

Über den strukturellen Aufbau von Gläsern

VON PROF. DR. H. KREBS

LEHRSTUHL FÜR ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE
DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE STUTTGART

Die Erstarrung einer Schmelze mit Raumnetz-, Netz- und Kettenstrukturen zu einem Glas ist leicht möglich, wenn die freie Drehbarkeit um die Bindung zwischen einem Zentralatom und den als Brückennatomen fungierenden Liganden (z. B. einer genügenden Menge von Brückennatomen wie O, F und S oder Gliedern wie CH_2 mit einem Valenzwinkel $<180^\circ$) eine unregelmäßige Verknüpfung zuläßt. Bei Vernetzungen über vorwiegend drei- und vierwertige Elemente (As, Ge) können Gläser nicht aus der Schmelze, wohl aber durch andere Prozesse, z.B. Aufdampfen, gewonnen werden (Gläser im weiteren Sinne). Wegen der starken Vernetzung ist das Bindungssystem und damit die Nahordnung der Atome in der Schmelze anders als im Glas oder im Kristall. Ein flüssiges Gemisch von Molekülen verschiedener Größe und Gestalt kann ebenfalls glasig ersticken. Ferner bilden sich Gläser, wenn nur die Gestalt einer einzigen Molekelsorte die regelmäßige Packung zu einem Kristallgitter erschwert.

I. Einleitung [1a–1c]

Die American Society for Testing Materials (A.S.T.M.) hat 1945 definiert: „Glass is an inorganic product of fusion which has cooled to a rigid condition without crystallizing“. Diese Definition ist unbefriedigend, weil die organischen Gläser ausgeschlossen sind, und weil Gläser nicht nur durch Schmelzen hergestellt werden können. Glasiges Selen kann man durch nicht zu langsames Abkühlen einer Selenschmelze, aber auch durch Kondensation von Selendämpfen auf leicht erwärmt Flächen erhalten. β - oder γ -Arsen, welches wie ein Glas muschelig bricht und röntgenamorph wie das glasige Selen ist, kann hingegen nur durch Kondensation von Arsendämpfen auf geheizten Flächen (ca. 100°C) erhalten werden [2], weil diese Substanz schon bei 270°C kristallisiert. Als Glas im weiteren Sinne kann man daher einen festen Körper mit dichter Packung der Atome definieren, welche aber über mehrere Atomabstände hinweg nicht zu einem Kristallgitter geordnet sind. Nach dieser Definition ist zum Beispiel amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder $\text{Cr}(\text{OH})_3$ kein Glas, da diese Substanzen lockere Pulver mit Hohlräumen selbst bis herunter zu atomaren Bereichen sind.

Tammann [3] studierte erstmals den Glaszustand systematisch mit modernen wissenschaftlichen Methoden. Einen Zusammenhang zwischen Glasbildung und Struktur fand Goldschmidt [4]; sein Schüler Zachariasen [5] entwickelte seine Ideen weiter und gab ihnen die Gestalt, in der sie wegen ihrer Einfachheit Eingang in die Lehrbücher gefunden haben.

[1] J. D. Mackenzie: Modern Aspects of the Vitreous State. Butterworth, London. a) Bd. I 1960; b) Bd. II 1962; c) Bd. III 1964.

[2] H. Stöhr, Z. anorg. allg. Chem. 242, 138 (1939).

[3] G. Tammann: Aggregatzustände. Voss, Leipzig 1923; Der Glaszustand. Voss, Leipzig 1933.

[4] V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VIII. Vid. Akad. Ser. Oslo Nr. 8, 137 (1926).

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

II. Ursachen der Glasbildung

1. Gläser mit Raumnetzstruktur

Zachariasen verknüpft die Glasbildung mit der Möglichkeit zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes, welchem im Gegensatz zu einem kristallinen Netzwerk die Periodizität des Gitters fehlt. Der Aufbau und damit der Energieinhalt der ungeordneten und geordneten Netzwerke sollen ähnlich sein. Abbildung 1 veranschaulicht in einer zweidimensionalen Darstellung den Unterschied in der Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder im glasigen und im kristallinen SiO_2 . Mehr oder weniger geordnete Bereiche werden durch ungeordnete miteinan-

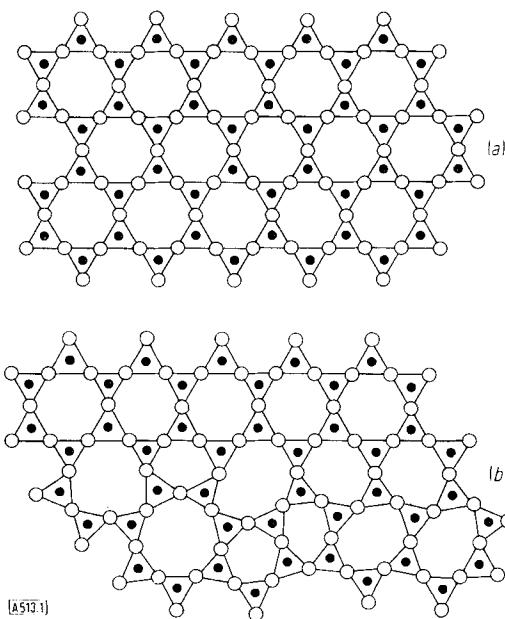


Abb. 1. Schematische zweidimensionale Darstellung eines kristallinen (a) und eines glasigen (b) SiO_2 -Netzwerks.
●: Netzwerkbildner (Si); ○: Sauerstoff.

der verbunden [6]. Die Möglichkeit der Bildung eines Glases aus einem reinen Oxid hängt nach *Zachariassen* von den folgenden vier Bedingungen ab:

1. Ein Sauerstoffatom ist mit höchstens zwei Zentralatomen (M) verbunden.
2. Die Koordinationszahl x der $[MO_x]$ -Polyeder muß klein sein.
3. Die $[MO_x]$ -Polyeder haben nur Ecken, aber keine Kanten und Flächen gemeinsam.
4. In räumlichen Netzwerken muß ein Polyeder wenigstens an drei Ecken mit benachbarten Polyedern verknüpft sein.

Da Gläser der Zusammensetzung M_2O und MO nicht bekannt waren, so schienen für die Glasbildung nur Oxide mit den Koordinationszahlen (KZ) 3 und 4 geeignet zu sein. Glasbildende Oxide, die den vier genannten Bedingungen genügen, sind B_2O_3 ($[MO_3]$ = ebenes Dreieck), As_2O_3 ($[MO_3]$ = dreiseitige Pyramide) und SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 ($[MO_4]$ = Tetraeder).

Die tetraedrische Umgebung des Siliciums im glasigen SiO_2 und die ebene dreieckförmige Umgebung des Bors im B_2O_3 -Glas konnte *Warren* innerhalb der damals möglichen Meßgenauigkeit röntgenographisch bestätigen [7].

Für die Möglichkeit der unregelmäßigen Verknüpfung der Koordinationspolyeder, d.h. für die Glasbildung, dürften wohl folgende Gründe maßgebend sein:

1. Um jede M–O-Bindung besteht freie Drehbarkeit. Diese kann sich aber nur auswirken und zu einer unregelmäßigen Verknüpfung der Atome führen, wenn der Sauerstoff die KZ = 2 besitzt. Hat er die KZ = 3 oder 4, so sind die Richtungen für die dritte und die vierte Bindung teilweise oder ganz festgelegt, wenn die Lage des ersten und zweiten Koordinationspartners vorgegeben ist. Die Möglichkeiten zu einer Unordnung der Atome sind bei KZ = 3 oder 4 stark eingeschränkt.

Wir verstehen so nicht nur die erste Bedingung von *Zachariassen*, sondern auch die zweite und die dritte. Eine kleine KZ für den Sauerstoff hat automatisch auch eine kleine KZ für das Metallatom zur Folge, da das Verhältnis der Koordinationszahlen umgekehrt proportional zum stöchiometrischen Verhältnis der M- und O-Atome ist. Hätten die Koordinationspolyeder gemeinsame Kanten oder Flächen, so wäre die Beweglichkeit ebenfalls stark eingeschränkt [8].

Die Koordinationszahl 2 für Sauerstoff finden wir auch in der ReO_3 - und in der $CaTiO_3$ -Struktur (Perowskit). Bei diesen Gittertypen kommen häufig Verzerrungen vor, die bei den Ferroelektrika mit Perowskitstruktur besonders bekannt sind. So wird verständlich, daß man für die Herstellung optischer Gläser die Oxide von Ca, Sr, Ba und La, die gerne die Calciumplätze eines Perowskitgitters besetzen, in Kombination mit den Oxiden von Al, Zr, Ta und W verwendet [9],

[6] A. E. Lebedev: Stroenie stekla. Moskau-Leningrad, 1955. Vgl. auch die Diskussionen in: The Structure of Glass. Proceedings of the third All-Union-Conference on the Glassy State, Leningrad. Consultants Bureau New York, Band I 1958, Band II 1960.

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

[8] A. Dietzel, Glastechn. Ber. 22, 41 (1948).

[9] P. L. Baynton, H. Rawson u. J. E. Stanworth, Trav. IV, Congrès international de verre, Paris 1956, S. 52 u. 62.

welche die Titanplätze einnehmen können. Allerdings wird bei diesen Substanzen die Glasbildung nicht so häufig beobachtet, da der Bindewinkel des O-Atoms nicht genügend von 180° abweicht. Die Perowskitstruktur dieser Gläser konnte bisher experimentell nicht nachgewiesen werden.

2. Die freie Drehbarkeit allein dürfte wohl kaum ausreichen, um allen Atomen in einem größeren Bereich eines unregelmäßigen Netzwerks die Absättigung der Valenzen und außerdem die Bildung der typischen $[MO_x]$ -Koordinationspolyeder zu ermöglichen. Vielmehr wird für die unregelmäßige Verknüpfung ebenso wichtig sein, daß der Valenzwinkel am Sauerstoffatom sich leicht ändern läßt. Er kann theoretisch zwischen 90° für reine p-Bindung und 180° für reine (sp^1)-Hybridbindung liegen. In den Silikaten betragen die Valenzwinkel 130 bis 180° [10].

3. Für die Silicate ist charakteristisch, daß ein Sauerstoffatom immer zwei $[SiO_4]$ -Tetraeder miteinander verbindet. Man findet somit nur gemeinsame Ecken, aber keine gemeinsamen Kanten und Flächen. Es existiert lediglich eine instabile Modifikation des SiO_2 , in welcher die $[SiO_4]$ -Tetraeder über gemeinsame Kantenkettenartig verknüpft sind [11] (Abb. 2). So wie in Fehlstellen eines Kristallgitters anomale Atomverknüpfungen vorkommen, werden auch bei einem SiO_2 -Glas gelegentlich Tetraeder mit gemeinsamer Kante auftreten,

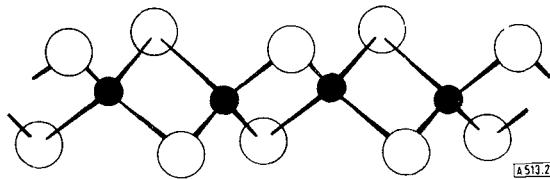


Abb. 2. Struktur des faserförmigen Siliciumdioxids.
●: Silizium; ○: Sauerstoff [11].

wenn die Valenzen und Koordinationsstellen aus sterischen Gründen sonst nicht abgesättigt werden können. Auch wird gelegentlich ein Sauerstoffatom drei $[SiO_4]$ -Tetraeder miteinander verbinden [12]. Gleichzeitig muß dann eine äquivalente Menge Sauerstoffatome die Brückenfunktion aufgeben und sich an nur ein Si-Atom binden, oder es muß die Koordinationszahl des Si erhöht werden, z.B. auf 6 wie im SiO_2 mit Rutilstruktur, welches sich bei $1300^\circ C$ und Drucken über 160000 atm bildet [13].

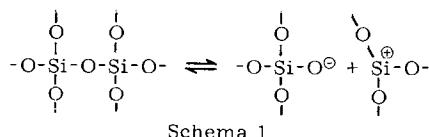
Alle unter 3. genannten Zwangszustände in Silicatgläsern ermöglichen eine Fortsetzung des Netzwerkes auch dann, wenn die Unordnung gelegentlich verhindert, daß $[SiO_4]$ -Tetraeder normal miteinander verknüpft werden können. Solche Atomanordnungen werden besonders beim Erweichen des Glases auftreten, da ein örtlicher Wechsel der Konfiguration eine gewisse Beweglichkeit der Atome zur Folge hat. Der Energieaufwand dürfte geringer sein als bei einer thermischen Dissoziation etwa gemäß Schema 1.

[10] F. Liebau, Acta crystallogr. 14, 1103 (1961); D. W. J. Cruckshank, H. Lynton u. G. A. Barclay, ibid. 15, 49 (1962).

[11] Alarich Weiss u. Armin Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 276, 95 (1954).

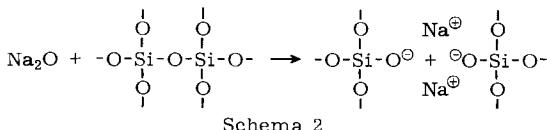
[12] E. D. Lacy, Physics Chem. Glasses 4, 234 (1963).

[13] S. M. Stishov u. S. V. Popova, Geochemie (russ.) 10, 837 (1961); A. Preisinger, Naturwissenschaften 49, 345 (1962).



Die große Neigung des GeO_2 zur Glasbildung hängt wohl damit zusammen, daß neben den $[\text{GeO}_4]$ -Tetraedern der Quarzmodifikation auch leicht die $[\text{GeO}_6]$ -Oktaeder der Rutilmodifikation auftreten können. Auch konnten Kordes und Mitarbeiter^[14] zeigen, daß in Gläsern der Zusammensetzung BeP_2O_6 , ZnP_2O_6 und MgP_2O_6 eine Tetraederstruktur der Zentralatome wie im Quarzglas vorliegt. Erhöht man den Gehalt an BeO , ZnO bzw. MgO , so umgeben sich die zusätzlich eingebauten Zn- und Mg-Atome mit 6 O-Atomen. Bei Beryllium muß jedoch die Koordinationszahl 4 erhalten bleiben. Dies ist nur möglich, wenn eine entsprechende Anzahl von O-Atomen mit drei Zentralatomen (P oder Be) verbunden ist.

Die technisch wichtigen Silicatgläser enthalten neben SiO_2 große Mengen basischer Oxide wie Na_2O , K_2O , MgO , CaO , BaO und mehr neutrale Oxide wie Al_2O_3 . Die basischen Oxide geben in der Schmelze ihren Sauerstoff an das Netzwerk ab, gemäß Schema 2.



Das Netzwerk wird teilweise aufgebrochen und damit beweglicher. Der Erweichungspunkt sinkt von ca. 1500 °C für reines SiO_2 -Glas auf 400 bis 800 °C für die technischen Silicatgläser.

Abbildung 3 gibt eine zweidimensionale Darstellung eines teilweise aufgebrochenen Netzwerkes. Die Zentralatome M im Innern der Sauerstoffpolyeder, z.B. Si, werden Netzwerkbildner genannt (englisch: network

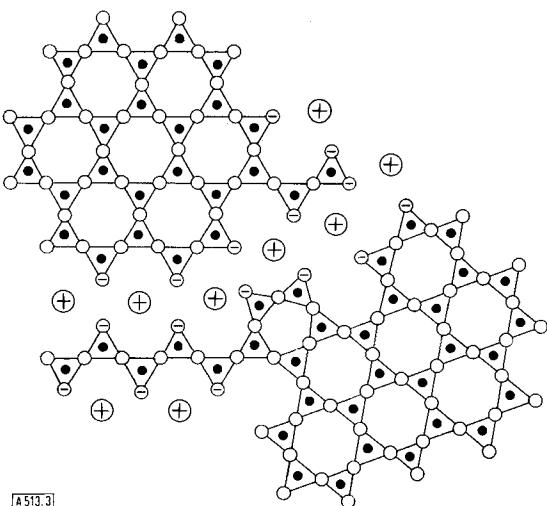


Abb. 3. Schematische zweidimensionale Darstellung eines SiO_2 -Glases mit Netzwerkwandlern. (●: Netzwerkbildner (Si); ⊕: Netzwerkwandler (Kation); ○: Brücken-Sauerstoff; ⊖: Sauerstoff, gebunden an Netzwerkwandleratome und an ein Netzwerkbildneratom.)

[14] E. Kordes, W. Vogel u. R. Peterowsky, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 282 (1953).

formers). Die das Netzwerk aufbrechenden basischen Metalloxide und die diesen zugrundeliegenden Metalle heißen Netzwerkwandler (englisch: network modifiers). Abbildung 3 zeigt, daß ein Teil der Sauerstoffatome nach wie vor als Brückenatom fungiert, der Rest aber nur einfach an das netzwerkgebildende Atom gebunden ist und die zweite Valenz ionisch absättigt.

Stark basische Metalloxide, z.B. Cs_2O , haben eine sehr starke Tendenz, Sauerstoffionen an das SiO_2 -Netzwerk abzugeben, und die beiden glasbildenden Oxide sind auf der SiO_2 -reichen Seite in jedem Verhältnis mischbar. Die Schmelzpunktdepression des Siliciumdioxids (Cristobalit) folgt dem Raoultschen Gesetz^[15] (Abb. 4). Bei nicht zu langsamem Abkühlen der Schmelze entsteht

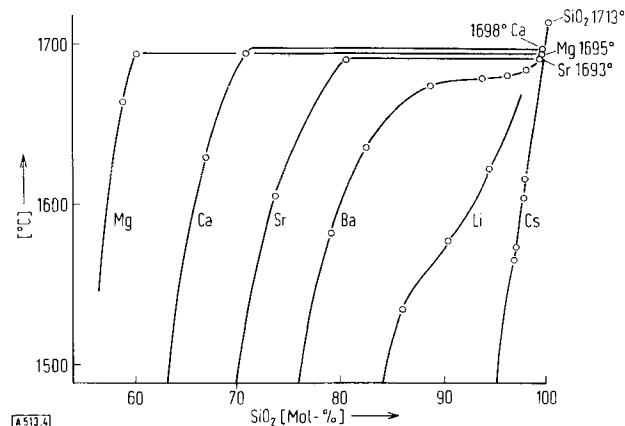


Abb. 4. Zustandsdiagramme der Systeme Cristobalit/Alkali- und Erdalkalioxide nach [15].

ein Glas. Ist das Oxid weniger basisch (z.B. Li_2O oder BaO), so treten Abweichungen vom idealen Verhalten ein. Bei schwächer basischen Oxiden wie MgO , CaO und SrO beobachtet man zwei Schmelzen, die jede für sich glasig erstarren können. Die eine Schmelze besteht aus ca. 99 Mol-% SiO_2 und ca. 1 Mol-% MgO , CaO bzw. SrO , die andere aus ca. 60, 70 bzw. 80 Mol-% SiO_2 und ca. 40, 30 bzw. 20 Mol-% Metalloid. Wir finden den Cristobalit im Gleichgewicht mit den Schmelzen bei 1695, 1698 bzw. 1693 °C.

Die Ursache für die Bildung zweier Schmelzen haben wir darin zu erblicken, daß die weniger basischen Oxide, z.B. MgO , eine größere Tendenz als stark basische Oxide haben, das ihnen gemäß Sauerstoffpolyeder zu bilden^[15a]. So kann man annehmen, daß das Mg-Atom in der Schmelze und im Glas wie in kristallinen Magnesium-Sauerstoff-Verbindungen von sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch umgeben ist. Offensichtlich enthält das Netzwerk einer SiO_2 -Schmelze nur wenige Hohlräume (ca. 1 %) passender Form und Größe. Damit $[\text{MgO}_6]$ -Oktaeder in größerer Menge gebildet werden können, muß sich die Verknüpfung der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder völlig ändern. Man vergleiche als Beispiel die tridymitähnliche Struktur des gewöhnlichen Eises mit der Vernetzung der Wassermoleküle in den Gashydraten^[16].

Wie in kristallinen Silicaten wird es im Glas eine Fülle von Nahordnungen geben. Bis heute steht uns aber keine Methode zur Verfügung, um die Verknüpfung der Koordina-

[15] F. C. Kracek, J. Amer. chem. Soc. 52, 1436 (1930).

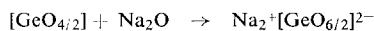
[15a] A. Dietzel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 9 (1942).

[16] M. von Stackelberg u. H. R. Müller, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 25 (1954).

tionspolyeder festzustellen. Röntgenuntersuchungen, optische Messungen sowie Spin- und Kernresonanzspektren sagen nur etwas über die nächsten Nachbarn eines Atoms und nur gelegentlich über die zweitnächsten aus. So können wir bisher praktisch nur die Koordinationspolyeder selbst, aber nicht ihre gegenseitige Verknüpfung beschreiben.

Als Beispiel sei ein Glas aus 16 Gew.-% Na_2O , 10 Gew.-% CaO , 74 Gew.-% SiO_2 und Spuren Cr_2O_3 angeführt. Das Absorptionsspektrum entspricht völlig dem einer Lösung dreiwertigen Chroms in 80-proz. Schwefelsäure^[17]. In Cs_2O oder BaO enthaltenden Gläsern konnte durch röntgenographische Bestimmung der Nahordnung gezeigt werden, daß Cs und Ba unabhängig von der Konzentration nur ca. 4 Å voneinander entfernt sind, diese Metallatome also über Sauerstoffatome wenigstens zu Paaren miteinander verbunden sind^[18].

In neuerer Zeit hat sich gezeigt, daß die Regeln von *Zachariasen* nur einen beschränkten Gültigkeitsbereich besitzen. So kann zum Beispiel die Forderung, daß die Koordinationszahl des Netzwerkbildners nicht größer als vier sein darf, heute nicht mehr aufrecht erhalten werden. TeO_2 , welches im kristallinen Zustand (Brookitgitter)^[19] aus kompliziert miteinander vernetzten $[\text{TeO}_6]$ -Oktaedern besteht, bildet bei Zusätzen von wenigen Mol-% eines Metalloxids (z.B. 9 Mol-% Li_2O) ein Glas. Nach röntgenographischer Bestimmung der Atomverteilung zu urteilen^[20], scheinen die $[\text{TeO}_6]$ -Oktaeder auch die Bauelemente des Glases zu sein. Durch Messung der IR-Absorption konnten die $[\text{TeO}_6]$ -Oktaeder ebenfalls nachgewiesen werden^[21]. Man muß aber im Auge behalten, daß vierwertiges Tellur ebenso wie vierwertiges Selen gerne eine verzerrte dreiseitige Bipyramide als Koordinationspolyeder bildet, in welchem eine Position durch ein Elektronenpaar besetzt ist. Die KZ für Tellur ist dann 4, für Sauerstoff 2. An den Stellen des Netzwerkes, an denen sich kein $[\text{TeO}_6]$ -Oktaeder bilden kann, ist es daher leicht möglich, die Konfiguration am Te-Atom zu ändern. Da das vierwertige Tellur isoelektronisch zum dreiwertigen Wismut ist, könnten dessen Koordinationspolyeder (KZ = 4 oder 3) ebenfalls auftreten. In oxidischen Gläsern mit GeO_2 und Ga_2O_3 beobachtet man in der Gegend von 10 Mol-% Alkalioxid ein Maximum der Dichte und des Brechungsexponenten^[20a]. Die Zugabe von O^{2-} -Ionen in Form des Alkalioxids ermöglicht es den Ge- und Ga-Atomen, teilweise die Koordinationszahl 6 anzunehmen, ohne daß die Brückensauerstoffatome gleichzeitig ihre Koordinationszahl auf 3 erhöhen müssen.



Ferner gibt es sehr viele Gläser, in denen die Atome nicht räumlich vernetzt sind. Man kann durch Zusatz genügender Mengen netzwerkwandlernder Oxide z.B. so viele SiOSi -Brücken sprengen, daß eine räumliche Vernetzung nicht mehr möglich ist.

[17] T. Bates in [1b], S. 234.

[18] C. Brosset, Physics Chem. Glasses 4, 99 (1963).

[19] T. Ito u. H. Sawada, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. A 102, 13 (1939).

[20] G. W. Brady, J. chem. Physics 27, 300 (1957).

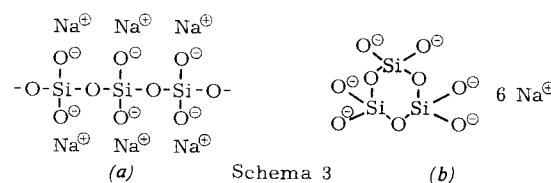
[20a] M. K. Murthy et al., J. Amer. ceram. Soc. 47, 328, 444 (1964); Nature (London) 201, 285 (1964).

[21] R. W. Douglas in V. P. Fréchette: Non-Crystalline Solids. Wiley, New York 1960, S. 382.

2. Gläser mit Kettenstruktur

In einem Glas der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ist jedes Si-Atom mit drei Brückensauerstoffatomen und einem negativ geladenen Sauerstoffatom verbunden. Hier besteht die Möglichkeit zur Bildung ebener Netze wie in den Tonmineralien. Ob solche Netze in Silicatgläsern auftreten, ist noch unbekannt.

Bei einem Metasilicat $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ liegt die Vermutung nahe, daß sich Ketten wie in den Pyroxenen (z. B. $\text{MgCa}(\text{SiO}_3)_2$) (Schema 3a) oder Ringe wie im Benitoit ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$) (Schema 3b) bilden. Die Ursache der Glasbildung haben wir darin zu suchen, daß die Ketten in der Schmelze nicht gestreckt, sondern mehr oder weniger verknäult sind. Eine Ordnung zu den langgestreckten Ketten eines Kristalls ist nur noch schwer möglich.



Zu den kettenartigen Gläsern gehören viele organische hochpolymere Verbindungen, z.B. Polystyrol. Die Rolle der Brückenglieder mit der KZ = 2 (O oder CH_2) ist bei Gläsern mit Kettenstruktur evident und in der Literatur auch häufig erwähnt^[22].

3. Gläser aus einem Gemisch unterschiedlich geformter Moleküle

Man kann den Gehalt an Na_2O über $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ hinaus erhöhen. Eine Schmelze mit der Zusammensetzung 58 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 42 \text{SiO}_2$ erstarrt noch zum Glas. Die langen Ketten des Metasilicates werden verkürzt. Sofern man den Gehalt an Ringen in erster Näherung vernachlässigt, läßt sich aus der chemischen Zusammensetzung eine mittlere Kettenlänge von 2,6 $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern ($\text{Na}_{7,2} \text{Si}_{2,6} \text{O}_{8,8}$) berechnen. Das Glas muß aus einem Gemisch kürzerer Ketten und kleinerer Ringe aufgebaut sein. Die Glasbildung beruht jetzt nicht mehr auf einer Netzwerkbildung nach *Zachariasen*, sondern darauf, daß ein Gemisch mit so unterschiedlich geformten Anionen nicht kristallisieren kann^[23].

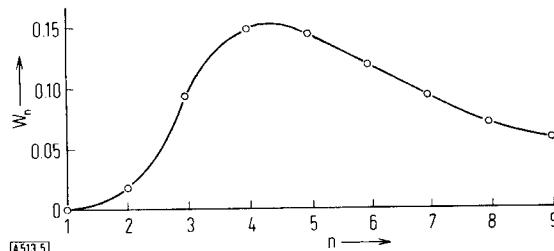


Abb. 5. Anteil W_n des Phosphors, der in Ketten der Länge n vorliegt, in einem Phosphat-Glas der Zusammensetzung $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{20}$ [26]; vgl. auch [25] und [27].

[22] Z. B. A. Smekal in: Zur Struktur und Materie der Festkörper. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952, S. 223; vgl. auch G. Hägg, J. chem. Physics 3, 42 (1935).

[23] E. Thilo, Silikattechnik 6, 1 (1955); Forsch. u. Fortschr. 29, 161 (1955).

Die Struktur dieser Silicatgläser hat sich nicht direkt nachweisen lassen, da beim Versuch, die Gläser zu lösen, Reaktionen mit dem Lösungsmittel eintraten. Als Modellsubstanzen können Polyphosphatgläser dienen. Thilo und seine Schule^[23–26] zeigten, daß Alkalipolyphosphate in Wasser von Zimmertemperatur löslich sind, ohne daß sich in der für eine chromatographische Analyse notwendigen Zeit die Struktur der gelösten Teilchen ändert (Abb. 5).

4. Gläser aus einheitlichen Molekülen, deren Packung zu einem Kristallgitter erschwert ist

Der Siedepunkt des Toluols liegt höher (111 °C) als der des Benzols (80 °C), wie man dies als Folge des Unterschiedes der Molekulargewichte erwarten kann. Der Schmelzpunkt des Toluols (−95 °C) liegt aber auffallend niedrig, verglichen mit dem des Benzols (6 °C). Offensichtlich ist die Packung des Toluols in ein Kristallgitter erschwert. Beim schnellen Abkühlen, z. B. mit flüssiger Luft, finden die Moleküle keine Zeit, sich zu ordnen, und man erhält ein Glas. In gleicher Weise entstehen leicht Gläser beim Abkühlen verzweigter Kohlenwasserstoffe, da die thermische Bewegung die Gestalt der Moleküle ständig ändern kann, und die Packung zu einem Kristallgitter nur bei einer bestimmten Form möglich ist. Ähnlich wie beim Toluol wirkt sich die Unsymmetrie dieser Moleküle nachteilig auf ihre Kristallisierungsfreudigkeit aus.

Ferner gehören zu dieser Gruppe die leicht glasig erstarrenden Schmelzen von Nitratgemischen, z. B. im System KNO₃/Ca(NO₃)₂ zwischen 53 und 70 Mol-% KNO₃^[28, 29]. Thilo^[30] weist darauf hin, daß hier außerdem die Schwierigkeit besteht, die in der Schmelze vorliegende Nahordnung der Kationen in die Anordnung der beiden Kristallgitter des KNO₃ und des Ca(NO₃)₂ übergehen zu lassen. Ca(NO₃)₂ kristallisiert in einem Gitter, das dem des CaF₂ verwandt ist^[30a], KNO₃ kann im Kalkspat- und im Aragonit-Gittertyp kristallisieren. Diese Dimorphie erleichtert ebenfalls die Glasbildung.

III. Mikrostruktur der Gläser

Beim Erschmelzen der Gläser beobachtet man manchmal in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und von Verunreinigungen (z. B. SO₄²⁻) eine Opaleszenz, die auf einer tröpfchenartigen Entmischung beruht. Wie durch röntgenographische Kleinwinkelstreuung^[31, 32]

- [24] E. Thilo, J. Polymer Sci. 48, 69 (1960).
- [25] H. Grunze, Silikattechnik 7, 134 (1956).
- [26] K. H. Jost u. F. Wodke, Makromolekulare Chem. 53, 1 (1962).
- [27] A. E. R. Westman u. J. Growther, J. Amer. ceram. Soc. 37, 420 (1954).
- [28] A. P. Rostkowskij, J. russ. chem. Ges. 62, 2055 (1930).
- [29] A. Dietzel u. H. J. Poegel, Atti 3. Congr. internat. Vetro, Venedig 1953, S. 219.
- [30] E. Thilo, Ch. Wieker u. W. Wieker, Silikattechnik 15, 109 (1964).
- [30a] Vgl. R. W. G. Wyckoff: Crystal Structures. Interscience, New York 1964, Bd. 2, S. 480.
- [31] L. C. Hoffmann u. W. O. Statton, Nature (London) 176, 561 (1955).
- [32] E. A. Poray-Koshits u. N. S. Andrejew, J. Soc. Glass Technol. 43, 235 (1959).

und durch Elektronenmikroskopie^[33, 34] gezeigt werden konnte, enthalten viele dem bloßen Auge klar erscheinende Gläser solche Inhomogenitäten, deren Größe bis an die Grenze der Nachweisbarkeit (ca. 20 Å) abnehmen kann. Vogel^[35] konnte z. B. zeigen, daß im System Li₂O/SiO₂ diese Tröpfchen bei reinem SiO₂ und bei der Zusammensetzung des Disilicats Li₂Si₂O₅ nicht auftreten. In den Zwischengebieten und bei noch höheren Li₂O-Gehalten sind die Tröpfchen um so größer, je weiter man sich von diesen Grenzen entfernt. Wie auch durch chemische Analysen gezeigt werden konnte, haben die Tröpfchen und das Material, in welches sie eingebettet sind, ungefähr die Zusammensetzung der Grenzen SiO₂, Li₂Si₂O₅ und Li₂SiO₃.

Ein homogenes Glas (ohne Tröpfchen) hat im allgemeinen nur eine geringe Phasenbreite. Eine bestimmte Nahordnung, die sich durch den Raum fortpflanzen kann, ist anscheinend wie im Kristall, wenn auch nicht so streng, an feste stöchiometrische Verhältnisse der Atome gebunden. In einem homogenen Glas wechseln besser geordnete Bereiche und weniger gut geordnete (vgl. Abb. 1); in einem inhomogenen Glas schließt sich die Struktur der einen Phase an die der andern so an wie dies Abbildung 3 veranschaulichen soll. Wir nähern uns damit der insbesondere von russischen Autoren vertretenen Kristallit-Theorie^[6].

Die große Variationsmöglichkeit in der Zusammensetzung eines Silicatglases scheint weniger auf der Unregelmäßigkeit in der Anordnung der Atome, sondern mehr auf der Zweiphasigkeit in kleinsten Bereichen zu beruhen. Dietzel^[36] versuchte, manche Merkwürdigkeiten der Änderung der physikalischen Eigenschaften von Gläsern mit der Zusammensetzung auf eine Heterogenität in kleinen Bereichen zurückzuführen. Auch finden damit Beobachtungen von Biltz und seiner Schule^[37] ihre Deutung, daß das Molvolumen vieler Gläser sich aus den Molvolumina passend ausgesuchter Komponenten additiv darstellen läßt.

In zweiphasigem Glas kann auch eine Komponente kristallin, die andere glasig sein. Zum Beispiel erkennt man in einem Glas der Zusammensetzung 58MgO·42P₂O₅ eine deutlich kristalline Phase, die wahrscheinlich aus Mg(PO₃)₂ besteht^[38]. In einem stark PbO-haltigen SiO₂-Glas schmilzt eine sehr PbO-reiche Phase zuerst, während eine SiO₂-reiche Phase als extrem fein verteilt Glas darin schwimmt.

Die Zweiphasigkeit eines Glases im Mikrobereich ist stark temperaturabhängig^[35, 39]. Bei tiefen Temperaturen sind die Tröpfchen größer. Bei Alkali-Borat-Silikatgläsern (z. B. mit 5 % Na₂O, 25 % B₂O₃ und 70 % SiO₂) kann die Abkühlung nach der Formgebung des Glases so geleitet werden, daß sich eine zusammenhängende, wasserlösliche Phase mit hoher

- [33] G. Slayter, Amer. ceram. Soc. Bull. 31, 276 (1952).
- [34] A. E. Prebus u. J. W. Michener, Ind. Engng. Chem. 16, 147 (1954).
- [35] W. Vogel, Angew. Chem. 77, 109 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 112 (1965); Struktur und Kristallisation der Gläser. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1965.
- [36] A. Dietzel, Glastechn. Ber. 22, 212 (1949).
- [37] W. Biltz u. F. Weibke, Z. anorg. allg. Chem. 203, 845 (1932); Glastechn. Ber. 10, 577 (1932).
- [38] W. Vogel, Silikattechnik 10, 241 (1959).
- [39] J. F. Argyle u. F. A. Hummel, Physics Chem. Glasses 4, 103 (1963).

Konzentration an Alkali- und Boroxid ausscheidet, die sich mit Säure herauslösen läßt^[40,41]. Zurück bleibt ein poröses Formstück mit ca. 95 % SiO₂, das sich bei etwa 1200 °C zu einer dichten Masse sintern läßt. Viele Eigenschaften dieses „Vycor“-Glases stehen denen des reinen SiO₂-Glases sehr nahe.

Die Tatsache, daß Gläser häufig im Mikrobereich zweiphasig sind, erklärt auch, warum der Abstand zwischen schweren Atomen in den bisher untersuchten Fällen von der Konzentration unabhängig ist. Die Phase, in der sich das schwere Atom vorwiegend befindet, ändert kaum ihre Zusammensetzung, wohl aber ihren Anteil, wenn die Zusammensetzung des Glases variiert wird.

Im Glas xCs₂O·(1-x)SiO₂ beträgt der Cs–Cs-Abstand 4,1 Å für x = 0,029 bis 0,107^[42,43]. Im Cs₂O, welches antityp zum CdJ₂-Gitter kristallisiert, beträgt der Cs–Cs-Abstand 4,26 Å. In diesem Glas scheinen die Cs-Atome somit über O-Atome verknüpft zu sein. In einem Glas der Zusammensetzung xBaO·yNa₂O·(1-x-y)SiO₂ mit x = 0,39 bis 0,273 und y = 0 bis 0,069 wird als Ba–Ba-Abstand 4,0 Å gefunden, im BaO mit NaCl-Struktur 3,9 Å^[42,43]. In den Borat-Gläsern BaO·xB₂O₃ mit x = 1,7 bis 4 ist der Ba–Ba-Abstand (6,6 bis 6,9 Å) wesentlich größer^[44]. Dies spricht dafür, daß hier zwischen den Ba-Atomen eine O–B–O-Gruppe steht, die Teil eines [BO₃]-Dreiecks oder eines [BO₄]-Tetraeders ist.

IV. Spezielle Gläser

1. Halogenidgläser

Es ist diskutiert worden, daß sich nur dann ein Glas bildet, wenn die Atome des Netzwerkes durch eine Mischung covalenter, ionischer, metallischer und van der Waalsscher Bindungs Kräfte miteinander verbunden sind^[22,45]. Unserer Meinung nach ist diese Bedingung unwesentlich, vielmehr müssen die sterischen Verhältnisse – bei Netzwerkgläsern durch die Anwesenheit von Brückenatomen – eine Unordnung erlauben. Beispielsweise ist BeF₂ wie SiO₂ ein ausgezeichneter Glasbildner. BeF₂ kristallisiert im Cristobalitgitter, und die glasige Form ist nach Goldschmidt^[4] dem SiO₂-Glas völlig analog aufgebaut. Auch bildet BeF₂ mit Alkalifluoriden in gleicher Weise Gläser wie SiO₂ mit Erdalkalioxiden. Die Verwandtschaft geht sogar so weit, daß die Grenzen der Einphasengebiete (vgl. Abb. 4) in den einander entsprechenden Gläsern LiF–BeF₂ und MgO–SiO₂; NaF–BeF₂ und CaO–SiO₂; KF–BeF₂ und SrO–SiO₂ sowie RbF–BeF₂ und BaO–SiO₂ fast übereinstimmen^[46]. Der Grund ist darin zu sehen, daß Be wie Si ausnahmslos die KZ = 4 und tetraedrisch angeordnete Liganden besitzt und das F-Atom in diesen Verbindungen die gleiche Brückenfunktion (KZ = 2) wie O ausübt. Die Unterschiede in der Natur der Bindung sind nicht von Bedeutung.

[40] M. E. Nordberg, J. Amer. ceram. Soc. 27, 299 (1944).

[41] Vgl. auch W. A. Weyl, Angew. Chem. 63, 85 (1951).

[42] C. Brosset, Trans. 8. internat. Ceramic Congress, Copenhagen 1962, S. 15.

[43] C. Brosset, Physics Chem. Glasses 4, 99 (1963).

[44] Ergebnisse von J. Krogh-Moe, mitgeteilt in [42].

[45] W. A. Weyl u. E. Ch. Marhoe: The Constitution of Glasses. Interscience, New York 1962.

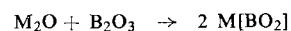
[46] W. Vogel, Glastechn. Ber. 32 K, VII 12 (1959).

ZnCl₂ bildet eine viscose Schmelze und wie BeF₂ ein Glas. Das Glas hydrolysiert an der Luft schnell^[47]. – Gläser, bei denen vermutlich die ReO₃- oder perowskitähnliche Nahordnung eine Rolle spielt, scheinen die von Sun und Huggins^[48] entwickelten Fluoridgläser zu sein.

2. Boroxidgläser

B₂O₃ selbst und seine Schmelzen mit vielen anderen Oxiden bilden sehr gerne Gläser. Eine wesentliche Frage ist dabei, wie das B-Atom mit Sauerstoff umgeben ist. Sind [BO₃]-Dreiecke oder [BO₄]-Tetraeder miteinander vernetzt? Erst in den letzten Jahren hat man durch Messung der IR-Absorption^[49] und durch kernmagnetische Resonanzuntersuchungen^[50] dieses Problem teilweise lösen können.

Im B₂O₃-Glas befindet sich jedes B-Atom inmitten eines gleichseitigen Dreiecks von drei O-Atomen; jedes O-Atom verknüpft zwei B-Atome miteinander. Bei Zugabe bis zu 30 Mol-% Alkalioxid wird zunächst jedes zugeführte O²⁻-Ion dazu verwendet, um die KZ des Bors auf 4 zu erhöhen.



Der Anteil an Tetraedern bleibt bei weiterer Zugabe (bis 50 Mol-%) von Alkalioxid etwa konstant und fällt dann schnell ab. Bei 70 Mol-% M₂O, das ist etwas mehr als der Formel M₄[B₂O₅] entspricht, haben alle B-Atome wieder die KZ = 3 angenommen. Dieser experimentelle Befund läßt sich noch nicht erklären.

Die Linienbreite der NMR-Spektren läßt darauf schließen, daß die Umgebung der BO₃-Dreiecke in diesen alkalioxidhaltigen Gläsern nicht immer gleich ist.

3. Bleigläser

Oben war ausgeführt worden, daß mehrwertige Kationen wie Mg²⁺, Cr³⁺, Be²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺ und Zr⁴⁺ in einem Glas das ihnen gemäß Koordinationspolyeder bilden. Je stärker die Tendenz des Kations ist, eine eigene Koordinationssphäre mit Sauerstoff aufzubauen, um so mehr geht es von einem Netzwerkandler in einen Netzwerkbildner über.

Besonders interessant sind die Gläser mit Pb²⁺ und Bi³⁺. Zunächst fällt auf, daß der Gehalt an PbO in binären Gläsern sehr hoch sein kann, z.B. bis 67 Mol-% PbO mit SiO₂, bis 77 Mol-% PbO mit B₂O₃, bis 62 Mol-% PbO mit P₂O₅^[51]. Zwar wird reines PbO unter normalen Bedingungen nicht als Glas erhalten, doch erkennt man an den hohen PbO-Konzentrationen der obengenannten Gläser, daß das Bleiatom in der Lage

[47] J. D. Mackenzie u. W. K. Murphy, J. chem. Physics 33, 366 (1960).

[48] K. H. Sun u. M. L. Huggins, US.-Pat. 2511224 (15. Dez. 1944), Eastman Kodak, Chem. Zbl. 1950 II, 1862.

[49] J. Krogh-Moe, Physics Chem. Glasses 3, 1 (1962).

[50] P. J. Bray u. J. G. O'Keefe, Physics Chem. Glasses 4, 37 (1963).

[51] M. Imaoka, Adv. in Glass Technol., 4. Congress on Glass, Washington 1962, Plenum Press, New York 1962, S. 149.

sein muß, mit Sauerstoff Netzwerke aufzubauen. Die Ionisierungsenergie des Bleis $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ (517 kcal/Mol) ist viel größer als die des gleichgroßen Strontiumatoms (348 kcal/Mol). Dies bedeutet, daß das Blei die Valenzelektronen der Sauerstoffatome relativ fest bindet.

Die Art der Verknüpfung der Atome ausfindig zu machen, ist sehr schwierig, da das zweiwertige Blei mit Sauerstoff die verschiedenen Koordinationspolyeder aufbauen kann. So hat Pb^{2+} die KZ = 12 in Gittern vom Perowskittyp, die KZ = 6 im Magnetoplumbit, die KZ = 4 im roten, tetragonalen PbO , die KZ = 3 im Pb_3O_4 und die KZ = 2 im gelben, rhombischen PbO . Es ist daher nicht überraschend, daß das Blei in Gläsern verschiedene Rollen übernehmen kann.

So konnte durch NMR-Messungen kürzlich gezeigt werden^[52], daß PbO im System PbO/B_2O_3 in gleicher Weise wie ein Alkalioxid zunächst als Netzwerkandler auftritt. Das Pb^{2+} -Ion hat dann eine hohe KZ, und der Sauerstoff wird verwendet, um die $[BO_3]$ -Dreiecke in $[BO_4]$ -Tetraeder umzuwandeln, die mit $[BO_3]$ -Dreiecken vernetzen. Ab 15 Mol-% PbO wird nicht mehr aller Sauerstoff zum Aufbau von $[BO_4]$ -Tetraedern benutzt, bei 50 Mol-% PbO , also bei der Zusammensetzung $Pb[B_2O_7]_2$, liegen statt 100 nur 50 % $[BO_4]$ -Tetraeder vor. Dies ist die höchste Konzentration an $[BO_4]$ -Tetraedern. Bei weiterer PbO -Zugabe nimmt die Konzentration an tetraedrisch umgebenem Bor wieder ab.

Aus den Signalen der kernmagnetischen Resonanz kann man ablesen, daß Pb mit niedriger KZ gegenüber O nur mit $[BO_3]$ -Dreiecken und nicht mit $[BO_4]$ -Tetraedern verknüpft ist^[53]. Dies kann sehr einfach erklärt werden, wenn man auf den Begriff der elektrostatischen Bindungsstärke nach Pauling^[54] zurückgreift. Diese ist definiert als das Verhältnis zwischen Oxidationsstufe eines Zentralatoms (hier B und Pb) und seiner Koordinationszahl. In stabilen Ionengittern ist die Summe der Bindungsstärken zwischen Anion (hier Sauerstoff) und den Zentralatomen gleich oder nahezu gleich dem Zahlenwert der Ladung des Anions. Für die Gruppierung $O_2B-O-Pb$ ergibt sich als Ladung des Sauerstoffs 2 ($B-O = 3/3$; $Pb-O = 2/2$). Gehört ein Sauerstoffatom zu einem $[BO_4]$ -Tetraeder und einer gewinkelten $[PbO_2]$ -Gruppe, so läßt sich dagegen nur eine Ladung von 1,75 berechnen ($B-O = 3/4$; $Pb-O = 2/2$). Die Ladung 2 könnte erreicht werden, wenn ein Teil des Sauerstoffs eine höhere Koordinationszahl als 2 annähme. Dies ist aber, wie oben ausgeführt, für die Glasbildung ungünstig.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Pb noch weitere schwache Bindungen zu anderen O-Atomen betätigt, wie z.B. im gelben PbO . Nimmt man aber an, daß das Pb in den PbO/B_2O_3 -Gläsern mit hohem PbO -Gehalt wie im roten PbO und im Pb_3O_4 pyramidal von vier bzw. drei Sauerstoffatomen umgeben ist, so hätte dies wieder zur Folge, daß die KZ des Sauerstoffs größer sein müßte als 2. Dies ist aber ungünstig, jedoch nicht ausgeschlossen, solange nur genügend Bleiatome mit der KZ=2 im Glas vorhanden sind.

Der leichte Wechsel der Koordinationszahl und des Koordinationspolyeders am Blei ermöglichen – wenn wir auch eine Erhöhung der KZ des Sauerstoffs zulassen – örtliche Umgruppierungen von Atomen. Vielleicht ist dies der Grund dafür, daß Bleigläser leicht erweichen. – Bi_2O_3 bildet Gläser, die den Bleigläsern nahe verwandt sind^[51, 55].

[52] P. J. Bray et al., Physics Chem. Glasses 4, 47 (1963); 6, 113 (1965).

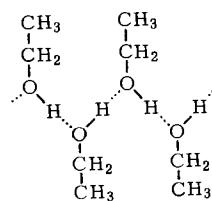
[53] Vgl. auch R. V. Adams u. R. W. Douglas, Glastechn. Ber. 32 K, VII 12 (1959).

[54] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 506.

[55] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 8. Aufl., Ergänzungsband zu Bd. 19 (Bi, 1964), S. 844.

4. Gläser mit Wasserstoffbrückenbindungen

Moleküle mit Wasserstoffbrückenbindungen bilden gerne Gläser. So entsteht beim Abkühlen des Äthylalkohols mit festem CO_2 ein Glas. Eine röntgenographisch bestimmte Atomverteilungskurve ließ sich mit einer Kettenstruktur^[56] deuten.



Die freie Drehbarkeit um jede Wasserstoffbrücke zusammen mit der Kettenstruktur der Assoziate ermöglichen hier die Glasbildung. Bei Wasser hat jede Molekül die Tendenz, sich mit vier, manchmal auch nur mit drei Wassermolekülen zu umgeben. Glasiges Wasser kann daher nur schwierig erhalten werden, und zwar durch Abschrecken mit flüssiger Luft^[57]. Setzt man aber dem Wasser Stoffe zu, die mit ihm Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, so wird die Unordnung erhöht und die Entstehung eines Glases erleichtert. Bekannt ist die leichte Glasbildung von konzentrierten Zuckerlösungen. Glasartig erstarren z.B. auch konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Phosphorsäure, Glykol, Glycerin und wasserhaltiges Phenol.

5. Gläser aus Metallen und Salzen

Bisher wurden nur Gläser behandelt, die sich aus dem Schmelzfluß gewinnen lassen. Viele Gläser in weiterem Sinne erhält man nur durch andere Methoden^[58], z.B. durch Kondensation von Dämpfen auf gekühlten Flächen^[59].

Bei der Kondensation von Alkalihalogenid- oder Metalldämpfen auf Flächen von 20 °K bilden sich mit Ausnahme einiger weniger Metalle gleich kristalline Schichten. Dampft man aber Verunreinigungen dazwischen, so werden unter den gleichen Bedingungen auch glasige Kondensationsprodukte erhalten, z.B. KJ mit 10 % KF, Sn mit etwas Cu. Bi wird durch Zwischendampfen von Ga glasig erhalten und ist in dieser Form bis Zimmertemperatur stabil. CuCl, AgCl und AgBr verhalten sich beim Aufdampfen wie die Alkalihalogenide, jedoch werden TlCl, TlBr und TlJ amorph niedergeschlagen. TlBr und TlJ kristallisieren erst bei 110 bzw. 140 °K. Sicher hängt dieser Unterschied zu den Halogeniden des Cu und Ag mit der Neigung der Thalliumhalogenide zusammen, komplizierte Gitter zu bilden, z.B. das Schichtgitter des TlJ^[60].

[56] A. Prietzschk, Z. Physik 117, 483 (1941).

[57] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 8. Aufl., Bd. 3, 5. Lieferung (O, 1963), S. 1224.

[58] J. D. Mackenzie in [1c], S. 149; J. Amer. ceram. Soc. 48, 487 (1965).

[59] R. Hilsch, in [21], S. 351.

[60] L. Helmholtz, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. 95, 129 (1936).

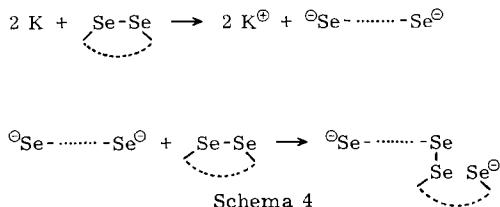
6. Chalkogenidgläser

In Chalkogenidgläsern ist Sauerstoff durch S, Se oder Te ersetzt. Die Namengebung ist nicht ganz korrekt, da das Element Sauerstoff auch zur Gruppe der Chalkogene gehört.

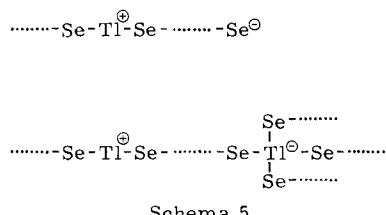
a) Elemente im glasigen Zustand

Glasiges Selen entsteht bei nicht zu langsamem Abkühlen einer Selenschmelze. Bei 70 °C tritt zunächst eine Kautschukelastizität auf und bei 30 °C Erstarrung zu einem Glas^[61]. Das glasige Selen wird meist zu den Gläsern mit Kettenstruktur gerechnet. Es enthält aber ungefähr 40 Gew.-% Se₈-Ringe, die sich mit CS₂ extrahieren lassen. Der Rest besteht aus Ringen mit durchschnittlich ca. 500 Se-Atomen. Das Vorliegen von Ringen verschiedener Größe verhindert die Kristallisation^[62–64].

Versetzt man eine Selenschmelze mit etwas Alkalimetall, insbesondere mit Spuren von Kalium, so wird sie sehr dünnflüssig, da die Ringe unter Bildung von Polyselenid-Ionen aufbrechen, deren äußerst reaktionsfähige ionische Kettenenden benachbarte Selenringe angreifen (Schema 4).



Die Reaktionsfähigkeit einer kaliumhaltigen Selenschmelze ist so groß, daß selbst beim Abschrecken gut kristallisiertes hexagonales Selen entsteht. Ähnlich wie Kalium, wenn auch lange nicht so ausgeprägt, wirkt Thallium. Hier bilden sich in der Schmelze vermutlich Atomanordnungen der in Schema 5 gezeigten Art^[63,64].



In binären und ternären Chalkogenidgläsern bewirken Alkalimetalle und Tl häufig eine Erniedrigung des Erweichungspunktes, da das Netzwerk aufgebrochen wird.

Dem glasigen Selen an die Seite zu stellen ist der plastische Schwefel, der beim Abkühlen ebenfalls glasig erstarrt^[65]. Auch er besteht aus einem Gemisch kleinerer Ringe (vorwiegend S₈ und S₆) und hochmolekularer

[61] K. H. Meyer u. J. F. Sievers, Naturwissenschaften 25, 171 (1937); Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 8. Aufl., Bd. 10 (Se, 1953), S. 181, 183.

[62] H. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 265, 136 (1951).

[63] H. Krebs, Angew. Chem. 65, 293 (1953).

[64] H. Krebs, Z. Naturforsch. 12b, 795 (1957).

[65] M. L. Huggins, K. H. Sun u. A. Silverman, J. Amer. ceram. Soc. 26, 393 (1943); Colloid. Chem. 5, 308 (1944); K. H. Sun, Glass Ind. 27, 552, 580 (1946).

Ringe mit einer mittleren Gliederzahl von ca. 5000 Atomen^[64]. Ein Gemisch von Ringen mit 20 bis 30 S-Atomen konnte kürzlich isoliert werden^[66].

Unter die Gläser aus unterschiedlich großen Ringmolekülen sind vermutlich auch Phosphornitridfluorid und -chlorid, (PNF₂)_n bzw. (PNCl₂)_n, einzuordnen^[67,63].

Das glasige Tellur kann nicht aus der Schmelze, sondern nur durch Kondensation von Dämpfen gewonnen werden^[63].

Die im Periodensystem den Chalkogenen benachbarten drei- und vierwertigen Elemente wie As, Sb, C, Si und Ge bilden keine Gläser im engeren Sinne, da die Elemente beim Abschrecken ihrer Schmelzen kristallisieren. Sie können nur durch Aufdampfprozesse glasig erhalten werden. Diese Gläser kristallisieren ungefähr bei den folgenden Temperaturen: As 270 °C^[62], Sb 20 °C^[62], Si 700 °C^[62], Ge 400 °C^[68]. Durch längeres Erhitzen von geschmolzenem weißem Phosphor entsteht durch Polymerisation glasiger roter Phosphor, der bei etwa 550 °C kristallisiert. Die Kristallisationstemperatur nimmt bei P, As, Sb, Si und Ge mit steigendem Atomgewicht ab. Dies wird durch die mit steigender Ordnungszahl schwächer werdende Bindung zwischen den Atomen verursacht. Einen zweiten Grund werden wir weiter unten angeben.

In den glasigen Formen des Phosphors^[69], Arsens^[70] und Antimons^[70] sind die Atome so stark vernetzt, daß ein Schmelzen ohne völlige Strukturänderung nicht möglich ist. Deshalb können die glasigen Formen nicht aus der Schmelze gewonnen werden.

Roter Phosphor schmilzt unter Depolymerisation zu P₄-Molekülen bei ca. 600 °C. Was beim Schmelzen des Arsens entsteht, ist noch nicht bekannt^[71]. Geschmolzenes Antimon hat eine oktaedrische Nahordnung der Atome^[72]. Die Nahordnung im geschmolzenen Germanium ist 300 °C über dem Schmelzpunkt ebenfalls oktaedrisch (Ge–Ge-Abstand 2,81 Å), jedoch ist die Struktur so stark verschmiert, daß sich in einer Atomverteilungskurve das Maximum für den übernächsten Nachbarn kaum mehr bemerkbar macht. In der Nähe des Schmelzpunkts ist die Verzerrung noch stärker. Man kann vier Nachbarn erkennen, die dem Bezugsatom etwas näher stehen (2,70 Å) und zwei in etwas größerer Entfernung (3,15 Å)^[73].

Beim Erhitzen werden die Sb- und Ge-Atome in eine andere Bindung gezwungen. Diese besteht darin, daß sich die Valenzelektronen in reinen p-Quantenzuständen (Sb, Ge bei hohen Temperaturen) oder in p-Zuständen befinden, die schwach mit s-Zuständen hybridisiert sind (Ge in der Nähe des Schmelzpunktes). Elek-

[66] H. Krebs u. H. Beine, unveröffentlicht.

[67] O. Schmitz-Dumont, Angew. Chem. 50, 415 (1937).

[68] J. R. Parsons u. R. W. Balluffi, J. Physics Chem. Solids 25, 263 (1964).

[69] H. Krebs u. H. U. Gruber, unveröffentlicht.

[70] H. Krebs u. R. Steffen, Z. anorg. allg. Chem. 327, 224 (1964).

[71] W. Klemm u. H. Niermann, Angew. Chem. 75, 508 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 523 (1963); W. Klemm, H. Spitzer u. H. Niermann, Angew. Chem. 72, 985 (1960).

[72] H. K. F. Müller u. H. Hendus, Z. Naturforsch. 12a, 102 (1957).

[73] H. Krebs u. L. Winkler, unveröffentlicht.

tronen in p-Zuständen sind dadurch ausgezeichnet, daß ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf zwei einander gegenüberliegenden Seiten eines Atoms gleich groß ist. Mit zunehmender Hybridisierung mit s-Zuständen steigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf einer Seite und nimmt auf der anderen ab. Im ersten Fall sind daher die Valenzelektronen in der Lage, in der positiven wie der negativen Richtung einer jeden Oktaederachse (x , y , z -Achse eines cartesischen Systems) gleichzeitig zwei Atome zu binden. Die Beweglichkeit der Atome in der Schmelze resultiert aus dem überaus leichten Übergang eines p-Elektrons in ein Hybridelektron, welches nur nach einer Seite bindet und den anderen Bindungspartner entläßt^[74].

Der schnelle Wechsel im Ausmaß der Hybridisierung der Valenzelektronen bedingt eine große Beweglichkeit der Atome und eine hohe Reaktionsfähigkeit, so daß selbst beim Abschrecken eine Umordnung, d.h. Kristallisation, eintritt.

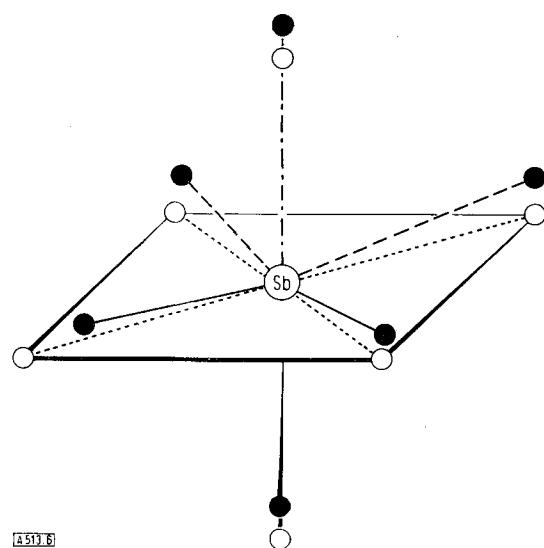


Abb. 6. Für die Elemente As, Sb und Bi typische Verzerrung des Koordinationspolyeders.
Reguläres Oktaeder.
○: Liganden,: Bindungen.
Verzerrtes Oktaeder.
●: Liganden, ——: starke Bindungen, - - : schwache Bindungen.

In ihren stabilen Modifikationen haben Arsen, Antimon, Wismut, Selen und Tellur neben drei oder zwei nahen Nachbarn drei bzw. vier weiter entfernte, so daß ein verzerrtes Oktaeder entsteht (Abb. 6). Diese geometrische Anordnung ist mit dem klassischen Bild der chemischen Bindung nicht zu deuten. Sie kann nach der Quantenmechanik dadurch begründet werden, daß eine nicht vollständige Hybridisierung bevorzugte Bindungsrichtungen entsprechend der Wertigkeit des Elements entstehen läßt, sowie drei oder vier weitere schwache (benachteiligte) Bindungsrichtungen^{[74], [75]}. Je schwerer die Atome sind und je höher die Temperatur ist, um so geringer ist im allgemeinen der Unterschied zwischen bevorzugter und benachteiligter Bindungsrichtung.

[74] H. Krebs, Angew. Chem. 70, 615 (1958).

[75] H. Krebs, Acta crystallogr. 9, 95 (1956); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 925 (1957).

Für die folgenden Betrachtungen über den Aufbau der Chalkogenidgläser ist der Hinweis wichtig, daß bei schweren Atomen die bevorzugten und benachteiligten Bindungsrichtungen nicht nur im Kristall und in der Schmelze (Ge), sondern auch in glasigen Modifikationen vorkommen. Röntgenographisch nachgewiesen wurde dies beim explosiven Antimon, welches schwach chlorhaltig ist. Jedes Sb-Atom ist in 2,90 Å Entfernung von drei Nachbarn und von zwei weiteren im Abstand 3,64 Å umgeben. Es scheint, daß die Nahordnung analog ist zu der im Gitter des schwarzen Phosphors^[70].

b) Binäre Chalkogenidgläser

In Tabelle 1 ist angegeben, welche Verbindungen des Typs M_2X_3 bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von ca. 200 °C/sec (entspricht Abschrecken mit Wasser) glasig erstarrn^{[76], [83]}.

Tabelle 1. Erstarrungsverhalten der Verbindungen M_2X_3 .

M/X	S	Se	Te
P	—	+	
As	+	+	—
Sb	—	—	—
Bi	—	—	—

+ = Glasbildung. — = keine Glasbildung.

Man erkennt, daß mit schwerer werdenden Atomen die Glasbildung erschwert wird. Das hat zwei Gründe:

1. Die Bindungen, an denen schwere Atome beteiligt sind, sind schwächer, so daß leicht Dissoziation und damit Umordnung der Atome zu einem Kristallgitter stattfinden kann.
2. Die schweren Atome können, wie oben ausgeführt wurde, neben den entsprechend der Wertigkeit fest gebundenen Atomen weitere Atome locker anlagern. Bei höherer Temperatur und besonders in der Schmelze kann nun die Rolle zwischen fest und locker gebundenen Atomen leicht vertauscht werden, wenn das Bezugspotential sich von einem nahen Nachbaratom entfernt und sich dafür einem weiter entfernten nähert. Somit wird eine Umordnung der Atome und damit eine Kristallisation möglich.

Eine P_2S_3 -Schmelze erstarrt nicht zu einem Glas, weil in diesem System die leichte Bildung von Molekülen (P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 und P_4S_{10}) ganz charakteristisch ist. Erhitzt man die Schmelze z.B. auf 900 °C, so bilden sich vorwiegend Moleküle (ca. 50 Gew.-%), die beim Abkühlen im Kristall als definierte Baueinheiten erhalten bleiben. Tempert man aber die Probe mehrere Stunden bei 270 °C, so wird in der Schmelze die Polymerisation begünstigt, und man erhält nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur eine zu Fäden ziehbare Substanz, die bei weiterem Abkühlen glasig wird. Löslich sind jetzt nur noch ca. 25 Gew.-%^[77].

Die Zusammensetzung der binären Chalkogenidgläser kann in weiten Grenzen variiert werden^{[78], [79]}. Jedoch

[76] N. A. Gorjunova u. B. T. Kolomietz: The Structure of Glass II. Proceedings of the third All-Union-Conference on the Glassy State, Leningrad 1959. Consultants Bureau, New York 1960, S. 58.

[77] A. R. Hilton, H. Jarman u. H. Krebs, unveröffentlicht.

[78] S. S. Flaschen, A. Pearson u. W. R. Northover, J. Amer. ceram. Soc. 42, 450 (1959); 43, 274 (1960).

[79] N. A. Gorjunova, B. T. Kolomietz u. V. P. Shilo, Soviet Physics, Tech. Physics 3 [5], 912 (1958).

kann in den Systemen As/Se und As/S der As-Gehalt nicht über 60 Atom-% steigen, während das Glasgebiet auf der chalcogenreichen Seite bis zu 100 Atom-% Se und etwa 90 Atom-% S geht. Hier zeigt sich wieder wie bei den Oxidgläsern der Einfluß der Koordinationszahl 2 und des Bindungswinkels $< 180^\circ$. Die freie Drehbarkeit, verbunden mit einer Variabilität des Bindungswinkels des zweiwertigen Brückenatoms, ermöglicht die unregelmäßige Verknüpfung der Atome.

c) Ternäre Chalcogenidgläser

In den letzten Jahren haben technische Interessen zu einer eingehenderen Untersuchung ternärer Chalcogenidgläser geführt [80, 81]. Man erhält sie ganz allgemein durch Zusammenschmelzen der Komponenten.

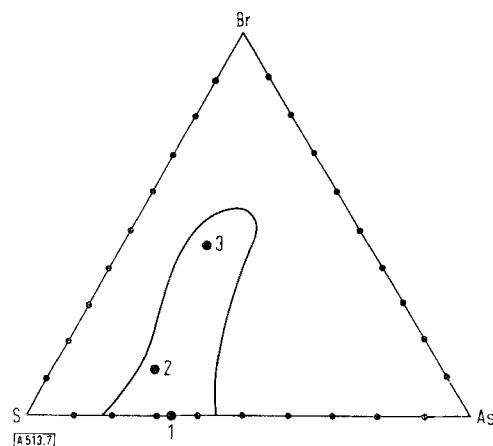


Abb. 7. Glasbildungsbereich im System As—S—Br [82].
1: AsS_2 ; 2: $\text{AsS}_{2,7}\text{Br}_{0,6}$; 3: $\text{AsS}_{1,8}\text{Br}_{2,5}$.

Der Glasbildungsbereich im System As—S—Br ist in Abbildung 7 wiedergegeben [82]. Punkt 3 bezeichnet die ungefähre Zusammensetzung $\text{AsS}_{1,8}\text{Br}_{2,5}$; dieses Glas hat einen Erweichungspunkt von -60°C und ist bei Zimmertemperatur dünnflüssig wie Wasser. Sicherlich ist hier die Glasbildung auf ein Gemisch kleiner Moleküle zurückzuführen, deren Zusammensetzung bis jetzt nicht bekannt ist. Erniedrigen wir den Gehalt an Brom und erhöhen den an Schwefel, so werden die Moleküle zwangsweise größer, da der Schwefel immer zwei Atome miteinander verbindet. Der Erweichungspunkt steigt; für die ungefähre Zusammensetzung $\text{AsS}_{2,7}\text{Br}_{0,6}$ (Punkt 2) beträgt er 90°C und für AsS_2 (Punkt 1) 200°C .

Die Glasbildungsbereiche der Chalcogenide des As, Sb und Bi im Gemisch mit Metallchalcogeniden untersuchten insbesondere Pearson [82] sowie Kolomietz [83]. Große glasbildende Bereiche findet man hauptsächlich bei Zusatz von Ge- und Tl-Chalcogeniden. Während im allgemeinen die glasbildenden Bereiche mit schwerer werdendem Atom abnehmen – wie dies auch zu erwarten ist – bildet Thallium eine Ausnahme. Das dreiwertige Tl scheint, wie bei der Besprechung des Selenglases

[80] Vgl. A. D. Pearson in [1c], S. 29.

[81] B. T. Kolomietz, Physica status solidi 7, 359, 713 (1964).

[82] A. D. Pearson, W. R. Northover, J. F. Dewald u. W. F. Peck jr. in [51], S. 357.

[83] B. T. Kolomietz, N. A. Gorunova u. V. P. Shilo in [76], S. 410.

erörtert, mit den Koordinationszahlen 2 und 4 in das Netzwerk eingebaut werden zu können. Ein Tl-Zusatz setzt den Erweichungspunkt des Glases herab.

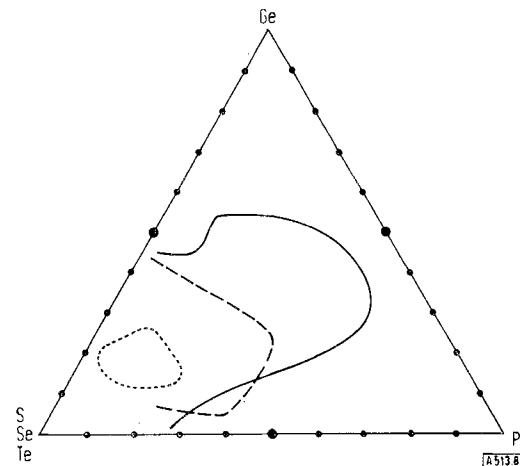


Abb. 8. Glasbildungsbereiche (nach [85, 86]) in den Systemen: Ge—P—S (—), Ge—P—Se (- - -) und Ge—P—Te (.....).

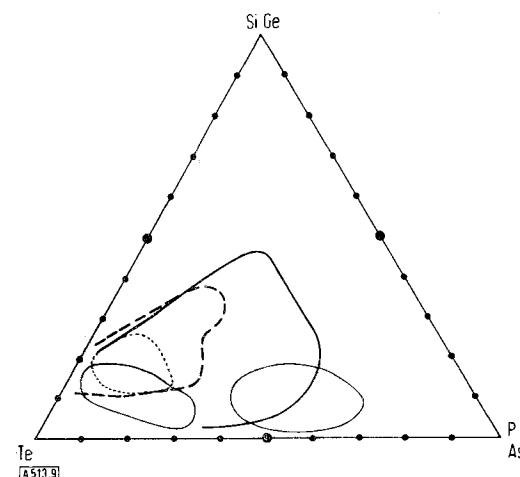


Abb. 9. Glasbildungsbereiche (nach [84-86]) in den Systemen: Si—As—Te (—), Ge—As—Te (---), Si—P—Te (- - -) und Ge—P—Te (.....).

In den letzten Jahren stellten Hilton, Jones und Brau ternäre Chalcogenidgläser her, die relativ hohe Erweichungspunkte haben und sich teilweise durch gute Durchlässigkeit für IR-Strahlung auszeichnen [84, 85]. Abbildung 8 zeigt die Glasbildungsbereiche in den Systemen Ge—P—S, Ge—P—Se und Ge—P—Te. In Abbildung 9 sind die Glasbildungsbereiche in den Systemen Si—As—Te, Ge—As—Te, Si—P—Te und Ge—P—Te dargestellt. Aus den beiden Abbildungen lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten ablesen:

1. Für die Glasbildung ist ein größerer Gehalt am zweiwertigen Element (Chalcogenid) erforderlich. Die Rolle der Brückenatome als notwendige Bestandteile eines dreidimensional vernetzten Glases im engeren Sinne wird hier wieder bestätigt.

2. Mit schwerer werdendem Atom in den Reihen Si, Ge sowie S, Se, Te nimmt die Ausdehnung des Glasbil-

[84] A. R. Hilton u. M. J. Brau, Infrared Physics 3, 69 (1963).

[85] A. R. Hilton, C. E. Jones u. M. J. Brau, Infrared Physics 4, 213 (1964).

dungsbereiches ab. (Systeme mit Sn und Bi besitzen nur kleine Glasbildungsbereiche [86].)

Aus den relativ hohen Erweichungspunkten (bis 500 °C) kann man schließen, daß die in den Abbildungen 8 und 9 angegebenen Gläser Netzwerke enthalten. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß in den Systemen mit P und S oder As und S auch Moleküle wie P_4S_{10} oder As_4S_4 im Netzwerk eingebettet sein können. Diese Moleküle setzen den Erweichungspunkt in gleicher Weise wie Weichmacher in einem Kunststoff herab.

Überraschend ist die Glasbildung in Gebieten mit hohen Tellur-Konzentrationen, da bei den binären Chalkogenidgläsern keine Glasbildung in diesem Bereich beobachtet wird. Aus der Dichte der Gläser kann man berechnen, daß die Te-Atome ähnlich den Sb-Atomen im explosiven Sb neben zwei fester gebundenen Nachbarn mehrere locker gebundene haben, so daß die Umgebung verzerrt oktaedrisch sein dürfte. Die lockernde Wirkung des Tellurs wird durch die stärkere Vernetzung mit den vierwertigen Elementen Si oder Ge offensichtlich kompensiert.

In Abbildung 9 fällt auf, daß die glasbildenden Bereiche mit Phosphor kleiner sind als die mit dem schwereren Arsen. Dies widerspricht der Regel, daß die Kristallisation mit schwerer werdendem Atom leichter eintritt. Vermutlich hängt dies damit zusammen, daß Si und Ge definierte Verbindungen mit As bilden, aber nicht mit P und Sb [87]. Man kann daher annehmen, daß sich Si und Ge auch im Glas nicht mit P verbinden, sondern stattdessen die Chalkogenide als Nachbarn bevorzugen. Die Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes wird dadurch erschwert.

[86] A. R. Hilton u. M. J. Brau, persönliche Mitteilung.

[87] M. Hansen: Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill, New York 1959, S. 1124.

Die genannten ternären Chalkogenidgläser dürfen die gleiche Nahordnung wie ihre Schmelzen besitzen, da sie aus diesen leicht entstehen. Die Brückennatome – wenn wir von den zusätzlichen schwachen Bindungen absiehen – ermöglichen eine Beweglichkeit in der Schmelze auch dann, wenn die Moleküle größer werden. Die Beweglichkeit in der Schmelze wird durch Halogenzusatz ganz besonders begünstigt. Sind nicht genügend ein- oder zweiwertige Elemente in der Schmelze vorhanden, so muß das Netzwerk auseinanderbrechen, um eine Beweglichkeit zu ermöglichen. Die Atome werden dann zu höheren Koordinationszahlen gezwungen. Der Unterschied zwischen bevorzugter und benachteiligter Bindungsrichtung wird mehr oder weniger verwischt, wie beim Schmelzen des Germaniums oder Antimons. Es entstehen mehr metallartige Schmelzen, was durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit nachprüfbar sein sollte. Beim Abkühlen bleiben diese Atomanordnungen nicht beständig; es muß eine völlige Umordnung eintreten, die zu den begünstigten kristallinen Formen führt.

Die obenstehenden Untersuchungen wurden mir dankenswerterweise durch einen längeren Gastaufenthalt in den Forschungslaboren der Texas Instruments, Inc. (Dallas, Texas/USA) ermöglicht. Finanziell unterstützt wurden die Arbeiten durch The Advanced Systems Research Projects Agency of the United States Government (Program No. 3810(00)), Office of Naval Research, Washington. Besonderer Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die laufende Förderung meiner Arbeiten über die Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. Den Herren A. Ray Hilton und Maurice J. Brau gilt mein herzlicher Dank für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise.

Eingegangen am 15. April 1965 [A 513]

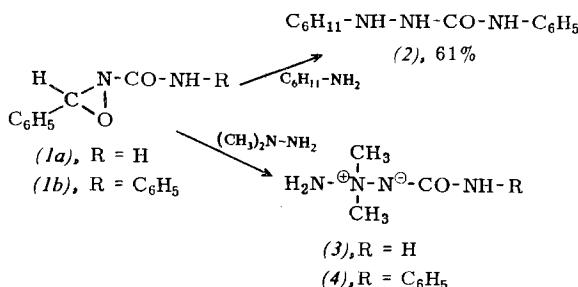
ZUSCHRIFTEN

Aminierung von Hydrazinen zu Triazanen

Von Prof. Dr. Ernst Schmitz, Dipl.-Chem. S. Schramm und Dipl.-Chem. Heide Simon

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Versuche mit ^{15}N hatten gezeigt, daß Hydrazin durch Hydroxylamin-O-sulfonsäure aminiert werden kann. Die Reaktion verläuft über Triazan [11].



In den 2-Acyloxaziridinen [2] fanden wir außerordentlich wirksame Aminierungsmitte. Die Verbindung (1b) aminiert Cyclohexylamin bei Raumtemperatur innerhalb einer Minute zum Hydrazinderivat (2) (Fp und Misch-Fp [3] = 141 °C). Dadurch wurden Versuche angeregt, Hydrazine zu Triazanen zu aminieren.

In Benzol aufgeschlammtes 2-Acyloxaziridin (1a), (1b) ging auf Zusatz von N,N-Dimethylhydrazin sofort in Lösung. Bei 5–10 °C schieden sich nach 1–2 Minuten mit 70–80 % Ausbeute kristalline Verbindungen ab.

Die Elementaranalysen zeigten, daß unter Abspaltung von Benzaldehyd Verbindungen entstanden waren, die vier N-Atome enthalten. Sie setzen aus saurer Jodidlösung in der Kälte Jod frei [Gl. (a)]. Ähnlich wie in Peroxiden, Oxaziridinen und Diaziridinen läßt sich durch Säure eine intramolekulare Redoxreaktion auslösen, bei der die Lösung der N-N-Bindung mit einer Entalkylierung gekoppelt ist: Verdünnte Säure spaltet aus (3) innerhalb einer Sekunde Ammoniak (0,7 Mol) und Formaldehyd (0,5 Mol) ab [Gl. (b)]. Wegen dieser Konkurrenzreaktion beträgt die Ausbeute der Jodidreaktion nur 70–75 %. Neutrale wäßrige Lösungen der Verbindungen (3) und (4) zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb fünf Minuten, wobei Tetramethyltetrazen (5) und