation auftretenden Restvalenzkräfte, welche für die Polymerisation der Koordinationsgruppen wie $[\text{SiO}_4]$, $[\text{BO}_3]$, $[\text{PO}_4]$ oder $[\text{BeF}_4]$ zu unregelmäßigen Netzwerken verantwortlich sind.

B. Kristallit-Theorie

Parallel zur Entwicklung der Netzwerkhypothese entstand die Kristallittheorie von *A. A. Lebedew* [10]. Sie wurde durch röntgenographische Untersuchungen von *Randall*, *Rooksby* und *Cooper* [11] sowie von *Walenkow* und *Poray-Koshits* [12] gestützt. Die Kristallittheorie wurde ursprünglich als der andere Extremfall zur Netzwerkhypothese bezeichnet. Während ein Charakteristikum der Netzwerktheorie die statistische Verteilung der großen Kationen auf ein ungeordnetes Grundglasnetzwerk ist, wird die Kristallittheorie durch beträchtlich hohe Ordnung der Kationen, d. h. durch die Annahme von Kristalliten im Glas, gekennzeichnet. Nach *Lebedew* [10] können Gläser als eine Anhäufung von mikrokristallinen Gebilden angesehen werden, bei Silicatgläsern von Gebilden aus SiO_2 und Silicaten. Auch reines Quarzglas soll in dieser Weise aufgebaut sein.

Mit der Kristallithypothese wurden besonders Unstetigkeiten in Eigenschaftskurven von Glassystemen erklärt, also Fälle, bei denen die Netzwerkhypothese keine befriedigende Deutung erlaubt. So führt beispielsweise *Tudorowskaja* [13] die unstetige Änderung des Brechungsindex eines Natriumsilicatglases bei Temperaturerhöhung auf α - β -Modifikations-Umwandlungen von SiO_2 -Kristalliten in diesen Gläsern zurück.

N. N. Walenkow und *E. A. Poray-Koshits* [12] stellten durch theoretische Berechnungen unter Verwendung von Röntgen-Streukurven fest, daß die Struktur eines Kristalliten im Zentrum am regelmäßigsten ist und praktisch der eines Kristalls gleicht. Nach der Peripherie eines Kristalliten hin nimmt der Ordnungszustand des Kristallgitters ab. Damit kommt eine stark amorphisierte Zwischenschicht zustande, die alle Kristallite untereinander verbindet. Als Kristallitdurchmesser wurden meistens 8 bis 15 Å angegeben. Das sind Größen, die etwa einer oder höchstens wenigen Elementarzellen entsprechen. Man bewegt sich dabei also hart an der Grenze der Gültigkeit des Gitterbegriffes überhaupt.

Schließlich wandelte *Lebedew* seine ursprüngliche Kristallittheorie selbst dahingehend ab, daß er auf die Betonung des Ausdrückes „Kristallit“ verzichtete. Seiner Meinung nach sind im Glas sowohl ungeordnete als auch geordnete Gebiete in Form definierter chemischer Verbindungen enthalten. Diese Auffassung vom Zustand des Glases schwächt den Gegensatz zwischen Kristallittheorie und Netzwerktheorie nach Auffassung *Lebedews* weitgehend ab.

- [10] *A. A. Lebedew*: Arb. staatl. opt. Inst. Leningrad (russ.) 2, Nr. 10, S. 1 (1921).
- [11] *I. T. Randall, H. P. Rooksby u. B. S. Cooper*, Z. kristallogr., Mineralog., Petrogr. 75, 196 (1930).
- [12] *N. N. Walenkow u. E. A. Poray-Koshits*, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. 95, 195 (1936).
- [13] *N. A. Tudorowskaja*: Der Aufbau des Glases (russ.). Verlag Akad. Wiss. UdSSR, Moskau-Leningrad 1955, S. 190–197.

II. Die Entwicklung neuer Strukturvorstellungen

A. Mikroheterogenitäten im Glase

Durch röntgenographische Untersuchungen bestimmten mehrere Autoren auf Grund der meist sehr verwachsenen Interferenzen die Abstände der Ionen im Glas und zogen Schlüsse hinsichtlich Nah- oder Fernordnung. *L. C. Hoffman* und *W. O. Statton* [14] (1955) sowie *E. A. Poray-Koshits* und *N. S. Andrejew* [15] (1959) maßen die Röntgen-Kleinwinkelstreuung mehrerer Gläser und stellten fest, daß Glas weder so gleichmäßig aufgebaut ist, wie es die Netzwerkhypothese fordert, noch eine so hohe Ordnung besitzt, wie es die Kristallittheorie vorschreibt, sondern daß es „Mikroheterogenitäten“ besitzt. Diese Feststellungen bestätigen bereits vorliegende Ergebnisse, die elektronenmikroskopisch erhalten wurden.

So wiesen *G. Slayter* [16] (1952) sowie *A. E. Prebus* und *J. W. Michener* [17] (1954) nach direkter Elektronendurchstrahlung der Präparate erstmalig nach, daß die von ihnen untersuchten Silicatgläser strukturelle Inhomogenitäten besitzen, deren Dimensionen eine Zehnerpotenz größer sind (20 bis 200 Å) als die Kristallittheorie für die Kristallite verlangt (8 bis 15 Å). Sowohl *W. J. Šeljubsky* [18] (1954) als auch *F. Oberlies* [19] (1956) verwendeten bei elektronenmikroskopischen Glasuntersuchungen erstmalig das Abdruckverfahren und kamen unabhängig voneinander zum gleichen Ergebnis wie *Slayter*, *Prebus* und *Michener*.

Im Jahre 1955 begannen wir unter Anlehnung an die Netzwerktheorie systematische Reihenuntersuchungen von Berylliumfluoridgläsern. Nach *V. M. Goldschmidt* [2] sind kristallisierte Fluoroberyllate in kristallchemischem Sinne Modelle kristallisierter Silicate. Eine Modellstruktur kommt dann zustande, wenn zwei Stoffe im gleichen Gitter kristallisieren und ihre Ionen gleichen oder ähnlichen Radius, jedoch verschiedene Ladungen besitzen. Modell und Original unterscheiden sich dann lediglich durch die Gitterkräfte.

Auf Grund des Ladungsunterschiedes zwischen Sauerstoff- und Fluor-Ionen einerseits und Silicium- und Beryllium-Ionen andererseits sind die bindenden Kräfte im Modell BeF_2 viermal kleiner als im Original SiO_2 . Man kann erwarten, daß wegen der Abschwächung der Bindungskräfte in Berylliumfluoridgläsern Vorgänge bei der Strukturbildung besser erkennbar ablaufen.

Bei der anfänglichen Untersuchung binärer Alkaliberylliumfluoridgläser mit den üblichen physikalisch-chemischen Methoden traten in Zusammensetzungsbereichen, in denen es nicht zu erwarten war, opaleszente Trübungen auf. Die Identifizierung dieser zunächst als sekundär oder als Glasfehler und Störung angesehenen

- [14] *L. C. Hoffman u. W. O. Statton*, Nature (London) 176, 561 (1955).
- [15] *E. A. Poray-Koshits u. N. S. Andrejew*, J. Soc. Glass Technol. 43, 235 (1959).
- [16] *G. Slayter*, Amer. ceram. Soc. Bull. 31, 276 (1952).
- [17] *A. E. Prebus u. J. W. Michener*, Ind. Engng. Chem. 46, 147 (1954).
- [18] *W. J. Šeljubsky*, Glas u. Keram. (russ.) 11, 19 (1954).
- [19] *F. Oberlies*, Naturwissenschaften 43, 224 (1956).

Erscheinung löste infolge des Versagens der Lichtmikroskopie und Röntgenographie umfangreiche elektronenmikroskopische Studien aus, als erkannt wurde, daß tröpfchenförmige Entmischungsbezirke die Ursache der opaleszenten Trübung waren.

Nachdem auch in völlig tyndalleffektfreien Modellgläsern eindeutig tröpfchenförmige Bezirke in der Größenordnung von 300 bis 600 Å nachgewiesen werden konnten, war angenommen worden, daß die infolge der Modellverhältnisse sehr gut zu verfolgenden Entmischungsprozesse eng mit der Glasstrukturbildung verknüpft sind und allgemeingültigen Charakter besitzen.

B. Beeinflussung der Dimensionen der neuen Strukturelemente

In der Folgezeit stellten wir in sehr vielen verschiedenartigsten Gläsern wie in optischen und technischen Gläsern und in Laborgerätegläsern eindeutig tröpfchenförmige Entmischungsbezirke fest und identifizierten sie als wesentliche Strukturelemente [20–28]. Diese Ergebnisse wurden später durch zahlreiche elektronenoptische Studien bestätigt [29–40].

Die Steuerung von Mikrophasentrennungsvorgängen in Gläsern ist ein wesentliches Mittel, um beispielsweise Störungen bei der Glasproduktion zu verhindern und um eine erfolgreiche Glasentwicklung zu betreiben. Die Herstellung neuartiger keramischer oder halbkeramischer Produkte aus Glas, wie sie in den letzten Jahren bekannt wurden, beruht auf gelenkten Mikrophasentrennungsvorgängen.

Die folgenden Einflüsse auf die Größe tröpfchenförmiger Mikrophasen im Glase wurden bisher nachgewiesen:

- [20] W. Vogel u. K. Gerth, *Glastechn. Ber.* 31, 15 (1958).
- [21] W. Vogel u. K. Gerth, *Silikattechnik* 9, 353 (1958).
- [22] W. Vogel u. K. Gerth, *Silikattechnik* 9, 495 (1958).
- [23] W. Skatulla, W. Vogel u. H. Wessel, *Silikattechnik* 9, 51 (1958).
- [24] W. Vogel, *Silikattechnik* 9, 323 (1958).
- [25] W. Vogel, C. R. Union Scientifique Continentale du Verre, Bruxelles 1958, 741.
- [26] W. Vogel, *Silikattechnik* 10, 241 (1959).
- [27] W. Vogel: Der glasartige Zustand (russ.). Akad. Wiss. UdSSR, Moskau-Leningrad 1960, S. 24; Consultants Bureau, New York 1960, S. 17.
- [28] W. Vogel, *Silikattechnik* 12, 54 (1960).
- [29] F. A. Hummel, *Pittsburgh Ceramist* 9, 1 (1957).
- [30] F. A. Hummel, T. S. Tien u. K. H. Kim, *J. Amer. ceram. Soc.* 42, 81 (1959).
- [31] K. H. Kim u. F. A. Hummel, *J. Amer. ceram. Soc.* 42, 286 (1959).
- [32] B. S. R. Sastry u. F. A. Hummel, *J. Amer. ceram. Soc.* 43, 23 (1960).
- [33] F. A. Hummel, T. S. Tien u. K. H. Kim, *J. Amer. ceram. Soc.* 43, 192 (1960).
- [34] M. Watanabe, H. Noake u. T. Aiba, *J. Amer. ceram. Soc.* 42, 593 (1959).
- [35] K. Kühne u. W. Skatulla, *Silikattechnik* 10, 105 (1959).
- [36] K. T. Bondarew u. V. A. Minakow, *Glas u. Keram. (russ.)* 17, 22 (1960).
- [37] J. Warshaw, *J. Amer. ceram. Soc.* 43, 4 (1960).
- [38] M. Navez u. C. Sella, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 251, 4325, (1960).
- [39] M. Ohlberg, H. Golob u. C. M. Hollabaugh, *J. Amer. ceram. Soc.* 45, 1 (1962).
- [40] J. Zarzycki u. R. Mezard, *Physics Chem. Glasses* 3, 163 (1962).

1. Einfluß der Konzentration der Hauptglaskomponenten [20]

Bei einem Entmischungsprozeß während des Abkühlens einer Glasschmelze wird die eine Mikrophase einer höheren Konzentration an Netzwerkbildnern und die andere an Netzwerkwandlern zustreben. Diejenige Phase, welche die größere Grenzflächenspannung besitzt, wird dabei Tröpfchengestalt annehmen. Eine Änderung in der Konzentration der Glaskomponenten begünstigt die eine oder die andere Richtung des Entmischungsprozesses. Abbildung 1 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit des Entmischungsvorganges in einem Modellglassystem.

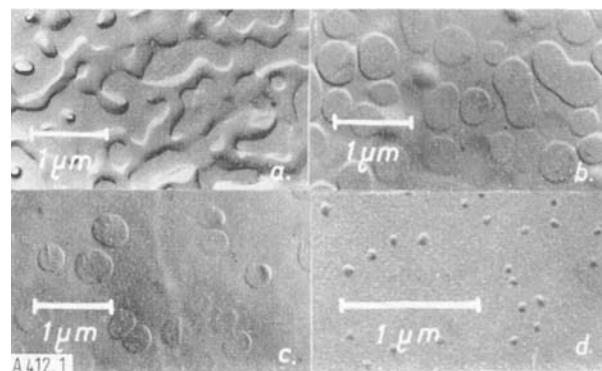


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit von Entmischungerscheinungen in binären $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ -Gläsern mit a) 15, b) 25, c) 35, und d) 44 Mol-% LiF . Die Tröpfchendimensionen nehmen deutlich ab. Glas d ist völlig tyndalleffektfrei.

2. Einfluß der Temperaturvergangenheit des Glases [23]

Gläser befinden sich nicht im energieärmsten Zustand, sondern bei ihnen ist ein in der Schmelze vorhandener Ordnungszustand eingefroren worden. Durch nachträgliche Temperaturbehandlung kann das Ordnungsbestreben wieder angeregt werden. Der Einfluß auf das Entmischungsverhalten bei binären Natriumboratgläsern ist aus Abbildung 2 zu ersehen. Alle Entmischungsvorgänge in Gläsern sind temperaturabhängig; durch nachträgliche Temperaturbehandlung erfolgen Tröpfchenbildung und -aggregation.

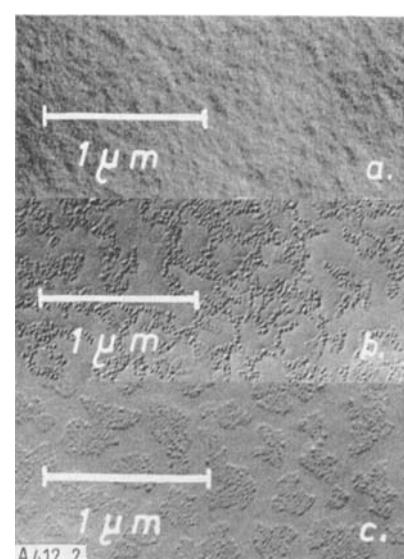


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit von Entmischungerscheinungen in binären $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläsern mit 16 Mol-% Na_2O . a) aus der Schmelze stark abgeschreckt, b) normal abgekühlt und c) nach dem Abkühlen $2\frac{1}{2}$ Std. bei 500°C getempert. Tröpfchenbildung und -aggregation in den tyndalleffektfreien Gläsern nehmen deutlich zu.

3. Einfluß der Feldstärke der Kationen [20]

Nicht nur die Kristallisationstendenz einer Glasschmelze, sondern auch die Entmischungstendenz ist abhängig von der Feldstärke der Kationen. In binären Alkali-berylliumfluoridgläsern mit z. B. je 15 Mol-% NaF, KF oder RbF nimmt die Tröpfchendimension in dieser Reihenfolge stark ab.

4. Einfluß von Spurenzusätzen [26, 28]

Experimentelle Untersuchungen, insbesondere aber Beobachtungen im täglichen Schmelzbetrieb eines Glaswerkes, haben gezeigt, daß Entmischungserscheinungen in Gläsern bereits durch kleine Gehalte an gewissen Ionen beträchtlich verändert werden. Durch bewußte Spurenzusätze ist es möglich, Mikrophasen zu unterdrücken oder wachsen zu lassen. Diese Möglichkeit hat für Glasproduktion und Glasentwicklung große Bedeutung.

Ein markantes Beispiel aus der Praxis zeigt Abbildung 3. Hier haben $[SO_4]^{2-}$ -Spuren die in einem klaren optischen Glas vorliegenden Mikrophasen zu solcher Größe anwachsen lassen, daß eine sichtbare Trübung des Glases zustande kam.

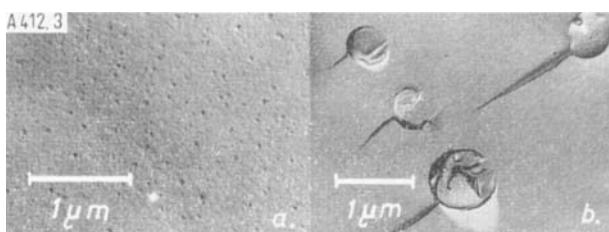


Abb. 3. Spurenabhängigkeit von Entmischungserscheinungen im Glase. In einem optischen Fluortitansilicatglas vorliegende Mikrophasen (a) werden durch Spuren (0,01 Gew.-%) $[SO_4]^{2-}$ so stark vergrößert, daß Trübungerscheinungen zustande kommen (b).

5. Einfluß der angrenzenden Gasatmosphäre

In jüngster Zeit scheint sich auch eine Abhängigkeit der Tröpfchendimension von der angrenzenden Gasatmosphäre abzuzeichnen. Die Grenzflächenspannung zweier verschieden zusammengesetzter Glasphasen ändert sich nicht in gleichem Maße, wenn die angrenzende Gasatmosphäre wechselt. Auf diese Art können beträchtliche Änderungen in den Grenzflächenspannungsdifferenzen zweier Mikrophasen an der Grenzfläche Glas/Gasatmosphäre zustandekommen und dort Entmischungserscheinungen schneller ablaufen lassen. Offenbar sind Ausseigerungerscheinungen SiO_2 -reicher Phasen an Glasschmelzoberflächen sowie das wesentlich schwerere Einschmelzen hoch bleihaltiger Silicatgläser bei SO_2 -reicher Schmelzatmosphäre auf die beschriebenen Vorgänge zurückzuführen.

C. Spezielle Probleme der mikroheterogenen Struktur des Glases am Beispiel des Systems Li_2O-SiO_2 [41–45]

Die Abbildungen 4a und 4b stellen einen Musterfall für den mikroheterogenen Aufbau der meisten Gläser dar. Es handelt sich um elektronenoptische Aufnahmen eines völlig klaren und tyndalleffektfreien binären Lithiumsilicatglases, welche nach dem Abdruckverfahren (Abb.

- [41] W. Vogel u. H. G. Byhan, Z. Chem. 3, 154 (1963).
- [42] W. Vogel, I. Hoyer u. H. G. Byhan, Z. Chem. 3, 197 (1963).
- [43] W. Vogel, Z. Chem. 3, 271 (1963).
- [44] W. Vogel, Habilitationsschrift, Universität Jena, 1963.
- [45] F. Laves, Naturwissenschaften 27, 65 (1939).

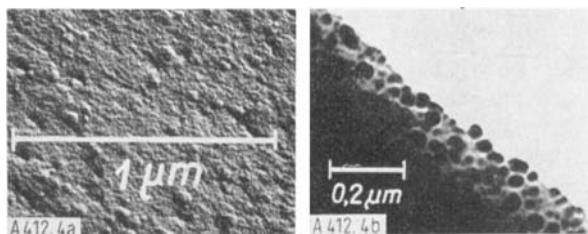


Abb. 4. Völlig tyndalleffektfreies binäres Lithiumsilicatglas (28,6 Mol-% Li_2O) mit tröpfchenförmigen Mikrophasen von etwa 450 Å Durchmesser. (a): elektronenoptische Aufnahme nach dem Abdruckverfahren, (b): Aufnahme bei direkter Elektronendurchstrahlung. Die Tröpfchen sind Li_2O -reicher als ihre Umgebung.

4a) bzw. nach Direktdurchstrahlung des Präparates gewonnen wurden (Abb. 4b). Völlig eindeutig kann nach beiden Methoden der mikroheterogene Aufbau dieses Glases erkannt werden. Der Nachweis tröpfchenförmiger Entmischungsbezirke, die Abhängigkeit der Tröpfchengröße von mehreren Faktoren, die sehr einheitliche Größe der Bezirke und nicht zuletzt das Kristallisationsverhalten der Tröpfchen (siehe Abschnitt III) ließ die Frage auftreten: Handelt es sich bei den Entmischungsbezirken um rein zufällige Ionenaggregationen oder verborgen sich dahinter grundlegende Gesetzmäßigkeiten – d. h. die Bildung relativ einheitlicher Baugruppen in Form definierter chemischer Verbindungen?

Man kann von der Art der Verteilung einer Gastkomponente in Mischkristallen auch Analogieschlüsse auf die Verteilung der Netzwerkänderer in Gläsern ziehen. F. Laves [45] hat Fragen der Mischkristallbildung an Hand der möglichen Verteilung von 50 % schwarzen und 50 % weißen Quadraten erläutert (siehe Abb. 5). Die Verteilung der Gastkomponente liegt in einem Mischkristall am Rande der statistischen Verteilung, also zwischen dem Zustand in Bild 5a und 5c. Aus den schematischen Darstellungen ist zu erkennen, daß selbst eine statistische Verteilung gewisse Aggregationen und Schwarmbildungen zuläßt.

Es wird die Meinung vertreten, daß die Bildung von Ionschwärmen bei der Abkühlung einer Glasschmelze, welche als Vorstufe der Ausscheidung tröpfchenförmiger Mikroheterogenitäten anzusehen ist, durchaus noch in den Bereich statistischer Beziehungen fallen kann. In der amerikanischen Glasfachliteratur wird bei solchen Aggregationen von „Cluster-Bildung“ gesprochen. In dem Maße jedoch, wie sich ein Ionenschwarm vom übrigen Glase durch Bildung einer Phasengrenze zu trennen beginnt, können die Verhältnisse unserer Meinung nach nicht mehr durch statistische Beziehungen erklärt werden.

Wir erhielten an Gläsern des Systems Li_2O-SiO_2 Ergebnisse, welche zur Klärung offener Fragen der Glasstruktur beitragen können. Die unter konstanten Bedingungen hergestellten Lithiumsilicatgläser enthalten Entmischungsbezirke, deren Dimension stark von der

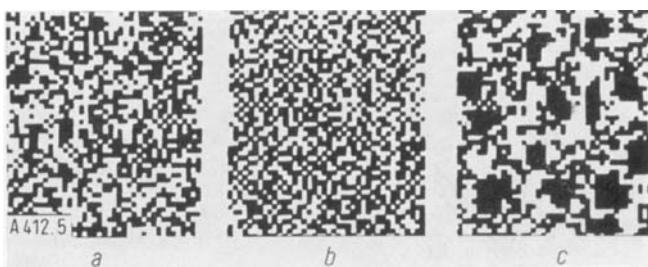


Abb. 5. Verteilung von schwarzen und weißen Quadraten nach Laves [45]. a) statistisch, b) besser und c) schlechter als statistisch.

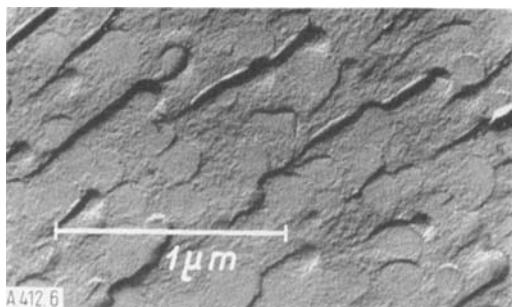


Abb. 6. Binäres Lithiumsilicat-Trübglass (20 Mol-% Li₂O und 80 Mol-% SiO₂). Tröpfchenförmige Entmischungsbezirke, deren Zusammensetzung dem Lithiumdisilicat nahekommt, sind in ein SiO₂-reiches Grundglas eingebettet.

Glaszusammensetzung abhängt. Als Musterfall für die erschmolzene Glasreihe kann Abbildung 6 gelten.

Der gesamte Entmischungsverlauf wird durch Abbildung 7 wiedergegeben. Während reines Quarzglas homogene Struktur besitzt, ist zwischen 0 und 33,3 Mol-% Li₂O ein Entmischungsmaximum festzustellen. Gläser,

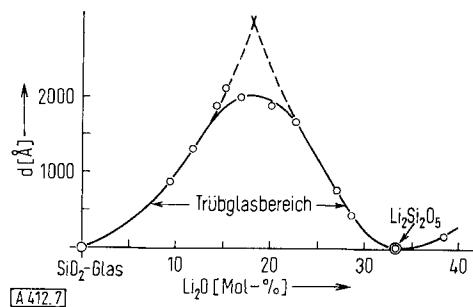


Abb. 7. Abhängigkeit des Tröpfchendurchmessers d von der Glaszusammensetzung im System Li₂O-SiO₂.

welche der Zusammensetzung der ersten im Kristallisationsdiagramm möglichen Verbindung entsprechen (Li₂Si₂O₅, Lithiumdisilicat), sind wiederum homogen. Ein Lithiumgehalt im SiO₂-Glas, der das Disilicatverhältnis übersteigt (Li₂O > 33,3 Mol-%), läßt die Entmischungsneigung wieder ansteigen. Allein der festgestellte Kurvenverlauf zwingt zu der Annahme, daß es sich bei der Tröpfchenphase um eine Li₂O-reiche Silicatphase handelt. Da die Tröpfchendimension bei 33,3 Mol-% Li₂O den Wert Null erreicht, sollte das Tröpfchenglas der disilicatischen Zusammensetzung zustreben. Die Identifizierung der Tröpfchenbezirke als Li₂O-reiche Phase kann als gesichert gelten. Bei 1300 °C besitzt Glas disilicatischer Zusammensetzung gegenüber reinem SiO₂-Glas eine um 37,2 dyn·cm⁻¹ höhere Grenzflächenspannung und muß demzufolge hier Tröpfchen gestalt annehmen [46–49].

Außerdem zeigt Abbildung 4b, daß sich die gegenüber dem SiO₂-reichen Glas dichtenen Li₂O-reichen Bezirke bei direkter Elektronendurchstrahlung als dunkle Bezirke abheben.

Man muß annehmen, daß beim Einbau geringer Mengen Li₂O (<10 Mol-%) im Quarzglas die Lithium-Ionen entsprechend

[46] L. Shartsis u. S. Spinner, Journ. Res. nat. Bur. Standards 46, 385 (1951).

[47] L. Shartsis u. W. Capps, J. Amer. ceram. Soc. 35, 169 (1952).

[48] N. M. Parikh, J. Amer. ceram. Soc. 41, 18 (1958).

[49] W. D. Kingery, J. Amer. ceram. Soc. 42, 6 (1959).

der Netzwerktheorie statistisch im [SiO₄]-Netzwerk Platz finden. Bei steigendem Li₂O-Gehalt bilden sich jedoch Schwärme von Lithium-Ionen und schließlich scheiden sich tröpfchenförmige Mikrophasen aus. Nach Erreichen der disilicatischen Zusammensetzung im Tröpfchenglas (bei etwa 16 Mol-% Li₂O im Gesamtglas) wird Li₂O bevorzugt in die umgebende Glasphase eingebaut, bis sie die gleiche Zusammensetzung wie die Tröpfchenphase hat. Dabei werden die Tröpfchendimensionen vermindert; schließlich verschwinden die Tröpfchen bei einer Gesamtglaszusammensetzung, die dem Disilicat entspricht. Wir haben hier also wiederum ein Glas homogener Grundstruktur mit offenbar einheitlichen disilicatischen Baugruppen vorliegen, auf das die Netzwerktheorie anwendbar ist.

Steigert man den Li₂O-Gehalt über 33,3 Mol-%, dann beginnt sich der gleiche Vorgang wie zwischen 0 und 33,3 Mol-% Li₂O zu wiederholen. Die einbettende Glasphase ist nun lediglich disilicatisch, während sich die im Tröpfchenglas angestrebte Zusammensetzung sprunghaft vom Disilicat- zum Metasilicatverhältnis ändert.

Ähnliche Kurven wie in Abbildung 7 sind inzwischen auch bei der Untersuchung anderer Glassysteme festgestellt worden. Man kann also keineswegs von einer einheitlichen Struktur des Glases sprechen; dies ist noch nicht einmal bei Gläsern innerhalb des gleichen Schmelzsystems möglich. Man sollte sowohl Netzwerk- als auch Kristallittheorie als Grenzfälle betrachten. Die Mehrzahl der Gläser besitzt mikroheterogenen Bau. Wollte man den tröpfchenförmigen Mikrophasen den in der Statistik zulässigen Cluster-Charakter zuschreiben, dann müßte sich die Zusammensetzung der zugelassenen „Cluster“ gleichsinnig und kontinuierlich mit der Zusammensetzung des Gesamtglases ändern. Nach Abbildung 7 trifft das aber nicht zu.

Wie Abbildung 8 zeigt, lassen sich bei binären Lithiumsilicatgläsern mit geringen Li₂O-Gehalten durch verdünnte Flüssigsaure die Tröpfchenbezirke, welche noch

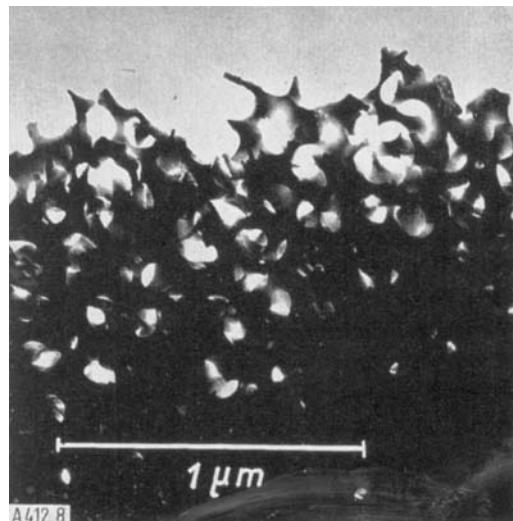
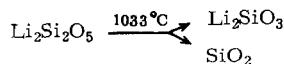


Abb. 8. Splitter eines binären Lithiumsilicatglases (9,5 Mol-% Li₂O und 90,5 Mol-% SiO₂), der kurzzeitig mit 2,5-proz. Flüssigsaure behandelt und anschließend mit Elektronen direkt durchstrahlt wurde. Die Li₂O-reiche Tröpfchenphase ist herausgelöst worden; zurück blieb eine fast reine SiO₂-Glasphase.

keine disilicatische Zusammensetzung besitzen, aus dem nahezu reinen und gegenüber einem Li₂O-haltigen wesentlich unlöslicheren SiO₂-Grundglas herauslösen. Dies ist bei Gläsern der Fall, die bis zu etwa 15 Mol-% Li₂O enthalten.

Im Entmischungsmaximum (siehe Abb. 7) kommt es im disilikatischen Tröpfchenglas auf Grund starker Zugspannungs Kräfte an der kugeligen Phasengrenze der Tröpfchen bis herab zu relativ niedrigen Temperaturen zu einer sekundären Entmischung und somit zu einer Ausscheidung sehr kleiner metasilicatischer Tröpfchen in der Makrotröpfchenphase. Dieser Vorgang entspricht völlig dem inkongruenten Schmelzen des kristallinen Lithiumdisilicates



Beim sekundären Entmischungsvorgang in der Makrotröpfchenglasphase entsteht somit eine reinere SiO_2 -Glasphase als die bereits Li_2O -haltige, aber SiO_2 -reiche Umgebung der großen Tröpfchen. Bei einem Flußsäureangriff wird in solchen Gläsern die Umgebung der großen Tröpfchen primär gelöst, so daß die Tröpfchen zurückbleiben.

Gleichzeitig werden bei diesem Vorgang die metasilicatischen Bezirke aus der Peripherie der großen Tröpfchen extrahiert. Abbildung 9 zeigt eine durch Zufall

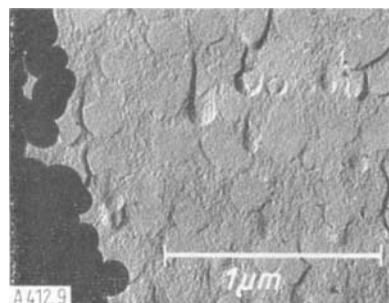


Abb. 9. Binäres Lithiumsilicatglas (20 Mol-% Li_2O und 80 Mol-% SiO_2) wie in Abb. 6. Bei der elektronenoptischen Präparation wurde der Kohleabdruck mit Flußsäure abgelöst und dabei kleine Glassplitterchen mit angeätzt. Im Gegensatz zum analogen Ätzvorgang in Abb. 8 wurden hier die Tröpfchenbezirke (schwarz) isoliert. Sie gerieten zufällig auf den Abdruckfilm und wurden gleichzeitig mit dem Kohleabdruck von Elektronen direkt durchstrahlt. Die im Abdruck erscheinenden und die isolierten Tröpfchenbezirke besitzen gleiche Dimensionen.

entstandene Aufnahme. Bei der Präparation wurde der Abdruckfilm vom Glas mit verdünnter Flußsäure abgelöst. Dabei wurden bereits Tröpfchenbezirke isoliert und gerieten auf das Abdruckhäutchen. Bei der anschließenden Untersuchung sind sie durch Elektronen direkt durchstrahlt worden. Die Aufnahme kann man somit als Bild und Spiegelbild der Tröpfchen auffassen. Eine bewußte Isolierung der Tröpfchenbezirke (siehe Abb. 10) ließ dann verschiedenartigste Untersuchungen der getrennten Mikrophasen zu. Sie bestätigten die bereits dargelegten Ansichten über die Struktur der Lithiumsilicatgläser.

Homogene Gläser disilikatischer Zusammensetzung werden durch Flußsäure gleichmäßig abgetragen, was sich auch in einem nahezu gleichbleibenden Glanz ausdrückt.

Sekundäre Entmischungsvorgänge bei der Erstarrung flüssiger Glasschmelzen wurden erst kürzlich festgestellt [43, 44] [*]. Auf die Bedeutung dieser Vorgänge für eine heterogene Kristallkeimbildung im Zusammenhang mit der Herstellung neuartiger halbkeramischer Produkte aus Glas wird in Ab-

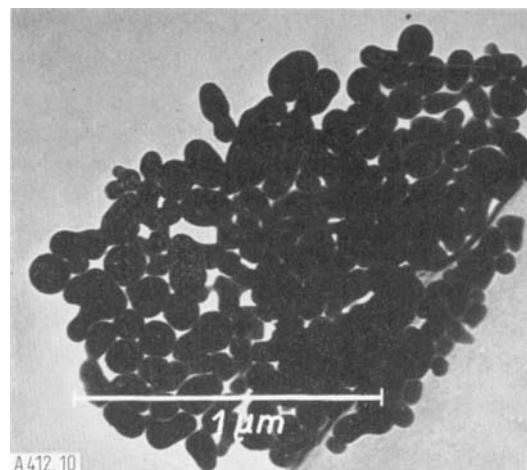


Abb. 10. Isolierte Tröpfchenbezirke aus einem binären Lithiumsilicatglas. Glaspulver einer Korngröße von 1 bis 2 μm wurde 15 min mit 2-proz. Flußsäure behandelt, anschließend auf einem Träger mit Lackhäutchen aufgefangen und mit Elektronen direkt durchstrahlt.

schnitt III B eingegangen. — Auf theoretische Betrachtungen über den Mechanismus von Schwarmbildungs- und Entmischungsvorgängen [43, 44] im Glase soll an dieser Stelle verzichtet werden.

Die Netzwerktheorie und die Kristallittheorie waren ursprünglich völlig gegensätzliche Vorstellungen. Während Hartleif [50] und Dietzel [5] erstmalig von der statistischen Verteilung der Netzwerkänderer auf das Raumnetzwerk des Grundglases abgingen und eine schwarmartige Verteilung diskutierten, wurden auch, besonders von der Leningrader Schule Lebedew, die ursprünglich strengen Kristallitvorstellungen abgewandelt, wie Arbeiten von B. J. Markin [51], K. S. Ewstropjew [51] und E. A. Poray-Koshits [51] zeigen.

Der Grundgedanke der neuen Ansichten von den Mikroheterogenitäten im Zusammenhang mit der Verbindungsbildung im Glase wurde bereits 1940 von Botwinkin [51, 52] geäußert. Aber auch die theoretischen Schlüssefolgerungen aus anderen Arbeiten [53–61] führen in die gleiche Richtung, wenn auch für Aggregationen im Glas Bezeichnungen wie „Struktonen“, „Vitronen“, „Mikellen“, „Mikrophasen“ usw. gebraucht werden. Abgesehen von Grenzfällen, bei denen sogar die ursprünglich extremsten Auslegungen sowohl der Netzwerk- als auch der Kristallithypothese (siehe besonders Abb. 11)

[*] Diese Erscheinungen wurden auch an Erdalkalisilicat-Gläsern festgestellt. Toropow, persönliche Mitteilung, IV. Sowjetische Glassstrukturenkonferenz (1964).

[50] G. Hartleif, Z. anorg. allg. Chem. 238, 353 (1938).

[51] Herausgeber: Akad. Wiss. UdSSR: Der glasartige Zustand (russ.). Verlag Akad. Wiss. UdSSR, Moskau-Leningrad 1955, S. 26–29.

[52] O. K. Botwinkin, Mitt. Akad. Wiss. UdSSR, Physik. Ser. 4, 600 (1940).

[53] E. Preston, J. Soc. Glass Technol. 26, 82 (1942).

[54] H. O'Daniel, Glastechn. Ber. 22, 1 (1948).

[55] M. L. Huggins, J. Amer. ceram. Soc. 38, 172 (1955).

[56] W. Tilton, J. Res. nat. Bur. Standards 65, 117 (1961).

[57] J. M. Stevels, Philips techn. Rdsch. 22, 337 (1961).

[58] H. Salmang, Glastechn. Ber. 35, 6 (1962).

[59] R. Yokota, Journ. physic. Soc. Japan 5, 354 (1960).

[60] T. Moriya, Bull. Tokyo Inst. Technol. Ser. B 1951, 1.

[61] M. Watanabe, J. ceram. Assoc. Japan 68, 273 (1961).

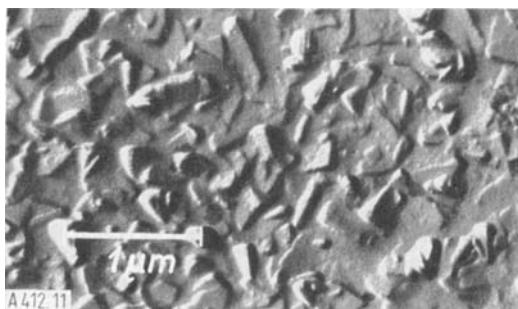


Abb. 11. Binäres tyndalleffektfreies Magnesiumphosphatglas (58 Mol-% MgO und 42 Mol-% P₂O₅) mit zahllosen Kristalliten beträchtlicher Größe. Offenbar besitzen sie etwa gleiche Lichtbrechung wie das sie umgebende Glas. Dieses Glas kann als Musterfall für die Lebedew'sche Kristallittheorie gelten.

am besten zutreffen, hatten bisher die experimentellen Beweise offenbar noch nicht ausgereicht, um den neuen Strukturvorstellungen Bahn zu brechen. Im wesentlichen hat erst die Elektronenmikroskopie den entscheidenden Fortschritt gebracht.

III. Gesteuerte Kristallisation im Glase [44, 62, 63]

A. Die Kristallisation als Glasfehler und als Grundlage neuartiger Werkstoffe

Die glasige Erstarrung einer Schmelze führt zu einem metastabilen Zustand. Der energetisch ärmste und somit der Normalzustand würde durch die Kristallisation erreicht.

Insbesondere *Tammann* [1] und seine Schüler haben die Verhältnisse studiert, die angestrebt werden müssen, um eine Kristallisation im Glase zu verhindern. Kristallisationen sind die Hauptfehlermöglichkeit in der Glasfabrikation. Es gibt in Naturwissenschaft und Technik viele Beispiele, daß Fehler, unerwünschte Reaktionsabläufe und gefürchtete Naturerscheinungen ihren „Schrecken“ verloren und ungeahnte Bedeutung erlangten, nachdem man ihr Wesen erkannt und sie zu beherrschen gelernt hatte. Eine gleiche Entwicklung ist bei der Kristallisation im Glas noch im Gange: Die Herstellung ultramikrokristalliner keramischer Werkstoffe aus Glas mit außerordentlich wertvollen Eigenschaften und die Herstellung photosensibler Gläser [64]. Das Grundproblem ist die Erzeugung außerordentlich kleiner Kristalle gleicher Dimension im Glase.

Damit eine Kristallisation beginnen kann, müssen zunächst Kristallkeime vorhanden sein. Aus diesem Grunde kommt dem Übergangsbereich zwischen Schmelze und kristallinem Zustand, in dem sich die Keime bilden, besondere Bedeutung zu. *W. Kleber* [65] und *R. Roy* [66] haben die Verhältnisse der Keimbildung in diesem Übergangsstadium dargelegt.

[62] S. D. Stookey, Glastechn. Ber. 32 K, 1 (1959).

[63] W. Vogel: Symposium on Nucleation and Crystallisation in Glasses and Melts. Amer. ceram. Soc. 1962, S. 11; Z. Chem. 2, 261 (1962).

[64] DBP 962110 (1954), 1045056 (1957), 1090397 (1959), US-Pat. 2515275 (1950), 2515937 (1950), Corning Glassworks, Erf.: S. D. Stookey.

[65] W. Kleber, Silikattechnik 13, 5 (1962).

[66] R. Roy, J. Amer. ceram. Soc. 43, 670 (1960); Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts. Amer. ceram. Soc. 1962, 39.

Nach *Kleber* wird die Keimbildungshäufigkeit durch zwei Faktoren wesentlich bestimmt:

- a) „Durch die eigentliche Keimbildungsarbeit, welche als diejenige Energie definiert werden kann, die zur Bildung eines Keimes aufzuwenden ist, wenn dessen Bausteine bereits am Ort des Keimes anwesend sind und
- b) durch die Aktivierungsenergie, welche nötig ist, um die Bausteine des Keimes zum Ort seiner Entstehung zu bringen“ [65].

Unter der Keimbildungsarbeit ist die Differenz aus zwei Energiebeträgen zu verstehen. Ein Anteil besteht aus der zu leistenden Arbeit, wenn eine neue Keimoberfläche unter Überwindung der Oberflächenspannung der Umgebung gebildet wird. Der zweite Energieanteil wird bei der Keimbildung frei, wenn sich ein amorpher Bereich zu einem Kristallgitter ordnet. Dieser Anteil ist volumenabhängig. Wenn wir annehmen, daß sich die Bausteine eines Keimes bereits am Ort seiner Entstehung befinden, also der Faktor b) entfällt, dann ist verständlich, daß die zur Keimbildung aufzuwendende Keimbildungsarbeit immer dann sehr klein sein und damit die Keimbildung besonders leicht vorstatten gehen wird, wenn der amorphe Keimbildungsbereich rein stöchiometrisch schon nahezu der Zusammensetzung des Keimes entspricht. Die Differenz der zur Keimbildungsarbeit beitragenden beiden Energieanteile wird in diesem Falle vorwiegend durch die beim Ordnungsvorgang frei werdende Energie bestimmt. Der Energieanteil, der bei der Keimbildung zur Überwindung der Oberflächenspannung der Umgebung notwendig ist, wird bei bereits nahezu gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung von amorphem Bereich und Keim sehr klein sein. Die Differenz der Oberflächenspannungen zwischen beiden Bereichen wird also lediglich noch durch die unterschiedliche Ordnung bedingt.

B. Homogene Keimbildung

Ein Keim wird sich bevorzugt an der Stelle entwickeln, an der die Zusammensetzung des Glases schon nahezu der Keimzusammensetzung entspricht. Bei Gläsern mit homogener Grundstruktur (nach *Zachariasen*) muß die Keimbildung statistischen Gesetzmäßigkeiten folgen. Dies bedeutet, daß sich die zuerst bildenden Keime schon bis zu Kristallen beträchtlicher Größe entwickeln können, ehe an anderer Stelle die kritische Keimgröße erreicht wird und somit das Wachstum dieser Keime beginnen kann. Die sich an wenigen Stellen zuerst bildenden Keime wachsen also relativ ungehindert, bis die Wachstumsfronten zweier Kristalle aneinanderstoßen. Die resultierenden Kristalldimensionen sind dabei sehr beträchtlich. Abbildung 12 zeigt eine Lithiumdisilicat-

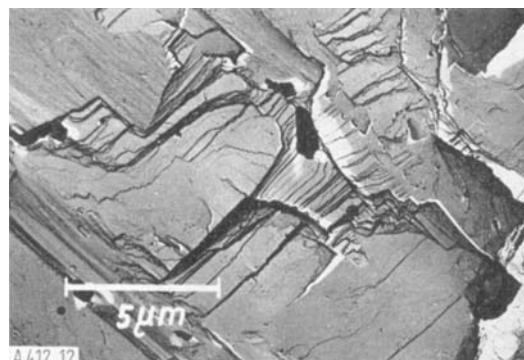


Abb. 12. Kristallisation in einem binären Lithiumsilicatglas disilicatischer Zusammensetzung (33,3 Mol-% Li₂O und 66,6 Mol-% SiO₂) und homogener Struktur. Es bildet sich eine makroskopische Li₂Si₂O₅-Kristallphase.

kristallphase ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), die aus einem binären Lithiumdisilicatglas mit homogener Grundstruktur entstanden ist. Bei einem Glase mit mikroheterogener Grundstruktur streben die Zusammensetzungen der Mikrophasen dem Verhältnis definierter chemischer Verbindungen zu. Wir haben in diesem Zusammenhange auch von einem vorkristallinen Zustand [21, 25, 26] gesprochen. Bei einem Temperprozeß werden deshalb Keimbildung und Kristallisation bevorzugt immer in den Mikrophasen beginnen, die sich in einem vorkristallinen Zustand befinden. Es gibt jedoch zwei Möglichkeiten: Entweder besitzt die an den Netzwerkändern reiche Mikrophase die höhere Grenzflächenspannung und nimmt beim Abkühlen der Glasschmelze Tröpfchengestalt an, oder dies trifft für die am Netzwerkbildner reiche Mikrophase zu. Da grundsätzlich die an den Netzwerkändern reiche Phase zur bevorzugten Kristallisation neigt, da dort die meisten Netzwerkbrücken gesprengt, das Netzwerk somit aufgelockert und die größte Ionenbeweglichkeit vorhanden ist, müßte theoretisch einmal die Tröpfchenphase, das andere Mal die umgebende Glasphase bevorzugt zur Kristallisation neigen; beide Fälle wurden nachgewiesen. In Abbildung 13 hat die Keim- und Kristallbildung in der Tröpfchenphase stattgefunden, und das Kristallwachstum endete zunächst an der Phasengrenze, da das umgebende Glas eine stark unterschiedliche Zusammensetzung aufwies. Abbildung 14 zeigt, im Gegensatz dazu, daß die in einem Berylliumfluoridglas ausgelöste Kristallisation zunächst nur die Umgebung der Tröpfchen erfaßt; später ist die amorphe Tröpfchenphase in einer völlig durchkristallisierten Glasphase eingelagert.

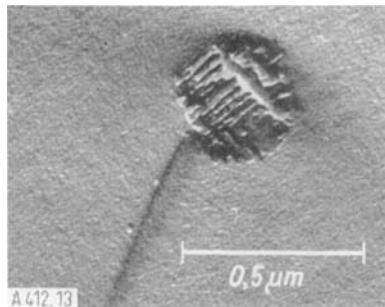


Abb. 13. Tröpfchenförmiger Entmischungsbezirk mit Bruchfahne in einem Fluorosilikatglas. Die tröpfchenförmige Glasphase beginnt eben zu kristallisieren.

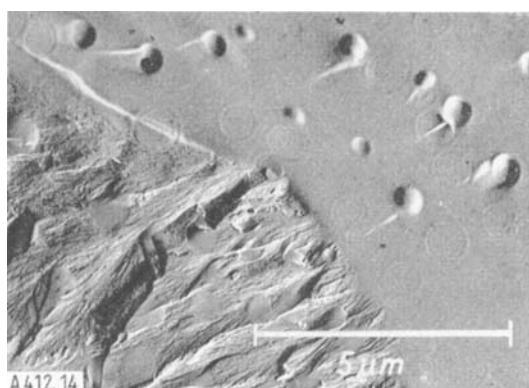


Abb. 14. In einem binären Lithium-berylliumfluorid-Trübglass (40 Mol-% LiF und 60 Mol-% BeF₂) ausgelöste Kristallisation. Die Kristallisationsfront schiebt sich in das Zweiphasenglas hinein und schließt die glasigen BeF₂-reichen tröpfchenförmigen Entmischungsbezirke ein.



Abb. 15. Pyroceramglas, 30 min bei 760 °C getempert. Die Kristallisation hat in allen tröpfchenförmigen Entmischungsbezirken begonnen und die Tröpfchengrenze bereits überschritten. Das Wachstum hört auf, wenn sich die kugeligen Kristallwachstumsfronten berühren.

Während der letztere Fall mehr theoretisches Interesse hat, besitzen Gläser, bei denen die Tröpfchenphase zur bevorzugten Kristallisation neigt, enormes praktisches Interesse. Wie nachgewiesen werden konnte [63], gründet sich die von S. D. Stookey (Corning Glassworks, USA) eingeleitete Entwicklung von ultramikrokristallinen keramischen oder halbkeramischen neuen Werkstoffen vom Pyroceram-Typ [62, 64] aus Glas auf diese Erscheinung. Beim Pyroceram-Verfahren werden in klaren Gläsern, die zur Entmischung neigen, nach der Verarbeitung zu beliebigen Geräten bei der ersten Temperstufe die tröpfchenförmigen Entmischungsbezirke weiterentwickelt (bei der Keimbildungstemperatur). Durch die zweite Temperung bei höherer Temperatur kristallisieren die Mikrophasen; das Glas wird in ein ultramikrokristallines keramisches Produkt übergeführt.

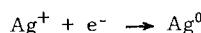
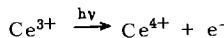
Da bei allen Mikphasentrennungsvorgängen im Glase grundsätzlich Tröpfchen sehr einheitlicher Dimension und Zusammensetzung gebildet werden, sind damit für die homogene Keimbildung und Kristallisation bei höherer Temperatur an unendlich vielen Stellen einheitliche Startbedingungen geschaffen. Darüber hinaus wird durch eine vorübergehende Unterbrechung des Kristallwachstums an der Tröpfchengrenze (siehe Abb. 13) noch eine Größenangleichung erreicht. Die bei höheren Temperaturen verstärkt einsetzende Diffusion der Netzwerkänderer setzt die in den tröpfchenförmigen Mikrophasen gebildeten Kristalle in die Lage, die Phasengrenze zu überschreiten, bis schließlich das Wachstum durch Berühren fremder Sphärolithe endet. In Abbildung 15 ist dieses Stadium in einem Original-Pyroceramglas an vielen Stellen erreicht. Man beachte besonders die sehr einheitliche Kristallitgröße. Gleichzeitig sei auch auf den grundlegend unterschiedlichen Charakter der Kristallisation nach homogener Keimbildung in einem Glas mit homogener Grundstruktur und in einem Glas mit heterogener Struktur hingewiesen (man vergleiche Abb. 12 mit Abb. 15).

C. Heterogene Keimbildung

Während sich bei einer homogenen Keimbildung Primärkeime und Hauptkristallphase hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht unterscheiden, wird bei einer heterogenen Keimbildung die Kristallisation des Glases durch Fremdkeime ausgelöst.

In photosensiblen Gläsern können beliebige Partien durch UV-Bestrahlung und anschließende Temperaturbehandlung in scharf begrenzte kristalline Zonen überführt werden, während die nicht bestrahlte Umgebung völlig unbeeinflusst bleibt. Auf die Möglichkeit, auf diese Art im Glase nicht veränderliche Skalen und Zeichnungen oder nach einem anschließenden speziellen Ätzverfahren maßhaltigste keramische Miniaturbauteile herzustellen, sei nur hingewiesen.

In der Regel werden bestimmte Gläser durch Zusatz geringer Mengen von Cu⁺, Ag⁺ oder Au⁺ ($\approx 0,001$ Mol-%) und Ce³⁺-Ionen ($\approx 0,01$ Mol-%) photosensibel gemacht. Folgender Mechanismus der Silberreduktion durch UV-Bestrahlung wird angenommen:



Ohne Ce³⁺-Ionen wird bei UV-Bestrahlung keine Photosensibilität beobachtet, wohl aber dann, wenn die energiereichere Röntgenstrahlung verwendet wird. Eine an die Bestrahlung des Glases anschließende Temperung bewirkt Silberkeimbildung und Auslösung der Kristallisation in der umgebenden Glasphase.

In Analogie zur homogenen Keimbildung ist die Bildung der Silberprimärkeime von der Feinstruktur des Grundglases abhängig. In einem homogenen silicatischen Grundglas sind die Silber-Ionen statistisch verteilt. Dadurch wird aber die Bildung wachstumsfähiger Silberkeime der kritischen Größe an unendlich vielen Stellen im Glase erschwert. Die an nur relativ wenigen Stellen zustandekommende kritische Silberkeimgröße führt zu ziemlich großen glassubstanz-eigenen Kristallen. Es liegt auf der Hand, daß mit Gläsern homogener Grundstruktur nur relativ grobe Abbildungen im Glase erreicht werden können.

In mikroheterogenen silicatischen Grundgläsern sind die Ag⁺-Ionen zusammen mit den übrigen Netzwerkänderern in der Tröpfchenphase angereichert. Allein dieser Umstand bewirkt bei gleicher Ag-Konzentration eine höhere Photosensibilität. Die sich nach der Bestrahlung in den Tröpfchen bildenden Silberkeime lösen den Ordnungsvorgang in der Tröpfchenphase, die ohnehin leichter zur Kristallisation neigt, im Sinne eines Initialzünders aus. In mikroheterogenen Grundgläsern können Teilungen bis herab zu 0,01 mm Strichbreite erzeugt werden.

Im Zusammenhang mit einer heterogenen Keimbildung muß nochmals kurz auf die Herstellung neuer keramischer Werkstoffe vom Pyroceram-Typ eingegangen werden. Ihre Entstehung wurde bisher auf homogene Keimbildung zurückgeführt. Das nur in relativ geringer Konzentration im Grundglas notwendige TiO₂ wird nach sekundärer Entmischung in Form kleinster Tröpfchen in der Makrotröpfchenphase ausgeschieden [44, 67]. Dem Ordnungsgrad nach müssen diese sekundär entstandenen TiO₂-reichen Ultramikrotröpfchenbezirke bereits als Keime angesehen werden. Bei Lithiumsilicatgläsern wurde die gleiche Erscheinung röntgenographisch belegt. Die Pyroceramherstellung muß daher richtiger auf eine heterogene Keimbildung zurück-

[67] W. Vogel, Z. Chem. 3, 313 (1963).

geführt werden. Die nach sekundärer Entmischung entstehenden TiO₂-Keime wirken wie die nach UV-Bestrahlung entstehenden Cu-, Ag- oder Au-Keime in photosensiblen Gläsern.

D. Die Epitaxie als Startvorgang einer gesteuerten Kristallisation [44, 63]

Die Auslösung der Kristallisation einer Grundglasphase durch Fremdkeime legt es nahe, an epitaxiale Wechselwirkungen, d. h. an gerichtete Substanzabscheidung auf Fremdkeimen ähnlicher Gitterdimensionen zu denken. Diese Annahme ist umso wahrscheinlicher als die Art der in einem Glase nach heterogener Keimbildung ausgeschiedenen Kristalle für den Keimbildner spezifisch sein kann [62]. Es wird nun ein Versuch beschrieben, der die Annahmen bestätigt.

Bei photosensiblen Gläsern üben die Oberflächen von Cu-, Ag- oder Au-Keimen einen richtenden Einfluß auf sich darauf absetzende glaseigene Strukturelemente aus. Bei der elektronenoptischen Abdruckpräparation werden vielfach Metalle (z. B. Pt oder Ir) oder Kohle oder SiO auf die Präparate aufgedampft. Würden Cu, Ag oder Au zur Bedämpfung des durch die gleichen Keime zur gesteuerten Kristallisation angeregten photosensiblen Glases verwendet, dann müßten sich die Metalle auf den glaseigenen Kristallen ebenfalls gerichtet abscheiden. Für Abbildung 16 wurde ein durch Silber-Keime

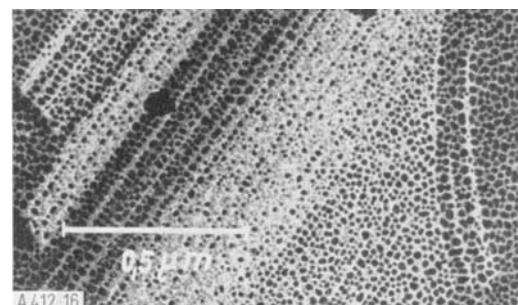


Abb. 16. Mit Silber bedampfte NaBeF₃-Kristallphase in einem Glase vom Typ des unteren Teils in Abb. 14; perlenkettenartig gerichtete Abscheidung der Silberpartikelchen.

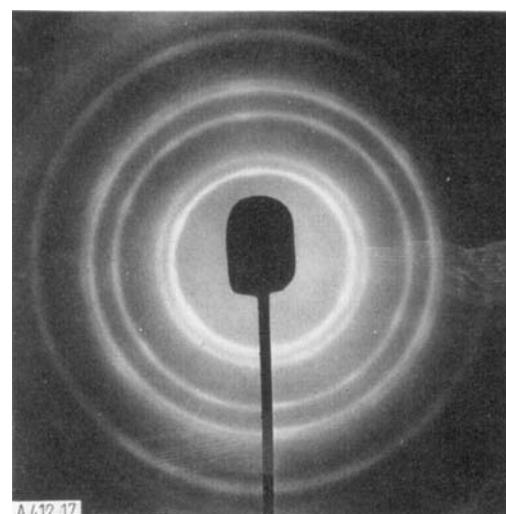


Abb. 17. Elektronenbeugungsaufnahme (nach der Durchstrahlungsmethode) des nach der Silberbedämpfung hergestellten Kohleabdruckfilmes (s. Abb. 16). Die Auflösung der Beugungsringe in Einzelreflexe beweist eine zweidimensionale Orientierung der Silberpartikelchen auf dem NaBeF₃-Trägerkristall.

zur Kristallisation angeregtes Natrium-berylliumfluoridglas, mit sehr ähnlicher Grundstruktur wie das Glas im unteren Teil von Abbildung 14 mit Silber bedampft. Wie Abbildung 16 zeigt, werden die kristallinen Silberpartikelchen auf der relativ mikrokristallinen NaBeF_3 -Kristallphase perlenkettenartig gerichtet abgeschieden. Abbildung 17 ist eine Elektronenbeugungsaufnahme (Durchstrahlung) der abgeschiedenen Silberpartikel-

chen. Völlig eindeutig ist die beginnende Auflösung der Beugungsringe in Einzelreflexe zu erkennen. Die somit nachgewiesene zweidimensionale Orientierung schließt eine etwaige bloße Stufeninduktion auf sich absetzende Silberpartikelchen aus und beweist, daß die Epitaxie eine entscheidende Rolle bei der heterogenen Keimbildung im Glase spielen muß.

Eingegangen am 20. Juli 1964 [A 412]

Gespannte polycyclische Systeme aus Drei- und Vierring-Bausteinen

VON DR. D. SEEBACH

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE KARLSRUHE

Aus kleinen Ringen aufgebaute Polycyclen sind seit einigen Jahren bekannt. Ihre auch theoretisch interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften werden erläutert und Darstellungsmethoden an einigen Beispielen gezeigt. Besonders besprochen werden die Kohlenstoff-Gerüste wie sie das Tetraeder, das Dewar-Benzol, das Prisman und das Cuban besitzen, Verbindungen, deren Darstellung schon gelungen oder wenigstens in den Bereich des Möglichen gerückt ist.

I. Einleitung

Noch vor wenigen Jahren war es möglich, in einer Zusammenfassung die gesamte Chemie der Drei- und Vierring-Verbindungen zu besprechen [1]. Inzwischen hat sich dieses Gebiet so ausgedehnt, daß zu seiner gründlichen Behandlung eine umfangreiche Monographie nötig wäre.

In den letzten Jahren ist eine theoretisch und präparativ interessante Verbindungsgruppe zugänglich geworden, die nur Drei- und/oder Vierringe enthaltenden Polycyclen. Von diesen hochgespannten Systemen soll hier die Rede sein. (Bicyclen aus kondensierten Drei-/Fünf- und Vier-/Fünf-Ringen gehören ihren Reaktionen nach schon nicht mehr zu dieser Gruppe). Einige bemerkenswerte Vertreter sind das Tetraeder (1) (dimeres Acetylen) – welches selbst noch nicht hergestellt wurde, dessen Struktur man aber schon angenähert aufgebaut hat –, das Prisman (10), das Dewar-Benzol (11) (trimere Acetylene) und das Cuban (12) (tetrameres Acetylen).

II. Einteilung und Eigenschaften gespannter Polycyclen[*]

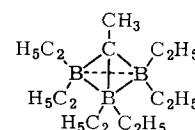
A. Bicyclobutane

Das höchstkondensierte System aus kleinen Ringen wäre das Tetraeder (1) [2], dessen Struktur bisher nur mit drei Boratomen (als Carboran) aufgebaut werden konnte [2a]. (Besondere Bindungsverhältnisse).

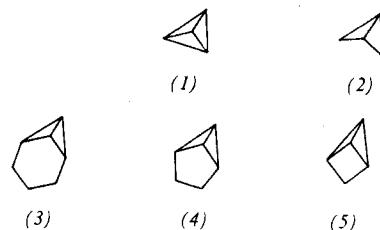
[1] E. Vogel, Angew. Chem. 72, 4 (1960); Fortschr. chem. Forsch. 3, 130 (1955).

[*] Die in diesem Abschnitt gezeichneten Formeln sollen nicht die unsubstituierten Verbindungen darstellen, die es zum Teil

Das Tetraeder aus vier Kohlenstoffatomen ist ein Cyclobutadien-Isomeres [3], das man sich durch Verknüpfung der einander gegenüber liegenden Ecken des Vierrings [4]



oder aus zwei Molekülen Acetylen [5] entstanden denken kann. Die Verwandtschaft mit dem Acetylen ist aber keine rein formale, wie sich aus einer bemerkenswerten Eigenschaft schon bekannter Verbindungen mit den Strukturen (2) bis (5) ergeben hat: Die tertiären,



noch gar nicht gibt, sondern nur zur Erläuterung der Eigenschaften und zur Einteilung dienen.

[2] W. N. Lipscomb, Tetrahedron Letters 1959, No. 18, S. 20.

[2a] R. Köster u. G. Benedikt, Angew. Chem. 76, 650 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 515 (1964); R. Köster u. G. W. Rotermund, Tetrahedron Letters 1964, 1667.

[3] R. Criegee, Angew. Chem. 74, 703 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 519 (1962).

[4] J. M. Conia u. J. L. Ripoll, Bull. Soc. chim. France 1963, 768; A. Wilson u. D. Goldhamer, J. chem. Educat. 40, 504 (1963).

[5] W. Weltner jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 4224 (1953).