

Neue Wege zu Mehrkomponentenoxidgläsern

Von Helmut Dislich^[*]

Mehrkomponentenoxidgläser lassen sich nicht nur durch Schmelzverfahren herstellen, sondern auch durch Hydrolyse und Kondensation von Alkoholatkomplexen mit mehreren Metallen. Dazu werden lediglich Temperaturen bis zum Transformationsgebiet des jeweiligen Glases, in der Regel 500–600 °C, benötigt. Die Schmelzphase wird nicht durchlaufen. Je nach Zusammensetzung können Gläser oder polykristalline Stoffe erhalten werden. Das Verfahren eignet sich bevorzugt zur Darstellung transparenter dünner Mehrkomponentenoxidschichten weitgehend beliebiger Zusammensetzung auf Substraten. Einige dieser Schichten schützen gegen klimatischen Angriff oder gegen Oxidation.

1. Einleitung

Glas ist, wie allgemein bekannt, jedoch selten erwähnt, der älteste Thermoplast. Es besteht kein Anlaß, im Zusammenhang mit Glas an Materialien und Verfahren der organischen Chemie zu denken, denn Glas ist nach der ASTM-Definition „ein anorganisches Schmelzprodukt, das abgekühlt und erstarrt ist, ohne zu kristallisieren“^[1].

Der Begriff des „glasigen Zustandes“ soll hier nicht diskutiert werden. Die Hereinnahme eines Herstellungsverfahrens, des Schmelzens, in die Definition erscheint problematisch, da sie somit vom jeweiligen Stand der Technik abhängt. Sie erklärt sich durch die fast ausschließliche Art der Herstellung von Gläsern durch Schmelzen seit 4000 Jahren und die technische Bedeutung,

Die Hydrolyse ist die einfachste Methode; Schroeder^[5] stellte glasige Einzel- und Mischoxidschichten (SiO_2 , TiO_2 u. a.) durch Hydrolyse und Polykondensation von Metallalkoholaten her. Einzeloxidgläser sind jedoch Sonderfälle, und wenn man Untersuchungen und Aussagen über Glas allgemein wünscht, müssen die zugrunde gelegten Methoden sich auch zur Herstellung von komplizierten Mehrkomponentengläsern eignen, wie sie in der Technik vorkommen.

Der erste Schritt in diese Richtung wurde bereits bei der Herstellung eines Mehrkomponentenglasses durch Verwendung mindestens einer hydrolysierbaren Metallverbindung getan, dadurch ließ sich die erforderliche Schmelztemperatur erniedrigen^[6]. Letztlich zielt auch die „Gel-Methode“ von Roy^[7] in diese Richtung. Dabei werden durch Zusammengabe von Silicasol und Metallcarbonaten, -hydroxiden, -nitraten usw. Gele erzeugt, aus denen unterhalb der Liquidustemperatur, jedoch oberhalb der Transformationstemperatur Gläser erhalten werden. Einzelheiten sind nicht bekannt, jedoch werden sich Schichten von Mehrkomponentengläsern auf diesem Wege vermutlich nicht erhalten lassen. Bei Temperaturen lediglich bis zum Transformationspunkt konnten Mehrkomponentengläser bisher nicht hergestellt werden. Gerade dies erscheint aber reizvoll:

1. Die Glasstruktur wäre nicht nur – wie bisher üblich – als Struktur einer unterkühlten Schmelze zu diskutieren, denn beim Abkühlen werden keine Temperaturgebiete meßbarer Kristallisationsgeschwindigkeit durchlaufen. Da die Eigenschaften von Gläsern bekanntlich von ihrer Vorgeschichte abhängen, stünden Gläser mit neuartiger „Vorgeschichte“ für Untersuchungen zur Verfügung.
2. Das Axiom „Glas ist ein Schmelzprodukt“ entfiel zugunsten der Definitionen von Mackenzie^[2] „Glas ist ein nicht kristalliner Festkörper“ oder von Krebs „Als Glas in weiterem Sinne kann man einen festen Körper mit dichter Packung der Atome definieren, welcher über mehrere Atomabstände nicht zu einem Kristallgitter geordnet ist.“
3. Es bestünde zumindest die Chance, bei einer Herstellung unterhalb der Transformationstemperatur auch zu solchen Gläsern zu gelangen, die wegen zu hoher Kristallisationsneigung bei höheren Temperaturen nicht erhalten sind.

Tabelle 1. Unkonventionelle Wege zum Glas (nach [2]).

Glaserzeugung in festem Zustand:

- a) Schockwellenbehandlung
- b) Neutronenbombardement

Glaserzeugung aus der Dampfphase:

- a) Direkte Methoden (z. B. Verdampfen von kristallinem Al_2O_3 und Niederschlagen eines nichtkristallinen Al_2O_3 -Filmes, in neuerer Zeit auch Simultan-Verdampfung mehrerer Einzeloxide, die sich als Glasfilm niederschlagen [3])
- b) Indirekte Methoden, z. B. Dampfphasen-Hydrolyse von SiCl_4 zu SiO_2
- c) Darstellung von Mehrkomponentenglasfilmen nach dem „Chemical Vapor Deposition“-Verfahren [4]

Glaserzeugung aus der Lösung:

- a) Anodisch aus wäßrigen Elektrolyten erzeugte Oxidfilme
- b) Hydrolyse von z. B. Metallalkoholaten

die der Weiterentwicklung der Schmelzverfahren und der erschmolzenen Gläser heute zukommt. Nicht erschmolzene Gläser sind jedoch durchaus bekannt. Mackenzie^[2] hat die zum Glas führenden unkonventionellen Wege zusammengestellt und kommentiert (Tabelle 1).

[*] Dr. H. Dislich
Organisch-Chemisches Laboratorium des Jenaer Glaswerkes
Schott und Gen.
65 Mainz, Postfach 2480

4. Da hydrolytische Verfahren sich gut zur Erzeugung von Schichten eignen, wäre bei Mehrkomponentengläsern die Möglichkeit zur Beschichtung von Substraten, die bis zur Transformationstemperatur des aufzubringenden Glases stabil sind, gegeben. Das ist mit anderen Verfahren nur in ganz wenigen Fällen möglich.

Zu den Punkten 1 und 3 kann zur Zeit noch nicht viel gesagt werden. Die Punkte 2 und 4 stehen zunächst im Vordergrund, vor allem aber der präparative Weg, auf dem Mehrkomponentenoxidgläser und auch kristalline Mehrkomponentenoxyde dargestellt werden können. Hier kommt nun die organische Chemie ins Spiel, da sie diesen Weg bietet. Vieles ist dabei alt, insofern, als von hydrolysierbaren Metallverbindungen, insbesondere von Metallalkoholaten, ausgegangen wird, die sich bekanntlich leicht zum Metalloxid abbauen lassen. Neu ist die konsequente Ausnutzung der großen Neigung von Alkoholaten verschiedenster Elemente, *miteinander* zu reagieren. Dabei entstehen oft recht komplizierte „Alkoxosalze“, die dann durch Hydrolyse und Polykondensation zu Mehrkomponentenoxidgläsern und kristallinen Mehrkomponentenoxyden abgebaut werden.

2. Standort und Problemstellung

Zunächst sei an die altbekannte Gegenüberstellung Silicat-Silicon erinnert (der Inhalt der folgenden Zeilen ist dem Buch von W. Noll^[8] entnommen).

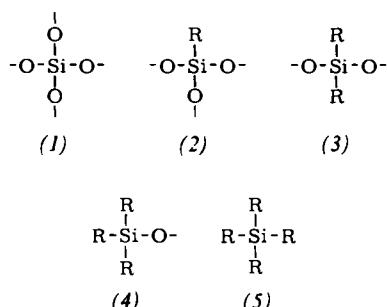


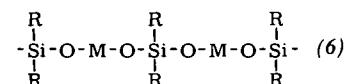
Abb. 1. Schema der Silicium-Verbindungen. (1): Baueinheit des Silicat-Netzwerkes; (2)–(4): Bausteine der Silicon-Polymeren; (5): „reine“ Organosiliciumverbindung.

Je geringer Zahl und Größe der organischen Reste R in Abbildung 1 ist, um so ausgeprägter ist der silicatische Charakter der entsprechenden Polymeren, wobei auch der Typ (1) – mit dem wir uns ausschließlich beschäftigen wollen – als Baueinheit eines „anorganischen Polymeren“ bezeichnet werden darf.

Der Wunsch nach wärmebeständigen Kunststoffen führte zu Versuchen, das Prinzip des Si—O-Gerüstes der Silicate anzuwenden, indem man aber statt der zu hoher Vernetzung führenden tetrafunktionellen Gruppen (1) vorwiegend die Gruppen (2)–(4) einbaute, deren Funktionalität direkt ablesbar ist. Die damit erzielten großen Erfolge der Siliconchemie sind bekannt.

Im ganzen gesehen bisher technisch weniger erfolgreich waren Versuche, durch Übergang zu Hetero-organopolysiloxanen etwa des Typs (6)^[9]

[*] Der Einfachheit halber für zweiwertiges M dargestellt.



(M = z. B. B, Al, Ti, Sn, Pb, P, As^[8]) die Bauprinzipien der Silicatchemie weiter in die Organosiliciumchemie zu übertragen. Noch sind die Untersuchungen nicht abgeschlossen, die zu Polymeren führen sollen, welche sich bei niedriger Temperatur verarbeiten lassen. Solche Polymeren sind nicht hoch vernetzt; die Funktionalität der Monomeren wird durch Einbau von Gruppen R beschränkt. Derartige Polymere sind oft mehr oder weniger unregelmäßig zusammengesetzt, was die Zuordnung „Ausgangsprodukte–Endprodukt“ sehr erschwert^[9].

Silicatgläser sind hoch vernetzt, nichtsdestoweniger sind sie Thermoplasten. Allerdings beruht ihre Thermoplastizität darauf, daß bei den hohen Verarbeitungstemperaturen im Netzwerk Hauptvalenzbindungen durch Wärmebewegung aufgespalten werden, was bei organischen Polymeren nicht der Fall ist. Die Baugruppen der Silicatgläser entsprechen beim Silicium dem oben erwähnten Typ (1), bei den anderen Metallen jeweils dem analogen Typ höchster Funktionalität. Einen einige dieser Gruppen enthaltenden Ausschnitt aus der Struktur eines Mehrkomponentenglasses zeigt Abbildung 2.

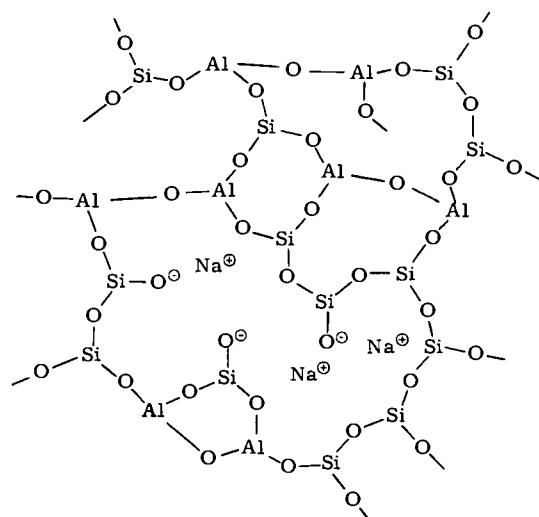
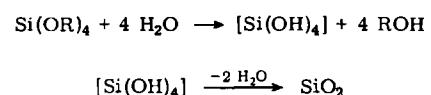


Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur eines Mehrkomponentenglasses. Silicium betätigt eine vierte Bindung zu Sauerstoff in den Raum.

Der einfachste Fall ist das Kieselglas. Es kann aus Kiesel säureester durch Hydrolyse und Polykondensation formell nach



hergestellt werden^[5], wobei die Reaktion aber sicherlich nicht über $\text{Si}(\text{OH})_4$, sondern über Polyorganoxy-siloxane ablaufen wird.

Will man nach diesem „Bausteinprinzip“ in der Praxis zu Mehrkomponentengläsern und zu kristallinen Mehrkomponentenoxyden gelangen, so bieten sich als mono-

mere Bausteine maximaler Funktionalität die Metallalkoholate bevorzugt an. Die maximale Funktionalität ist eine notwendige – jedoch nicht hinreichende – Bedingung, da alle organischen Gruppen abgespalten werden müssen, um reine Oxidsysteme zu erhalten. Im Falle eines einzelnen Metallalkoholats ist dies trivial. Bei gleichzeitiger Anwesenheit vieler Metallalkoholate interessierten uns die folgenden Fragen:

1. Kann ein Mehrkomponentenglas nach den in der Organosiliciumchemie gebräuchlichen Methoden der Hydrolyse und Polykondensation ohne Durchlaufen der Schmelzphase dargestellt werden?

2. Können kristalline Mehrkomponentenoxyde in der gleichen Weise aus den reaktionsfreudigen Metallalkoholaten hergestellt werden?

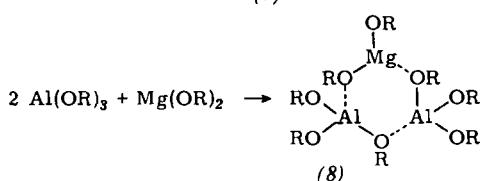
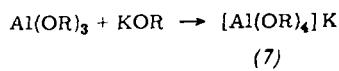
Angestrebten wurden zunächst bekannte Mehrkomponentengläser und kristalline Mehrkomponentenoxyde. Das hat den Vorteil gegenüber den Hetero-organopolysiloxanen (6), daß die Endprodukte auch auf anderem Wege – z. B. durch Schmelzen – zugängig sind und die Eigenschaften der auf bekanntem und auf neuem Wege erhaltenen Produkte verglichen werden können.

3. Einige bekannte Reaktionen der Metallalkoholate

Metallalkoholate sind altbekannte Verbindungen, die in den letzten zwanzig Jahren intensiv und systematisch studiert wurden, insbesondere von Bradley^[10,11] und Mehrotra^[12], die in den Zusammenfassungen^[10–12] Hunderte von Originalarbeiten zitieren. Ferner sei hingewiesen auf^[13].

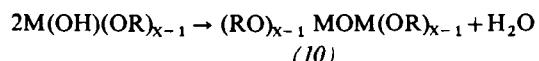
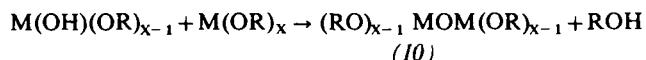
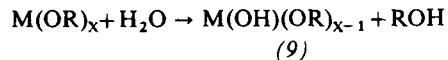
Für das Folgende sind drei Reaktionsmöglichkeiten der Metallalkoholate besonders wichtig:

1. Zahlreiche Metallalkoholate reagieren miteinander leicht unter Bildung von komplexen Metallalkoholaten, den „Alkoxosalzen“. Ihre Beständigkeit ist um so größer, je größer der Unterschied im elektrochemischen Charakter der beiden Metalle ist. Die Komplexe können heteropolar gebaut sein, z. B. (7), oder homöopolar, z. B. (8).



2. Alle Metallalkoholate sind – mehr oder weniger leicht – hydrolysierbar, wie bereits am $\text{Si}(\text{OR})_4$ veranschaulicht wurde.

3. Während der Hydrolyse laufen Kondensationsreaktionen ab, die zu – auch polymeren – Polyorganoxymetalloxanen führen, z. B. (9) und (10).



Endprodukt der Hydrolyse ist nach Abspaltung von Wasser aus OH-Gruppen durch Erhitzen das Metalloxid, welches als Makromolekül betrachtet werden kann, das aus dreidimensional verknüpften Metalloxan-Ketten $-\text{M}-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$ aufgebaut ist.

Weitere Reaktionen, die die Verhältnisse z. T. komplizieren, jedoch nicht grundsätzlich ändern, seien kurz an typischen Beispielen skizziert (Abb. 3).

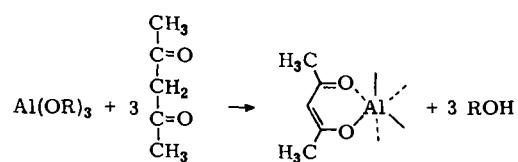
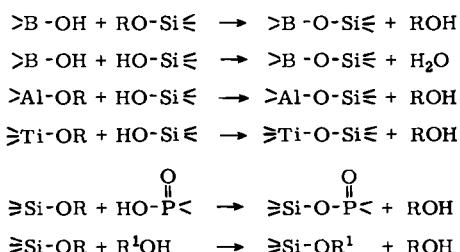


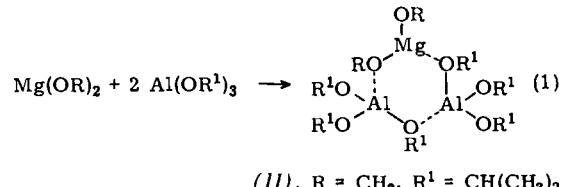
Abb. 3. Beispiele für Vernetzung durch Metalloxanbildung.

4. Darstellung von kristallinen Mehrkomponentenoxyden

Da hier insbesondere beim nur zweikomponentigen Spinel das Reaktionsgeschehen sehr viel übersichtlicher ist, seien die kristallinen Mehrkomponentenoxyde vorweg behandelt, obschon unser Hauptinteresse den Gläsern galt. Es wird in einem Temperaturgebiet gearbeitet, in dem die eben beschriebenen Reaktionen ablaufen, d. h. also bis rund 500°C. Reaktionen, die in der Schmelze, also bei weit höheren Temperaturen ablaufen, entfallen völlig.

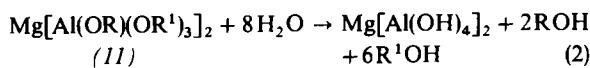
4.1. Darstellung von Magnesium-Aluminium-Spinell

In alkoholischer Lösung wird Magnesiummethanolat mit Aluminium-sek.-butanolat im Molverhältnis 1:2 umgesetzt, wobei das Magnesium-Aluminium-Alkoholat (11) in Lösung entsteht [Gl. (1)]^[13].

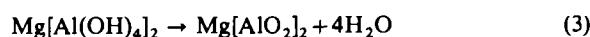


Die Auswahl der organischen Reste unterliegt lediglich praktischen Erwägungen, da sie ohnehin später abgespalten werden.

Beim Verdunsten des Lösungsmittels unter gleichzeitiger Einwirkung von Luftfeuchtigkeit tritt Hydrolyse ein [Gl. (2)].



Die erhaltenen Gelbrocken werden anschließend auf 620°C erhitzt, wodurch die Kondensation erzwungen wird, die anteilweise sicherlich auch schon bei Zimmertemperatur abläuft [Gl. (3)].



4.2. Identifizierung des Magnesium-Aluminium-Spinells

Die erhaltenen kleinen, weißen, harten Bröckchen wurden durch Röntgen-Beugungsanalyse als Spinell (Kristallitgröße 100 Å) identifiziert. Schon nach Erhitzen auf 250°C und kräftiger nach Erhitzen auf 400°C werden die Hauptreflexe des Spinells, allerdings sehr breit, angedeutet. Die Gitterkonstante bei 20°C beträgt 8.084 Å (Literaturwert 8.080 Å).

Das nach dem Alkoholat-Verfahren bei 620°C hergestellte Präparat nimmt aus der Luft bei längerem Stehen Wasser auf, das durch Wiedererhitzen auf 620°C schnell entferbar ist. Ein auf 1150°C erhitztes Präparat zeigt diese Wasseraufnahme nicht mehr. Außerdem wird das Röntgen-Beugungsdiagramm noch schärfer. Die Kristallitgröße beträgt dann etwa 950 Å. Das polykristalline Material enthält MgO und Al₂O₃ im Verhältnis 1:1.08.

Der Spinell bildet sich demnach bereits bei Temperaturen, die weit unterhalb der bei solchen Synthesen üblichen Temperaturen liegen. Während Mg- und Al-Alkoholat bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren, benötigt die übliche Umsetzung zwischen Salzen oder Oxiden hohe Temperaturen. Wir haben Mg(NO₃)₂ · 6H₂O mit NH₄Al(SO₄)₂ · 12H₂O umgesetzt und fanden erst ab 850°C einen Beginn der Spinellbildung. Nach Hütting et al.^[14] beginnt die Bildung des Zink-Aluminium-Spinells ebenfalls bei 850°C, während erst bei 1150°C ausschließlich Spinell vorliegt.

Bei niedrigeren Temperaturen arbeitet Bratton^[15]. Al(OH)₃ und Mg(OH)₂ werden gemeinsam bei 100°C aus-

1. [(Mg-Al) Doppel-Hydroxid + Gibbsite]

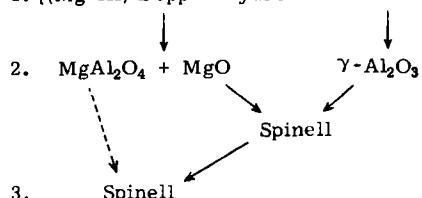


Abb. 4. Herstellung von Spinell nach Bratton [15]. 1.: Gemeinsame Fällung (100°C); 2.: mögliches Zwischenstadium (350–400°C); 3.: Spinell-Kristallisation (>400°C).

gefällt. Durch Erhitzen des Niederschlages auf 350–400°C kommt man zum Spinell (Abb. 4).

Der Weg über die Alkoholate erscheint geradliniger; auch bei niedrigen Temperaturen entstehen keine anderen kristallinen Phasen als Spinell.

Nach der in Abschnitt 7 beschriebenen Methode (Tauchverfahren) lassen sich auch harte und glasklare Spinellschichten auf Substrate aufbringen.

5. Anwendungsbreite des Verfahrens

Entscheidend für die Bildung des Spinells ist offensichtlich, daß die Partner nach Gl. (1) miteinander reagiert haben, so daß nach Hydrolyse eine Art Co-Kondensation und nicht Homo-Kondensation eintritt, was nach Literaturangaben^[16] häufiger der Fall zu sein scheint. In diesen Fällen würden Gemische von Einzeloxiden, aber kein einheitliches Mehrkomponentenoxyd entstehen. Selbstverständlich kann ein Teil der Metallalkoholate auch schon bei Raumtemperatur Kondensationsreaktionen unter Abspaltung von Alkohol eingehen, was für das Endergebnis unerheblich ist, weil die Reaktion über die Stufe der Polyorganoxymetallocxane (11) fortgeführt wird. Die erwähnten Temperaturen sind offensichtlich für die Entfernung letzter Wasserreste aus metallgebundenen Hydroxygruppen erforderlich.

Das Verfahren dürfte immer dann auf andere Elemente übertragbar sein, wenn die Metallalkoholate miteinander reagieren, was in den meisten Fällen zutrifft. Wir haben unter anderem Eukryptit [LiAl(SiO₄)] aus Lithiumäthanolat, Aluminium-sek.-butanolat und Kieselsäureester auf diesem Wege hergestellt. Mazdiyasni, Dollof und Smith^[17] veröffentlichten nach Abschluß dieser Arbeit die Darstellung von BaTiO₃, SrTiO₃ und SrZrO₃ als polykristallines Material nach analoger Methode, deren Anwendungsbreite damit unterstrichen wird. (Arbeiten auf ähnlicher Basis laufen auch an der ETH Zürich^[18].)

Damit ergibt sich zum einen ein relativ bequemer Weg zu ansonsten nur schwer oder vielleicht kaum zugängigen Mehrkomponentenoxyden, zum anderen die Möglichkeit, zu hochreinen Stoffen zu gelangen. Schon bei der Herstellung der Metallalkoholate kann von hochreinen Metallen ausgegangen werden, die Alkoholate selbst oder ihre Reaktionsprodukte können umkristallisiert, in einigen Fällen auch destilliert werden, und schließlich verlaufen die Reaktionen unter vergleichsweise milden Bedingungen, so daß Verunreinigungen aus Gefäßwänden weitgehend vermieden werden können. Auch für Dotierungen könnte das Verfahren Bedeutung haben.

Letztlich gibt es kaum konkurrierende Verfahren, die die Herstellung weitgehend beliebig zusammengesetzter dünner Mehrkomponentenoxydschichten auf Substraten erlauben (siehe dazu Abschnitt 7). Gerade hier ist das Verfahren recht elegant, weil bei dünnen Schichten (einige Zehntel µm) die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit (Hydrolyse) und vor allem die Entfernung der Kondensationsprodukte Wasser und Alkohol störungsfrei verläuft. Bei der Herstellung von polykristallinem Material sind die prä-

parativen Schwierigkeiten mitunter erheblich, da die Diffusionswege im Gegensatz zu denen in dünnen Schichten groß und kaum regulierbar sind. Dies kann dazu führen, daß vor völliger hydrolytischer Abspaltung der OR-Gruppen mit steigender Temperatur Pyrolyse unter Kohlenstoffabscheidung erfolgt. Das stört zwar nicht die jeweils erforderlichen Nachweise über die Art des erhaltenen Materials, jedoch bekommt man es nicht rein in die Hand. Durch leider oft mühsames Durchspielen aller Versuchsparameter läßt sich jedoch in der Regel Abhilfe schaffen.

5.1. Darstellung von Borosilikatglas

Im Gegensatz zu den organischen Polymeren, deren Vielseitigkeit trotz der Beteiligung nur weniger Elemente gegeben ist, beruht die Vielseitigkeit der anorganischen Polymeren, der Gläser, auf der Möglichkeit des Einbaus nahezu sämtlicher Elemente des Periodensystems.

Zur Herstellung eines Mehrkomponentenglases müssen die Einzelkomponenten miteinander umgesetzt werden. Um hierfür günstige Voraussetzungen zu schaffen, werden beim Schmelzverfahren die Ausgangsstoffe bis zum Aufschmelzen erhitzt, wobei die Einzelkomponenten miteinander reagieren und gegebenenfalls Gase wie CO_2 abgespalten werden. Anschließend wird, um nur eine Möglichkeit der Formgebung zu nennen, die Schmelze in eine Form gegossen. Die Schmelze kühlt ab und erstarrt zum Glas.

Da ein Kieselsäure enthaltendes Mehrkomponentenglas von seiner Struktur (Abb. 2) her als vernetztes „Polymultimetalloxansiloxan“ verstanden werden kann, erschien es uns reizvoll, auch in praxi einen Weg zu versuchen, der dieses Wortspiel rechtfertigt. Analog zum Vorgehen beim Spinell sollen dabei Metallalkoholate zu einem Alkoxokomplex zusammentreten, der durch Hydrolyse und Polykondensation über „Polyorganoxy-metallloxansiloxane“ zum Glas – jetzt ohne Organoxygruppen – eben dem „Polymultimetalloxansiloxan“ wird.

Zum sicheren Verständnis sei in einem Falle das praktische Vorgehen beschrieben: In einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben werden unter Rühren und Überleiten von Stickstoff nacheinander gegeben: 50 g Äthanol (trocken) + 0.5 g 2,4-Pentandion; 102 g $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, 5.3 g $\text{Al}(\text{O-sek.-C}_4\text{H}_9)_3$, 10.5 g NaOCH_3 (Lösung in Methanol entsprechend 172 g $\text{Na}_2\text{O/l}$), 1.4 g KOC_2H_5 (Lösung in Äthanol entsprechend 218 g $\text{K}_2\text{O/l}$). Der bei Zugabe des Aluminium-sek.-butanolats auftretende Niederschlag wird durch Rühren unter Erhitzen auf 70°C in Lösung gebracht. Anschließend werden 11.2 g H_3BO_3 , gelöst in 120 ml siedendem Äthanol, zugegeben. Der sich bildende Niederschlag ist nach 5 Minuten gelöst. Die dunkelgelbe Lösung enthält etwa 160 g/l Oxide (80.9% SiO_2 , 12.7% B_2O_3 , 3.6% Na_2O , 2.2% Al_2O_3 , 0.6% K_2O).

Die verdünnte Lösung mit 30 g Oxid/l wird in einem Becherglas offen an der Luft stehengelassen. Sie erstarrt zu einer gallertartigen Masse, die anschließend während 9 Std. auf 150°C erhitzt wird. Dabei wird sie rissig und zerfällt in kleine gelbe Bröckchen, die durch Erhitzen auf 530°C farblos, glasklar und hart werden. Mitunter entste-

hende geringe schwarze Verunreinigungen (s. oben) werden aussortiert. Abbildung 5 veranschaulicht diese Darstellungsweise.

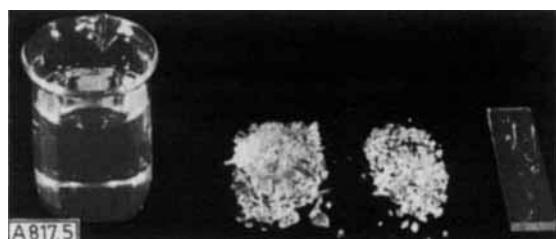


Abb. 5. Herstellung eines Borosilikatglases aus hydrolysierten Alkoholaten. Von links nach rechts: Ausgangslösung, durch Hydrolyse bei 20°C erhältene Bröckchen, durch Erhitzen auf 550°C daraus erhältene Bröckchen, durch Pressen bei 2800 atm daraus erhaltenes Glas.

5.2. Beweise für das Vorliegen eines Borosilikatglases

Obschon das Vorliegen klar durchsichtiger Stücke nur wenig Zweifel an der Natur des Produktes läßt, kann ein strenger Beweis dafür, daß ohne Schmelzen tatsächlich bereits im Gebiet der Transformationstemperatur ein Glas gebildet wurde, nur darin bestehen, die Eigenschaften eines so hergestellten Produktes mit denen eines tatsächlich erschmolzenen Glases zu vergleichen. Aus diesem Grunde wurde ein Teil der glasklaren Bröckchen bei 630°C und 100 t zu durchsichtigen Platten verpreßt (bei 650 bis 700°C gelingt dies noch etwas leichter) ein anderer Teil bei 1600°C aufgeschmolzen. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden parallel an Brocken, Preßlingen und erschmolzenen Stücken durchgeführt und bringen diesen Beweis (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung des Borosilikatglases (Angaben in Gew.-%).

Glas	SiO_2 (%)	B_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)
nicht erschm.	86.85	5.91	2.62	3.92	0.66
erschm.	87.99	4.97	2.62	3.67	0.67

Der sowohl beim erschmolzenen als auch beim nicht erschmolzenen Glas gegenüber der Ausgangslösung stark verminderte B_2O_3 -Gehalt hat seine Ursache darin, daß ein Teil als Borsäureester entweicht. Es sei daran erinnert, daß auch beim Schmelzverfahren 10–15% des eingesetzten B_2O_3 mit den Rauchgasen abgehen können.

Der Rest-Wassergehalt läßt sich IR-spektroskopisch bestimmen (OH -Bande bei 2.9 μm).

Nicht erschmolzenes Glas enthält 0.036% H_2O , nachdem ein Brocken 50 Std. auf 550°C erhitzt und bei 650°C verpreßt wurde. Erhitzt man das gleiche Glas vor dem Pressen 4 Std. auf 700°C im Hochvakuum, können noch 0.029% H_2O nachgewiesen werden. Erschmolzenes Glas enthält 0.023% H_2O (zum Vergleich: in großtechnisch erschmolzenem Duran 50 findet man 0.033% H_2O).

Die Entfernung des Wassers gelingt also schon durch die normale Kondensation bei 550°C (anschließend kurzzeitig beim Verpressen auf 650°C erhitzt) recht vollkommen.

Der Rest-Kohlenstoffgehalt eines nicht erschmolzenen Glases ist mit 0.0002% erstaunlich gering, wenn man die Darstellung aus Alkoholaten bedenkt. Die Hydrolyse ist demnach trotz der starken Vernetzung praktisch quantitativ.

Die hydrolytische Widerstandsfähigkeit nach DIN 12111 beträgt für nicht erschmolzenes Glas 0.007 mg Na₂O/g Glasgriff (= hydrolytische Klasse 1), für erschmolzenes Glas 0.005 mg Na₂O/g Glasgriff (= hydrolytische Klasse 1). Über physikalische und optische Eigenschaften unterrichtet Tabelle 3.

Tabelle 3. Physikalische und optische Eigenschaften des nicht erschmolzenen und des erschmolzenen Glases.

Glas	Dichte D ₂₀ (g/cm ³)	Ausdehnungs- koefizient α_{20-300} (1/°C)	Transforma- tionstemp. (°C)	Ritzhärte
nicht erschm.	2.28	$32 \cdot 10^{-7}$	590	ritz Fensterglas und Gerätglas 20
erschm.	2.27	$32 \cdot 10^{-7}$	610	ritz Fensterglas und Gerätglas 20
Glas	Bruchwert n _d 20	Abbesche Zahl v _d	Röntgen-Beugungsanalyse	
nicht erschm.	1.477	65	enthält keine kristallinen Phasen	
erschm.	1.474	66	enthält keine kristallinen Phasen	

Das Zähigkeitsverhalten wurde qualitativ geprüft, indem ein Brocken unter konstanter Last erhitzt und mikroskopisch beobachtet wurde. Die Deformation beginnt bei 675°C. Das Zähigkeitsverhalten entspricht dem analoger Borosilikatgläser.

Die Übereinstimmung der Eigenschaften beweist, daß nicht Einzeloxide oder einige Zweikomponentenoxyde nebeneinander entstehen, sondern ein einheitliches Mehrkomponentensystem, eben ein Borosilikatglas.

Nur kurz sei das Verfahren der hydrolytischen Kondensation zum Schmelzverfahren in Parallele gesetzt: An die Stelle des Gemenges tritt ein Gemisch von Verbindungen, die miteinander leicht reagieren. An die Stelle der Homogenisierung tritt das Auflösen im gemeinsamen Lösungsmittel. Die beim Schmelzverfahren erst bei hoher Temperatur einsetzende Reaktion beginnt hier bei Raumtemperatur (Komplexbildung) und setzt sich mit der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit fort, wobei Alkohol hydrolytisch abgespalten wird, vergleichbar der thermischen Abspaltung von CO₂ aus einem Carbonat. Gleichzeitig erfolgt die Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser, die Temperaturen bis zum Transformationsgebiet des Glases erfordert. An die Stelle des Ausgießens eines erschmolzenen Glases in eine Form tritt ein Verpressen der Glasbröckchen zu einem transparenten Formkörper im Transformationsgebiet.

Es ist klar, daß dieser letzte Verfahrensschritt entschieden schwieriger durchzuführen ist als ein Schmelzprozeß. Der Weg ist wegen des gleichzeitigen Reagierens von fünf Komponenten auch nicht so einfach deutbar wie beim Zweikomponentensystem des Spinells. Formal könnte,

da Anfangs- und Endzustand eindeutig bekannt sind, eine Reaktionsgleichung hingeschrieben werden, worauf verzichtet wird. Einen ersten kleinen Einblick gibt die Verfolgung des IR-Spektrums eines 0.5 µm dicken Borosilikatglasfilms auf einer Bariumfluoridplatte während seiner Entstehung. Nach 30 min Erhitzen auf 100°C liegt eine ausgeprägte Metall-OH-Bande bei 3 µm vor, die nach weiteren 30 min bei 250°C verstärkt ist. Wieder nach 30 min bei 530°C sind die Metall-OH-Gruppen durch Kondensationsreaktion verbraucht und – zumindest in dieser dünnen Schicht – nicht mehr nachweisbar. Eine Bande bei 3.4 µm ist der CH₃- und/oder CH₂-Schwingung des noch nicht abhydrolysierten OR-Restes zuzuordnen (oder auch der des freien Alkohols). Sie ist nach Wärmebehandlung bei 100°C vorhanden, bei 250°C – fortgeschritten Hydrolyse – verschwunden. Die Borsäurebande liegt bei 7.2 µm, die Si—O-Schwingung bei 9.4 µm. Die Charakteristik der Kurve entspricht der einer Duren-50-Folie, deren Borsäuregehalt aber deutlich höher ist, und der einer Borosilikatglasauflaufschicht.

6. Folgerungen

Nach allen mitgeteilten Befunden ist ein Mehrkomponentenoxydglas nicht mehr ausschließlich als „anorganisches Schmelzprodukt“ (ASTM-Definition), sondern mit gleichem Recht als „Multipolykondensationsprodukt“ anzusehen, hergestellt durch Hydrolyse- und Polykondensationsreaktionen aus Metall-OC-Gruppierungen enthaltenden Verbindungen. Grundsätzlich und für die Definition ist beides nicht wesentlich. Entscheidend und interessant ist jedoch, daß zumindest mit den angewendeten Untersuchungsmethoden praktisch kein Unterschied zwischen einem erschmolzenen und einem kondensierten Glas zu finden ist. Mit feineren Methoden mögen vorgeschichtsabhängige Unterschiede feststellbar sein, die vielleicht zu weiteren Erkenntnissen über Gläser beitragen können.

Hinsichtlich der Methode ist es wichtig, daß es nunmehr möglich ist, ein Glas von „unten her“, also von tiefer Temperatur kommend, darzustellen. Man braucht also nicht mehr das Temperaturgebiet der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit zu durchlaufen. Nunmehr sollte man feststellen können – losgelöst von der Gefahr der Kristallisation beim Abkühlen – ob eine bestimmte, nach dieser Methode herstellbare Zusammensetzung an sich ein Glas bildet oder kristalline Phasen. Auch beim Studium von Entmischungerscheinungen kann die Methode von Nutzen sein.

7. Mehrkomponentenglasschichten auf Substraten

Dünne Mehrkomponentenglasschichten können erst in jüngerer Zeit durch simultanes Aufdampfen von Einzeloxiden im Vakuum auf Substrate aufgebracht werden^[3]. Von besonderer Bedeutung ist die Entwicklung spezieller „Aufdampfgläser“, mit denen homogene, technisch brauchbare Glasschichten unmittelbar hergestellt werden

können^[19]. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Aufbringung von Glasschichten nach dem „Chemical Vapor Deposition“-Verfahren^[4].

Erweicht das Substrat nicht bis zur Transformationstemperatur des aufzubringenden Glases, so kann das beschriebene Verfahren angewendet werden. Das ist gleichzeitig die einfachste und vor allen Dingen vielseitigste Methode, da sie das Überziehen mit weitgehend beliebig zusammengesetzten Mehrkomponentenoxiden gestattet^[20]. Die Methoden, nach denen die Beschichtung auch großflächiger Substrate mit Oxidschichten durch Tauchen in organischen Lösungen erfolgen kann, sind von Schröder^[21] ausführlich beschrieben worden. Entsprechend haben wir die zu beschichtenden Substrate (Metall, Glas oder andere) in die Lösung der Ausgangskomponenten getaucht, gleichmäßig herausgezogen und kurz auf Temperaturen maximal bis zum Transformationsgebiet des schichtbildenden Glases erhitzt. Man erhält feste, harte Glasschichten, die bis zu einigen Tausend Ångström dick sind.

Die Schichtbildung selbst vollzieht sich dabei mühelos. Dies beruht auf der bei solchen dünnen Filmen wesentlich erleichterten Diffusion des zur Hydrolyse benötigten Wassers und der abgespaltenen Hydrolyseprodukte. Aus diesem Grunde haben wir, nachdem beim Borosilikatglas alle Beweise für das Vorliegen eines Glases erbracht waren, zahlreiche Mehrkomponentengläser in dünnen Schichten hergestellt. Als Beispiele seien Versuche mit Lösungen erwähnt, die zu folgenden Glaszusammensetzungen führen:

Borosilikatglasschichten (Zusammensetzung wie in Abschnitt 5.2 beschrieben), Phosphatsilikatglasschichten (enthalten SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , BaO , B_2O_3 , CaO , MgO), Bleisilikatglasschichten (enthalten SiO_2 , PbO , Na_2O), Alkalimetall-alumosilikatglasschichten (enthalten SiO_2 , Na_2O , Al_2O_3).

Alle diese Schichten sind klar durchsichtig, hart und röntgenamorph^[22].

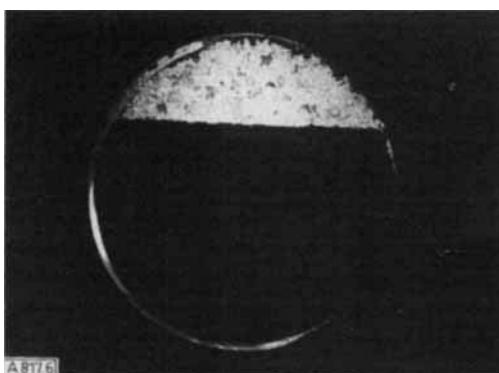


Abb. 6. Schutz eines optischen Glases durch Beschichten mit Phosphatsilikatglas gegen Klimaangriff. Oben: nicht beschichtet (Korrosion), unten: beschichtet.

Diese wenigen Beispiele zeigen bereits die Breite des Verfahrens. Eine Einschränkung besteht hinsichtlich der Dicke der Schichten. Wenn es auch möglich ist, durch Zusätze zur Lösung oder durch Mehrfachbeschichten etwas weiter zu kommen, so ist es doch schwierig, über 0.5 µm Schichtdicke wesentlich hinaus zu kommen, was

bei Aufdampfglasschichten kein Problem ist. Jedoch haben auch dünne Schichten technisch nutzbare Eigenschaften. So lassen sich mit Mehrfach-Borosilikatglasschichten Metalle elektrisch isolieren. Die gleichen Schichten verhindern oder hemmen gleichzeitig die Verzunderung von Metallen, z. B. von Eisen. So verzündert ein beschichtetes Eisenblech nicht, wenn es 3 Stunden auf 800°C erhitzt wird. Ein unbeschichtetes Eisenblech ist unter solch harten Bedingungen völlig verzündert. Das Anlaufen von Messing wird ebenfalls verhindert, z.B. bei 530°C, ebenso seine Korrosion. Im Salzsprühtest und im Schwitzwassertest beginnt die Weißrostbildung bzw. die Korrosion nach ersten Versuchen^[23] erst nach 1600 Stunden, dann allerdings spontan. Durch Phosphatsilikatglasschichten kann eine Reihe empfindlicher optischer Gläser gegen Klimaangriff sehr wirkungsvoll geschützt werden (Abb. 6). Dies ist wesentlich, weil das Hochzüchten bestimmter optischer Eigenschaften solcher Gläser eine schlechte Klimabeständigkeit mitunter zwangsweise zur Folge hat. Hier ist es auch wichtig, daß die Schutzschichten sehr dünn sind, damit sie nicht stören.

8. Darstellung von Glaskeramik-Ausgangsgläsern

Glaskeramiken enthalten feindisperse, kristalline Phasen in einer Restglasmatrix. Zu ihrer Herstellung wird zunächst ein Glaskeramik-Ausgangsglas erschmolzen, das Keimbildner enthält. Durch eine Wärmennachbehandlung wird eine lenkbare, partielle Kristallisation hervorgerufen. Die wohl bekannteste Eigenschaft einiger solcher Glaskeramiken ist ihr nahezu verschwindend kleiner Ausdehnungskoeffizient von $0 \pm 1 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ^[24].

Auch Glaskeramik-Ausgangsgläser konnten auf dem beschriebenen Wege erhalten werden. Dazu wird zunächst eine Lösung der Alkoholate hergestellt, die auf Oxide berechnet einer Schott-Glaskeramik entspricht (61.4% SiO_2 , 21.6% Al_2O_3 , 6.8% P_2O_5 , 3.8% Li_2O , 1.4% MgO , 0.5% Na_2O , 2.6% TiO_2 , 1.9% ZrO_2 ^[25]). Aus dieser Lösung mit einem Gesamtidgehalt von 77 g/l werden harte, transparente Schichten durch Tauchen und Erhitzen (580°C, 30 min) erhalten.

Beim Versuch der Aufarbeitung zu körnigem Material durch Erhitzen auf 620°C erhält man klar durchsichtige Brocken neben einigen schwarzen Anteilen. Die klaren Brocken enthielten keine kristallinen Anteile. Diese Brocken werden entsprechend dem Temperprogramm für das völlig analoge, aber aus der Schmelze hergestellte Glaskeramik-Ausgangsglas bei 680°C und 830°C weiterbehandelt. Dabei entstehen Hochquarzmischkristalle und ZrO_2 -haltige Keimphasen. Die Kristallisationseigenschaften entsprechen denen des erschmolzenen Glaskeramik-Ausgangsglasses.

Ein anderes Glaskeramik-Ausgangsglas wird aus einer Lösung hergestellt, die auf Oxide berechnet folgende Zusammensetzung hat: 62.00% SiO_2 , 21.86% Al_2O_3 , 6.16% ZnO , 2.82% Li_2O , 1.77% TiO_2 , 1.77% ZrO_2 , 1.61% BaO , 1.11% MgO , 0.50% CaO , 0.40% K_2O ^[26]. Eine zweite Lösung hat die gleiche Zusammensetzung, enthält aber nicht die Keimbildner TiO_2 und ZrO_2 . Ein Vergleich der aus diesen beiden Lösungen erhaltenen Produkte erscheint

interessant: Klare Schichten lassen sich aus beiden Lösungen herstellen; die aus beiden Lösungen erhaltenen Brocken sind jedoch schwarz. Die Differential-Thermoanalyse ergibt ein Kristallisationssignal bei der Keimbildner enthaltenden Substanz und keines bei der Substanz ohne Keimbildner, was dem Verhalten des erschmolzenen Glaskeramik-Ausgangsglases entspricht.

Meinem langjährigen Mitarbeiter P. Hinz sei für die gesamte präparative Arbeit gedankt. – Bei der Aufklärung der Reaktionsprodukte haben mir viele Kollegen des Jenaer Glaswerkes Schott u. Gen., Mainz, mit Diskussionen und Untersuchungen in dankenswerter Weise sehr geholfen. Es waren dies, zusammen mit ihren jeweiligen Mitarbeitern, die Herren Dr. Coenen, Dr. Dörr, Dr. Dutz, Dr. Geffcken, Jemann, Kristen, Lindig, Dr. Mulfinger, Dr. Neuroth, Dr. Petzold, Scheidler und Prof. Schröder. Für die nur kurz erwähnten schwierigen Preßversuche bin ich den Herren Dr. Warnach und Ing. Steinhoff zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 17. März 1970, ergänzt am 26. Februar 1971 [A 817]

[1] ASTM-Designation: C 162–66.

[2] D. R. Secrist u. J. D. Mackenzie, Modern Aspects Vitreous State 3, 149 (1964).

[3] W. Hählein, Paveaux du IV^e Congrès International du Verre, Paris 1956, S. 419.

[4] W. Kern, RCA-Rev. 29, 525 (1968).

[5] H. Schroeder, Optica Acta 9, 249 (1962).

[6] H. Schröder u. G. Gliemeroth, Franz. Pat. 1524 490 (1967), Jenaer Glaswerk Schott und Gen.

- [7] R. Roy, J. Amer. Ceram. Soc. 52, 344 (1969).
- [8] W. Noll: Chemie und Technologie der Silicone. 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [9] H. Schmidbaur, Angew. Chem. 77, 206 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 201 (1965).
- [10] D. C. Bradley, Progr. Inorg. Chem. 2, 303 (1960).
- [11] D. C. Bradley in F. G. A. Stone u. W. A. G. Graham: Inorganic Polymers. Academic Press, New York 1962, S. 410; Coord. Chem. Rev. 2, 299 (1967).
- [12] R. C. Mehrotra, Inorg. Chim. Acta 1, 99 (1967).
- [13] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Bd. VI/2, Sauerstoffverbindungen I, Teil 2. Thieme-Verlag, Stuttgart 1963.
- [14] G. F. Hüttig, H. Wörl u. H. H. Weitzer, Z. Anorg. Allg. Chem. 283, 207 (1956).
- [15] R. J. Bratton, Ceram. Bull. 48, 759 (1969).
- [16] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Bd. VI/2, Sauerstoffverbindungen I, Teil 2, S. 133. Thieme-Verlag, Stuttgart 1963.
- [17] K. S. Mazdiyasni, R. T. Dolloff u. J. S. Smith II, J. Amer. Ceram. Soc. 52, 523 (1969); 53, 91 (1970).
- [18] Dr. G. Bayer, ETH Zürich, persönliche Mitteilung.
- [19] Aufdampfglas 8329 Schott-Datenblatt; H. Dutz, H. O. Mulfinger u. G. Krolla, Belg. Pat. 727217 (1969); Jenaer Glaswerk Schott und Gen.
- [20] H. Dislich, P. Hinz u. R. Kaufmann, DAS 1941191 (1969). Jenaer Glaswerk Schott und Gen.
- [21] H. Schroeder in G. Hass: Physics of Thin Films. Academic Press, New York 1969, Bd. 5, S. 87.
- [22] H. Dislich, Glastechn. Ber. 44, 1 (1969).
- [23] Dr. H. Y. Oei, Metallgesellschaft Frankfurt/Main, persönliche Mitteilung.
- [24] W. Sack, Chem.-Ing.-Techn. 37, 1154 (1965).
- [25] J. Petzoldt, Franz. Pat. 1583934 (1968), Jenaer Glaswerk Schott und Gen.
- [26] W. Sack, H. Scheidler u. J. Petzoldt, Franz. Pat. 1562377 (1968), Jenaer Glaswerk Schott und Gen.

ZUSCHRIFTEN

Bindungs/Bindungs-Wechselwirkung in Polysilanen^[1]

Von Hans Bock und Walther Enßlin^[1]

Lineare Methylpolysilane $\text{H}_3\text{C}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_k-\text{CH}_3$ werden mit wachsender Kettenlänge k leichter anregbar: Die langwelligen UV-Banden nähern sich dem Rande des sichtbaren Spektralbereiches^[2, 3], und die massenspektroskopisch bestimmten ersten Ionisierungsenergien IE_1 ^[2, 3] liegen jeweils niedriger als die entsprechender Polyene. Die unterschiedlichen IE_1 -Werte wurden bislang mit dem für Alkane entwickelten „Sandorfy C“-Modell interpretiert^[2], welches σ -Molekülorbitale durch Linearkombinationen von sp^3 -Hybridorbitalen annähert (Abb. 1).

Das zugrundeliegende Rechenverfahren liefert je nach der Größe des (empirisch geeichten) Verhältnisses $m = \beta_{\text{geminal}} : \beta_{\text{vicinal}}$ ^[4] eine unsymmetrische Aufspaltung der Eigenwerte ε_n (Abb. 1: ε_1 und ε_2) relativ zu α_{SiSi} . Zur Überprüfung des Aufspaltungsschemas war es interessant, auch höhere Ionisierungsenergien IE_n ($n > 1$) von Polysilanen zu messen.

[*] Prof. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. W. Enßlin
Chemische Institute der Universität
6 Frankfurt 70, Ludwig-Rehn-Straße 14

Die Photoelektronen(PE)-Spektrometrie liefert Energiedifferenzen IE_n zwischen dem Grundzustand des Neutralmoleküls und den Zuständen seines Radikalations, die

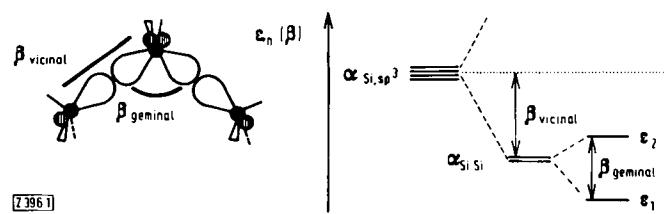


Abb. 1. Linearkombination und Eigenwertschema nach dem „Sandorfy C“-Modell.

bei Gültigkeit des Theorems von Koopmans^[5] mit den negativen SCF-Eigenwerten ε_n der Grundzustands-Molekülorbitale korreliert werden können. Die PE-Spektren^[6] der linearen ($k = 1, 2, 3, 4$) Methylsilane, des verzweigten Tetraakis(trimethylsilyl)silans sowie der cyclischen Derivate $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_r$ ($r = 5, 6$) zeigt Abb. 2; die zugehörigen Zahlenwerte enthält Tabelle 1.

Der Vergleich der PE-Spektren von Tetramethylsilan und Hexamethyldisilan ergibt, daß in letzterem vor den weitgehend unveränderten, intensiven „SiC“- und „CH“-Ge-