

- [71] G. S. Brar et al., *Water Res.* 9, 71 (1975).
- [72] The Pho-Strip Process for Wastewater Phosphorus Removal. Data submitted to U.S. Environmental Protection Agency for Process Design Manual for Phosphorus Removal, by Biospherics Inc., Rockville, Maryland, 1973.
- [73] G. V. Levin u. G. J. Topol, *AG Tarnay, J. Water Pollut. Control Fed.* 47, 569 (1975).
- [74] J. L. Barnard, *Water Wastes Eng.* 11, 33 (1974).
- [75] Kurzreferat in *Seifen, Öle, Fette, Wachse* 96, 974 (1970).
- [76] G. Bringmann u. R. Kühn, *Gesund.-Ing.* 94, 137 (1973).
- [77] G. Bringmann u. R. Kühn, *Gesund.-Ing.* 95, 135 (1974).
- [78] W. J. Oswald, *J. Water Pollut. Control Fed.* 39, 823 (1967).
- [79] K. Seidel, *Gewässer und Abwässer* 14, 42 (1956).
- [80] L. T. Kardos, W. E. Sopper u. E. A. Meyers: *Yearbook of Agriculture*. Sep. No. 3584, 197 (1968).
- [81] F. Stuhlmann, *Veröff. Inst. Siedlungswasserwirtsch. Tech. Univ. Hannover* 37, 1 (1972).
- [82] E. Winton et al., *Am. Water Works Assoc.* 63, 95 (1971).
- [83] W. J. Kaufman, *J. Am. Water Works Assoc.* 66, 152 (1974).
- [84] K. Wührmann, *Schweiz. Z. Hydrol.* 26, 520 (1964).
- [85] R. Eliassen u. G. Tchobanoglous, *Vortrag auf der 40. Jahreskonferenz der Water Pollut. Control Fed.*, New York, Okt. 1967.
- [86] G. Culp et al., *Final Progress Report USPHS Demonstration Plant Grant 86.-01* (1966).
- [87] Nihon Kogai Plant Co., *Jap. Pat.-Anm.* 7464253 (21. Okt. 1972).
- [88] E. Föyn, *Int. Ver. Theor. Angew. Limnol., Verh.* 15 (1962).
- [89] K. Wührmann, *Schweiz. Z. Hydrol.* 19, 409 (1957).
- [90] K. Wührmann, *Föd. Eur. Gewässerschutz, Informationsbl.* 14, 67 (1967).
- [91] J. S. Jeris u. R. Owens, *J. Water Pollut. Control Fed.* 47, 2043 (1975).
- [92] *Vorträge der 7. Konferenz der International Association on Water Pollution Research (IAWPR)*, Paris, Sept. 1974.
- [93] G. Bringmann, R. Kühn u. K. Becker, *Gesund.-Ing.* 90, 219 (1969).
- [94] K. H. Schulte-Schrepping u. A. Deike, *Galvanotechnik* 63, 7 (1972).
- [95] R. D. Neufeld u. E. R. Hermann, *J. Water Pollut. Control Fed.* 47, 310 (1975).
- [96] T. Maruyama, S. A. Hannah u. J. M. Cohen, *J. Water Pollut. Control Fed.* 47, 962 (1975).
- [97] J. Kandler u. K. Merkenich, *Seifen, Öle, Fette, Wachse* 12, 329 (1975).
- [98] J. A. Borchardt, *J. Am. Water Works Assoc.* 6, 272 (1969).
- [99] D. E. Armstrong, *Water Chemistry Laboratory, University of Wisconsin, Madison*, noch unveröffentlicht.
- [100] H. Ambühl, *Neue Zürcher Zeitung, Forschung und Technik*, 5. März 1975.
- [101] *Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Waschmittelgesetz) vom 20. Aug. 1975. Bundesgesetzblatt, Jahrg. 1975, Teil 1.*
- [102] J. Kandler, *Tenside Deterg.* 12, 1 (1975).
- [103] *Phosphate und Umwelt. Information 2/1973 der Fachvereinigung Phosphorsäure Salze im Verband der Chemischen Industrie.*

Glas – eine ständige Herausforderung an die Chemie

Von Marvin G. Britton^[*]

Dieser Überblick über die moderne Glaschemie zeigt, daß Silicatgläser äußerst reaktive Substanzen sein können. Zusammensetzungen, Phasen, Oberflächen und Strukturen lassen sich in endloser Vielfalt variieren. Ein Ende des Nutzens der Forschung auf diesem Gebiet ist damit nicht in Sicht.

1. Einleitung

1.1. Aufbau der Glasindustrie

Im Bereich der Werkstoffwissenschaften hält man Glas und Keramik für ähnliche Materialien: ihre Eigenschaften und viele ihrer Anwendungen stimmen überein. Was diese Werkstoffe jedoch deutlich unterscheidet, ist der Herstellungsprozeß. Normalerweise werden keramische Körper durch Pulververdichtung, Glasartikel aber durch Abkühlen einer Silicatschmelze erhalten (allgemeine Literatur siehe ^[1-10]).

Dieses Konzept, einen Industriezweig auf der Grundlage von Herstellungsbedingungen abzugrenzen, kann noch weitergeführt werden: Die gesamte Glasindustrie kann so in vier Hauptbereiche eingeteilt werden, von denen jeder das Erschmelzen mineralischer Rohstoffe, aber ein charakteristisches Herstellungsverfahren und Produkt umfaßt: Flachglas-, Behälterglas-, Glasfaser- und Spezialglasindustrie. Die Herstellung von künstlerischem Glas, der fünfte Bereich, ist wirtschaftlich von geringerer Bedeutung.

In den Vereinigten Staaten ist Behälterglas zu etwa der Hälfte am Umsatz beteiligt, Spezialglas zu etwa einem Viertel, und auf Glasfasern und Flachglas entfällt jeweils etwa die Hälfte des Restes^[11].

1.2. Wirtschaftlichkeit der Industrie

Obwohl fast alle chemischen Elemente in der Glasindustrie Verwendung finden, bilden die Oxide von Silicium, Calcium

und Natrium in Form der „Natron-Kalk-Gläser“ etwa 95 % des in den Vereinigten Staaten hergestellten Glases. Glücklicherweise gibt es keine Verknappung dieser Rohstoffe; entsprechende Energieversorgung auch in Zukunft vorausgesetzt, wird Glas einer der wirtschaftlichsten Werkstoffe für den Architekten, Entwicklungsingenieur und Verbraucher bleiben.

Die anderen 5 % der Gläser umfassen hunderte von Spezialgläsern. Bei ihrer Entwicklung standen folgende Aspekte im Vordergrund: optische Eigenschaften, Hitzebeständigkeit, elektrisches Isolationsvermögen, Leichtigkeit der Herstellung oder Beständigkeit. Rohstoffe für solche Zusammensetzungen sind genügend vorhanden, obwohl wirtschaftliche und politische Umstände in zunehmendem Maße sowohl Kosten als auch Verfügbarkeit beeinflussen haben. So hat etwa eine Verknappung an Soda, die nach dem Solvay-Prozeß hergestellt wird, bei zunehmender Nachfrage die Behälterglasindustrie stark betroffen; jetzt wurde jedoch ein für 300 Jahre ausreichendes Vorkommen an Trona, einem natürlichen Ablagerungsprodukt, in Wyoming erschlossen.

2. Zusammensetzung und Eigenschaften von Glas

2.1. Glasstruktur

Glas sollte als Zustand der Materie angesehen werden; seine Zusammensetzung ist keineswegs einzigartig. Es ist flüssigkeitsähnlich in dem Sinne, daß die Zusammensetzung nahezu unendlich variiert werden kann und die atomare Struktur keine Fernordnung aufweist. Jedoch besteht ein Unterschied zu einer sich abkühlenden oder unterkühlten Flüssigkeit: Beim Transformationspunkt weicht die Kurve des Volumens als

[*] Dr. M. G. Britton
Corning Glass Works
Corning, New York 14830 (USA)

Funktion der Temperatur von der Geraden ab, der eine unterkühlte Flüssigkeit folgen würde. Die Transformationstemperatur ist abhängig von der Kühlgeschwindigkeit der Flüssigkeit. Das Intervall der Transformationstemperaturen für eine bestimmte Zusammensetzung wird Transformationsbereich genannt.

Die strukturellen Veränderungen bei der Transformation können nicht beschrieben werden, da über die Struktur des Glases bei Raumtemperatur noch keine definitiven Vorstellungen bestehen. Das unterschiedliche Verhalten einer unterkühlten Flüssigkeit, einer beim Abkühlen kristallisierenden und beim Erhitzen schmelzenden Zusammensetzung und eines Glases ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

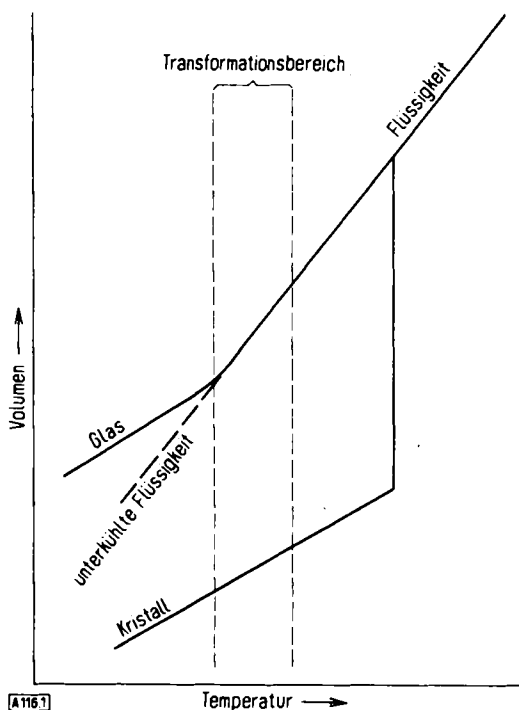


Abb. 1. Volumen-Temperatur-Abhängigkeit für Gläser, Kristalle und unterkühlte Flüssigkeiten.

Nach der gebräuchlichsten Vorstellung besteht Glas aus einem statistischen Netzwerk von Siliciumatomen, die jeweils von vier tetraedrisch angeordneten Sauerstoffatomen umgeben sind. Diese Grundeinheit, das $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder, teilt jedes Sauerstoffatom mit einem anderen Siliciumatom im Zentrum eines benachbarten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeders; der Winkel zwischen den Tetraedern liegt aber in Glasstrukturen nicht fest. So gibt es zwar eine Nahordnung im 1,6-Å-Bereich eines Si—O-Paares, aber im Abstand von 17 Å existiert keine weitere Ordnung mehr: die Struktur ist flüssigkeitsähnlich. Die zweidimensionale schematische Zeichnung (Abb. 2a) zeigt die Unregelmäßigkeit der Struktur im Gegensatz zur regelmäßigen Struktur einer kristallinen Kieselsäure, z. B. dem Mineral Quarz (Abb. 2b).

Silicium ist ein Netzbildner aufgrund seiner Fähigkeit, zusammen mit Sauerstoff beim Abkühlen zu einem Festkörper ein statistisches Netzwerk aufrechtzuerhalten. B_2O_3 und P_2O_5 verhalten sich ähnlich. Die Si—O-Bindung ist überwiegend kovalent und fest genug, das Netzwerk selbst bei hoher Temperatur starr zu machen. So ist eine SiO_2 -Schmelze selbst bei 1800°C extrem zäh, also weit oberhalb des bei 1713°C liegenden Schmelzpunktes der Originalphase Cristobalit. Die Netz-

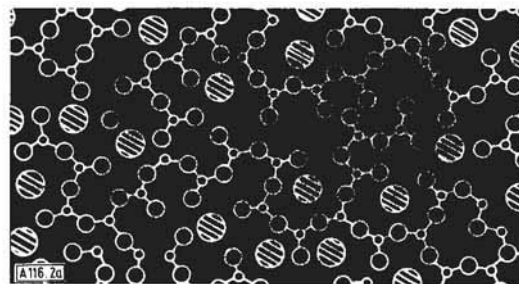


Abb. 2a. Schematische zweidimensionale Darstellung einer nichtkristallinen Struktur mit netzwerk wandelnden Kationen.

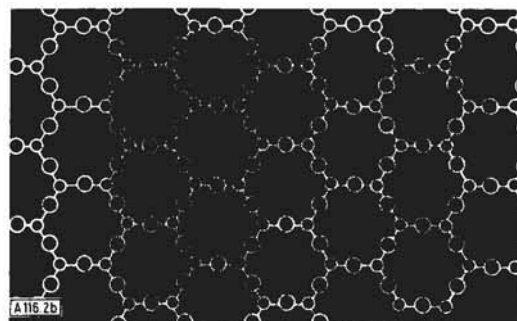


Abb. 2b. Schematische zweidimensionale Darstellung einer kristallinen SiO_2 -Atomstruktur.

werkbildner B, Al, Si, Ge usw. gehören zu einer Gruppe, in der die Energie der Element-Sauerstoff-Bindung zwischen 80 und 120 kcal/mol liegt. Die Netzbildner, z. B. Mg, Ca, Li, K, Na, Cd, Cs, sind ionisch an Sauerstoff gebunden; ihre Bindungsenergie reicht von 10 bis 60 kcal/mol. Die weniger fest gebundenen Netzbildner können relativ leicht durch die Struktur diffundieren. Dies gilt besonders für die einwertigen Kationen. Die Wandlerionen unterbrechen das kontinuierliche Si—O—Si-Netzwerk und verringern, indem sie den Grad der Verknüpfung begrenzen, bei allen Temperaturen die Viskosität der Schmelze. Zweiwertige Ionen fungieren als Brücke zwischen zwei Sauerstoffatomen. Sie brechen ebenfalls die feste Netzwerkstruktur auf, sind aber weniger beweglich und beeinflussen das Fließen der Schmelze weniger als die einwertigen Kationen. Die Trennstellenwirkung der ein- und zweiwertigen Kationen ist in Abbildung 2a dargestellt.

Neben den Netzbildnern und -wandlern gibt es die Gruppe der intermediären Elemente mit Bindungsenergien zwischen 60 und 80 kcal/mol. Typische Beispiele sind Ti, Zr, Pb und Al. Diese können zwar selbst kein Glas bilden, werden aber als Netzbildner und/oder als Netzwandler in ein Glas eingebaut.

Die relativen Mengen an diesen drei Typen von Elementen können fast unbegrenzt variiert werden, um bestimmte Gruppen von Eigenschaften zu erreichen. Die einzige Einschränkung besteht darin, daß zur Vermeidung der Kristallisation eine genügend große Menge an Netzbildnern anwesend sein muß. Diese Grundgläser dienen dann als Muttersubstanz für die Farboxide, wobei kleine Mengen für kräftige, transparente Farben genügen. Beispiele für Farbkörper sind: gelb (UO_2 , CdS); grün (Cr_2O_3 , Fe_2O_3); blau (CoO , FeO); violett (NiO , Mn_2O_3), grau (Cr_3O_4 -NiO); schwarz (Mn_2O_3 - Cr_2O_3); rot (CdSe, kolloidales Au oder Cu).

2.2. Homogene Gläser

Homogene Gläser bestehen aus einer einzigen Phase. Sie variieren sehr stark in der Zusammensetzung, gehören aber

zu einer der drei Gruppen „feuerfeste Gläser“^[12], „Hartgläser“ und „Weichgläser“. Bei den ersten beiden Gruppen sind Schmelz-, Verarbeitungs- und Anwendungstemperaturen höher als bei Gläsern des dritten Typs. Diese Einteilung bezieht sich mehr auf das Viskositäts-Temperatur-Verhalten (vgl. Abb. 3) als auf den Abriebwiderstand.

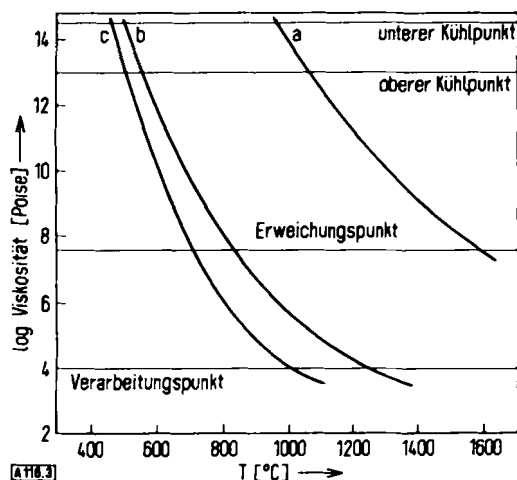


Abb. 3. Viskositäts-Temperatur-Kurven für (a) „feuerfeste Gläser“, (b) „Hartgläser“ und (c) „Weichgläser“. Zusammensetzung: (a) 99,9 % SiO_2 ; (b) 80,3 % SiO_2 , 2,3 % Al_2O_3 , 13,3 % B_2O_3 , 4,0 % Na_2O ; (c) 73,6 % SiO_2 , 1,4 % Al_2O_3 , 16,2 % Na_2O , 0,4 % K_2O , 3,4 % MgO , 4,8 % CaO , 0,2 % SO_3 .

Die feuerfesten Gläser umfassen zwei Hauptgruppen: Gläser mit hohem SiO_2 -Gehalt sowie Aluminat- und Aluminosilicatgläser. Zu den Hartgläsern gehören die Borosilicate. Die Weichgläser bestehen aus drei Gruppen: Natron-Kalk-, Blei- und die meisten Nichtsilicatgläser. Dabei ist zu beachten, daß die Gläser eher nach Anwendungs- als nach chemischen Gesichtspunkten klassifiziert sind, denn es existiert zwischen Glaszusammensetzung und Anwendung kein absoluter Zusammenhang.

Die feuerfesten Gläser können auch durch einen Kühlpunkt oberhalb 700°C definiert werden. Der Kühlpunkt wird als die Temperatur definiert, bei der die Viskosität etwa 10^{13} Poise beträgt, oder als die Temperatur, bei der die inneren Spannungen in 15 min im wesentlichen ausgeheilt sind (gemeint ist hier stets der obere Kühlpunkt, siehe Abb. 3). So ist das in Abbildung 3 (b) gezeigte Hartglas, ein Natriumborosilicatglas, nicht als feuerfestes Glas geeignet, denn sein Kühlpunkt liegt bei 565°C. Ein Beispiel für ein Weichglas, ein Natron-Kalk-Glas mit einem Kühlpunkt bei 510°C, ist Abbildung 3 (c) zu entnehmen. Zu den feuerfesten Gläsern gehören Kieselglas, Sinterglas, Gläser mit hohem SiO_2 -Anteil, Aluminosilicat- und Aluminatgläser (siehe Abb. 3 (a)).

Kieselglas^[13], das hitzebeständigste kommerzielle Glas, hat je nach Rohstoff und Herstellungsmethode einen Kühlpunkt zwischen 1020 und 1200°C. Die wichtigste Variable ist hierbei der OH^- -Gehalt. Bei Gläsern mit OH^- -Gehalten unter 10 ppm liegt der Kühlpunkt bei 1200°C; wenn der OH^- -Gehalt aber auf 1000 ppm ansteigt, fällt der Kühlpunkt um 150°C. Bei den hohen Anwendungstemperaturen hat Kieselglas eine Entglasungstendenz (Kristallisation), besonders um 1600°C, obwohl im Bereich von 1000 bis 1723°C Cristobalitwachstum besteht. In Anwesenheit von Na_2O , sogar bei nur 1/4 %, steigt die Entglasungsgeschwindigkeit um das 20- bis 30fache, und die Temperatur der maximalen Entglasungsgeschwindigkeit fällt von 1600 auf 1400°C. Wegen der extrem hohen Viskosität

ist SiO_2 -Glas sehr schwer zu erschmelzen und in Form zu bringen, denn das Material neigt im Verarbeitungsbereich zu Reduktion und Verflüchtigung.

Wenn man 7,5 Gew.-% TiO_2 ^[14] in SiO_2 -Glas einbaut, fällt der Ausdehnungskoeffizient pro Grad von $5,3 \cdot 10^{-7}$ praktisch auf 0. Der Kühlpunkt bleibt bei 1000°C; bei SiO_2 -Glas beträgt er 1084°C.

Sinterglas vom Vycor-Typ enthält 96 % SiO_2 . Es wird in Abschnitt 2.3 als Abkömmling von entmischtem Glas beschrieben. Die Eigenschaften ähneln denjenigen von Kieselglas, obwohl durch die verringerte Anzahl an Si—O-Tetraedern entsprechend der Anwesenheit von B—O-Dreiecken die Kühltemperatur herabgesetzt ist. Wenn man den OH^- -Gehalt vorsichtig verringert, steigen Kühlpunkt und IR-Durchlässigkeit. Die OH^- -Absorptionsbande bei 2,8 μm kann die optische Durchlässigkeit von Silicatgläsern auf weniger als 10 % des einfallenden Lichtes verringern. Nach einer Stickstoffbehandlung, z. B. nach Erhitzen des porösen SiO_2 -Restnetzes in Ammoniak, enthält das Glas schließlich dreiwertigen Stickstoff in der Struktur. Der Kühlpunkt wird dadurch auf 1214°C erhöht. Durch Einbau von 0,1 bis 0,2 % Al_2O_3 in SiO_2 -Glas kann der Kühlpunkt um bis zu 100°C erhöht werden.

Aluminosilicatgläser (Zusammensetzung z. B. 57,3 % SiO_2 , 15,7 % Al_2O_3 , 3,9 % B_2O_3 , 0,1 % Na_2O , 6,6 % MgO , 9,4 % CaO , 5,9 % BaO , 0,1 % As_2O_3)^[15] haben hohe Kühlpunkte, können aber viel leichter hergestellt werden als Gläser mit hohem SiO_2 -Gehalt. Wegen des relativ geringen oder fehlenden Alkaligehalts haben diese Gläser geringe Ausdehnung, hohen elektrischen Widerstand, eine steile Viskositätskurve, d. h. eine relativ starke Änderung der Viskosität bei geringer Temperaturänderung, und geringe Durchlässigkeit für Gase. Solche Gläser werden hauptsächlich als preiswerter Ersatz für Gläser mit hohen SiO_2 -Gehalten in Entladungs- und Halogenlampen verwendet. Andere Anwendungen knüpfen an den hohen Kühlpunkt: Verbrennungsrohre für chemische Analysen, Fenster für Raumschiffe, IR-durchlässige Apparateteile.

Die Gruppe der Borosilicatgläser (Hartglas-Typ) verbindet die ausgezeichneten Eigenschaften der Kieselgläser mit der leichten Herstellbarkeit der Natron-Kalk- und Bleigläser. Gegen chemischen Angriff sind sie beständiger als Natron-Kalk- oder Bleigläser, außerdem haben sie hohe Kühlpunkte und eine ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit.

Die Glasindustrie befaßt sich vor allem mit Weichgläsern, zu denen Natron-Kalk-, Blei- und die meisten Nichtsilicatgläser gehören. So bilden beispielsweise die Natron-Kalk-Gläser wegen ihrer geringen Kosten, der Leichtigkeit des Erschmelzens und der Formgebung sowie der ausgezeichneten Beständigkeit 90 % der hergestellten Tonnage.

Bleiglas wird für elektrische Anwendungen wegen des hohen elektrischen Widerstandes und der leichten Bearbeitbarkeit bevorzugt. Ausgewählte Bleigläser verwendet man wegen ihrer hohen Lichtbrechung für Bleikristallartikel und wegen ihrer Strahlenabsorption für Strahlenschutzfenster.

Die Nichtsilicatgläser enthalten GeO_2 oder Schwefel als Hauptkomponente. Lindemann-Glas besteht aus Substanzen mit geringem Atomgewicht, hauptsächlich aus B_2O_3 , und wird als Röntgenstrahlen-durchlässiges Medium verwendet. Selten-erd-Boratgläser haben üblicherweise geringe Dispersion bei hohem Brechungsindex und werden wie Phosphatgläser, die sowohl geringe Dispersion als auch niedrige Brechwerte haben, bei optischen Instrumenten angewendet. Germanat- und Ar-

sentrisulfidgläser sind IR-durchlässig. Die ungewöhnlichste Eigenschaft der Chalkogenidgläser ist elektronischer Natur, d. h. diese Gläser sind eher halbleitende als ionenleitende Substanzen. Neuere Forschungen haben gezeigt, daß der Glaszustand in sehr ungewohnten Systemen erzielt werden kann: in Nitraten, Acetaten, Formiaten und Thiocyanaten. Zwar wurden hier bisher noch keine anwendbaren Werkstoffe entdeckt, doch sind diese Systeme für die Erforschung der Glasstruktur nützlich.

2.3. Heterogene Gläser

Wer die neuere Geschichte der Glasforschung schreibt, muß die Bedeutung der Entmischung betonen. Diese neuen Substanzen, von denen viele durch chemische Behandlung oder durch Änderung der Verteilung der verschiedenen chemischen Bestandteile im Glas hergestellt werden, haben den zutreffenden Namen „heterogene Gläser“ bekommen. Man muß sich jedoch bewußt sein, daß diese Heterogenität auf mehreren Ebenen vorhanden sein kann: atomar, submikroskopisch, mikroskopisch oder sogar makroskopisch. Jede dieser Arten soll im folgenden diskutiert werden.

Entmishtes Borosilicatglas (vgl. Abschnitt 2.2) ist ein Beispiel für eine Entmischung, die unterhalb des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops liegt. Das Glas ist ein Flüssig-Flüssig-System (Abb. 4).



Abb. 4. Elektronenmikroskopisches Bild der Entmischung in einem Natriumborosilicatglas (Zusammensetzung siehe Abb. 3 (b)).

Die nach dem Auslaugen der Mischung schließlich noch zurückverbleibende Phase, die 96% SiO_2 enthält, kann durch Wiedererhitzen in ein verdichtetes Gefüge überführt werden. In diesem Zustand läßt sich die Struktur nicht von derjenigen eines Glasartikels der gleichen Zusammensetzung unterscheiden, der in konventioneller Art geschmolzen und geformt wurde. Aber auch das Gefüge mit offenen Poren ist von Interesse. Der poröse Rückstand des Auslaugprozesses, das sogenannte „durstige Glas“, hat einen mittleren Porendurchmesser von 40 Å, eine Oberfläche von $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$, ein Gesamtporenvolumen von 35% und ein Wasseraufnahmevermögen von 25%. Die Porosität ist durchgehend; die Fließkonstante des Wassers beträgt $6.5 \cdot 10^{-4} \text{ ml cm}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Dieses ultrafeine Filter hatte lediglich experimentelle Bedeutung für die physikalische und chemische Forschung. Inzwischen wurden Materialien mit größeren Poren entwickelt (siehe Abschnitt 2.4). Die Porendurchmesser, die sich durch Wärmebehandlung nach Auslaugen des Skelettgefüges mit schwachen NaOH- oder Na_2CO_3 -Lösungen vergrößern lassen, können 2000 Å erreichen.

Nach Wiedererhitzen des 96% SiO_2 -Skelettes tritt eine Volumenschrumpfung von 35% oder etwa 14% in den line-

aren Dimensionen ein. Die Eigenschaften dieses Glases sind mit denen von SiO_2 -Glas vergleichbar; das Glas ist jedoch feuerfester als kommerzielles hitzebeständiges Glas (Tabelle 1).

Tabelle 1. Eigenschaften einiger Gläser.

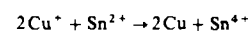
Glastyp	Wärmeausdehnung (0–300 °C) [K ⁻¹]	Erweichungspunkt [°C]	Kühlpunkt [°C]
Sinterglas [a] Borosilicatglas (siehe Abb. 3 (b))	$7.5 \cdot 10^{-7}$ 32.5	1530 821	1020 560
Kieselglas (siehe Abb. 3 (a))	5.5	1580	1084

[a] Zusammensetzung: 96.6% SiO_2 , 0.3% Al_2O_3 , 3.0% B_2O_3 .

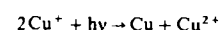
Da der Glaszustand unterhalb der Liquidustemperatur keine thermodynamisch stabile Phase ist, überrascht es nicht, daß Entmischung in feste Phasen auftritt. Was jedoch überrascht, ist die Verschiedenartigkeit der Phasen, die Verschiedenartigkeit der Entmischungsmechanismen und die Komplexität der Entmischungsprozesse. Diese Prozesse können dank des beherrschenden Einflusses der hohen Viskosität des Glases auf die Reaktionskinetik studiert werden. Das bedeutet, daß Hochtemperatur-Gleichgewichtszustände durch Abschrecken des Glases eingefroren werden können, so daß erwartete Reaktionen nicht ablaufen oder daß ihr Verlauf durch die thermische Vorgeschichte des Glases beeinflusst wird.

Beispiele für die Abscheidung von Kristallen in Glas sind seit mehreren hundert Jahren bekannt^[16]. Ein Typ, die Opalgläser, entsteht durch einfache Ausscheidung der Kristalle beim Abkühlen des Glases auf eine Temperatur unterhalb der Liquidustemperatur. Normalerweise scheiden sich Natrium- oder Calciumfluoride oder -phosphate aus. Dem zweiten Typ, den Gold- oder Kupferrubingläsern, liegt eine weitaus komplexere Reaktion zugrunde. Diese Gläser sind ursprünglich klar und farblos; die Farbe erscheint erst beim Wiedererhitzen, wenn sich die Metalle kolloidal ausscheiden.

Diese Vorgänge sind sehr empfindlich gegenüber Oxidations-Reduktions-Reaktionen unter Mitwirkung von Kupfer in seinen verschiedenen Wertigkeitsstufen. Mehrwertige Ionen wie die von Sn, Se, As und Sb reduzieren Cu^+ -Ionen bei tiefen Temperaturen. Cu^+ entsteht durch Schmelzen des Glases in genau eingestellter neutraler Atmosphäre; beim Wiedererhitzen auf Temperaturen unterhalb 1400°C wird Cu^+ bei der tiefsten Temperatur, bei der noch eine Diffusion stattfinden kann, zum unlöslichen Metall reduziert:



Wenn die Konzentration des Reduktionsmittels gesenkt wird, kann Cu^+ bei Raumtemperatur UV-Licht absorbieren und beim Wiedererhitzen disproportionieren:



Bei diesem Prozeß wird bei Raumtemperatur ein latentes Bild erzeugt, das die von Cu^+ -Ionen eingefangenen Photoelektronen verursachen. Die Reaktion wird beim Wiedererhitzen komplettiert. Bei gelösten farblosen Gold-Ionen benötigt man einen Sensibilisator für die Absorption des UV-Lichtes, das

den Elektronentransfer zur Reduktion der Gold-Ionen zu Gold-Atomen bewirkt. Ceroxid ist ein solcher Sensibilisator; Ce^{3+} gibt Elektronen ab, die im festen Glas eingefangen werden.

Während die lichtempfindlichen Gläser kommerziell unbedeutend sind, ist das Konzept der photosensitiven Ausscheidung von Metallkristallen als Keime für die folgende Kristallisation von Oxid- oder Silicatphasen von großem technischem Interesse. Die erste Entwicklung dieser Art machte sich das Wachstum von Lithiummetasilikatkristallen auf Kupfer-, Silber- oder Goldkeimen zunutze. Um als Keim für Lithiumsilicat wirken zu können, muß das kleinste Silber- oder Goldteilchen einen Durchmesser von 80 \AA haben. Bariumdisilicat ist eine andere entmischbare Phase. Natriumfluorid enthaltende opaleszente Gläser entmischen sich in ähnlicher Weise nach zweimaligem Erhitzen mit zwischengeschalteter Abkühlung. Da die Silicatkristalle in Mineralsäuren besser löslich sind als die umgebenden Glasbezirke, können komplexe Muster pho-

tographisch entwickelt und dann chemisch in oder sogar durch das Glas geätzt werden. Diese chemisch bearbeitbaren, kompliziert gestalteten Werkstoffe haben kommerzielle Bedeutung erlangt. Abbildung 5 zeigt Teile für ein Schaltelement. Die obere Platte illustriert die kristallisierten Teile des Glases, die untere die Restsubstanz nach Entfernen der kristallinen Anteile durch den Ätzprozeß.

Das Konzept der photosensibilisierten Keimbildung mit anschließender Abtrennung silicatischer Minerale kann ganz allgemein bei hitzeempfindlichen Prozessen angewendet werden. Glaskeramiken dieser Art^[17] sind bereits für viele Zwecke entwickelt worden. Von einigen Substanzen weiß man, daß sie sich leicht in Teilchen von kolloidaler Größe im Glas ausscheiden: Fluoride, Phosphate, TiO_2 , ZrO_2 und andere. TiO_2 ist der am häufigsten verwendete Keimbildner; besonders wirksam ist er in $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ - und $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ -Gläsern. Wie Schema 1 zeigt, handelt es sich um chemisch komplexe Systeme.

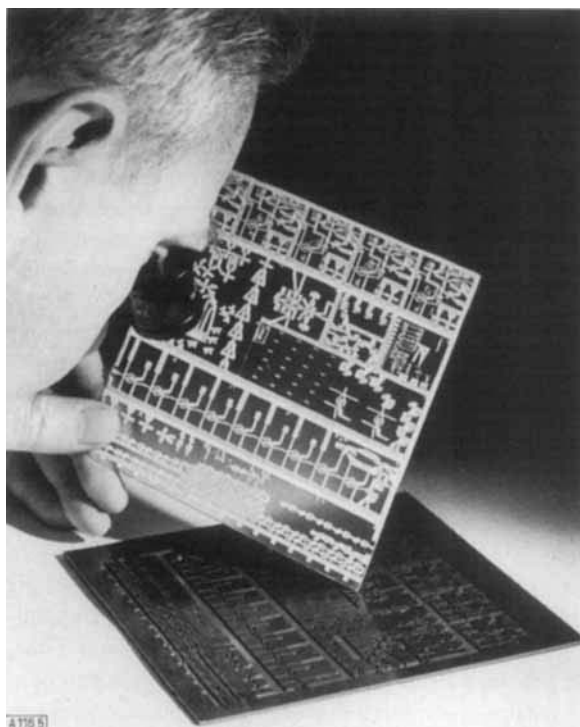
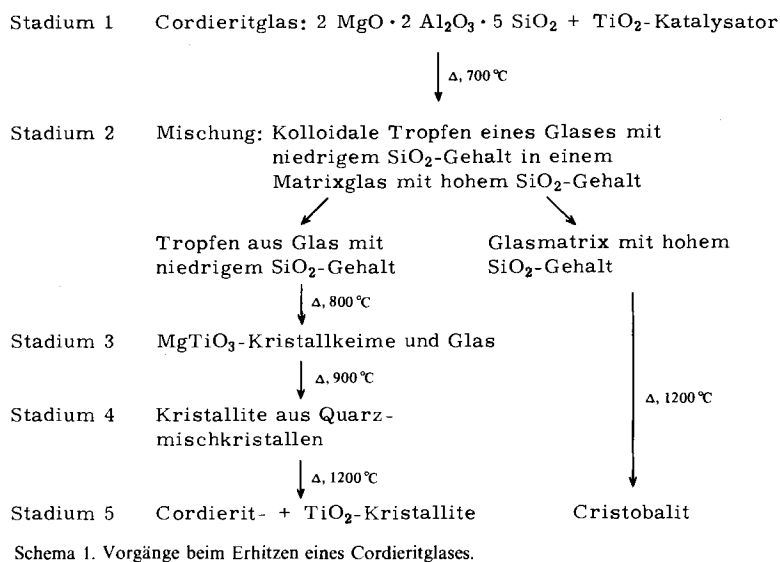


Abb. 5. Komplizierte, durch lichtinduzierte Phasentrennung und anschließende selektive Ätzung hergestellte Glasprodukte (siehe Text).

Für glaskeramische Systeme gilt allgemein, daß Mischkristalle aus β -Spodumen, Cordierit und Quarz zu einer überaus niedrigen thermischen Ausdehnung führen. Mullit und Celsian ergeben feuerbeständige Werkstoffe; Glimmer liefert eine keramische Substanz, die mit Stahlwerkzeugen bearbeitet werden kann. Die Vorteile solcher Werkstoffe, die ein Gefüge aus feinkörnigen, statistisch orientierten Kristallen mit etwas Restglasphase aufweisen, aber keine Löcher, Mikrorisse oder andere Porosität enthalten, sind:

1. Flexibilität und Leichtigkeit der Formgebung, da alle normalen Glasformgebungsprozesse verwendet werden können,
2. die Möglichkeit, den transparenten Glasgegenstand vor der Kristallisation auf Fehler zu untersuchen,
3. Gleichmäßigkeit und Reproduzierbarkeit der Eigenschaften bei den äußerst feinkörnigen kristallinen Werkstoffen, z. B. gleichmäßige thermische Ausdehnung,
4. fehlende Porosität,
5. die Möglichkeit zur Verfestigung durch chemischen Austausch,
6. wirtschaftliche Herstellung großer Mengen dank der Anwendung konventioneller Glasherstellungstechniken.

Wenn eine Silicatschmelze soweit abgekühlt ist, daß sich auf mikroskopischer Ebene nichtmischbare Flüssigkeiten bilden, ist alles für weitere Kristallisationen vorbereitet. Dieser

Keimbildungsprozeß kann im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ leicht beobachtet werden – im Bereich von SiO_2 bis Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Das Al_2O_3 -reiche Glas kristallisiert leicht beim Erhitzen der Mischung, die SiO_2 -haltige Glasphase führt jedoch letztlich zu Cristobalit. Strukturelle Unverträglichkeit ist vermutlich der Grund für die Entmischung in zwei Flüssigkeiten. Bei hoher Temperatur ist die Flüssigkeit aus teilweise verknüpften $[\text{SiO}_4]^{4-}$ und $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Tetraedern aufgebaut, während beim Abkühlen die Schmelze in Richtung einer Anordnung polymerisiert, in der über Ecken verbundene Tetraeder vorliegen, die eher die Bindung eines Sauerstoffatoms an drei als an die üblichen zwei Tetraeder erfordert. Offensichtlich hat eine solche Anordnung nur einen begrenzten Stabilitätsbereich.

Komplexere Aluminosilicatgläser vermeiden diese Anomalie, denn die interstitiell eingebauten Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen gleichen die Ladung des dreiwertigen Aluminiums aus, so daß eine normale Verbindung zwischen den Tetraedern bei allen Temperaturen erreicht wird. Hier benötigt man ein weiteres Element, z. B. Titan, das weder die Struktur verändern noch Silicium ersetzen kann. Weniger als 10 Mol-% TiO_2 bewirken das Ausscheiden einer weiteren Glasphase. Beim Wiedererhitzen des Glases bilden sich Titanate aus der TiO_2 -reichen Phase, die dann als heterogene Keime für die folgende Kristallisation der Aluminosilicatkomponente dienen. Die Keimbilder für die kommerziell wichtigen Aluminosilicatgläser sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Keimbildner für Aluminosilicatgläser.

System	Keimbildner	primärer Kristallkeim
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	TiO_2	$\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (metastabil)
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	ZrO_2	ZrO_2 (metastabil)
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	Ta_2O_5	LiTaO_3
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	ZrO_2	ZrO_2 (metastabil)
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	WO_3	MgWO_4

Die amorphe Phase entmischt in Teilchen einer Größe $< 1000 \text{ \AA}$ Durchmesser, wodurch eine enorm große Oberfläche entsteht, auf der die kristallinen Primärkeime gebildet werden. Da die Hauptkristalle ebenfalls sehr klein sind, werden die örtlichen Spannungen klein gehalten, die durch Unterschiede in der thermischen Ausdehnung der Phasen, durch anisotrope Ausdehnung der Kristalle und durch Verdichtung während der Kristallisation erzeugt werden. Der Hauptanteil der Kristallisation tritt bei Viskositäten von 10^{10} bis 10^{14} Poise ein, gerade oberhalb der Kühltemperatur, so daß die entstehende Unordnung im Glas während der Kristallisation gering bleibt.

Die jüngste Familie der Glaskeramiken basiert auf der Kristallisation von glimmer-ähnlichen Schichtsilicatstrukturen^[18]. Die fluorhaltigen Aluminosilicate (Glimmer) lassen sich wegen der schwachen Bindung zwischen den Schichten leicht spalten. Eine Bruchausbreitung durch die Schichten ist sehr schwierig; der Bruch folgt den Kristallgrenzen. Beim Pulverisieren zerfällt das Material in Einzelkristalle oder kleinere Gruppen von Kristallen sowie die eingeschlossenen Glasbereiche. Diese Werkstoffe lassen sich mit Metallwerkzeugen bearbeiten und sind gegen Oberflächenbeschädigungen weniger empfindlich und widerstandsfähiger gegenüber Sprödbruch als die meisten Keramiken.

Glaskeramiken, die volumenmäßig mehr als zwei Drittel Glimmer enthalten, sind unabhängig von der Morphologie der Glimmerkristalle normal bearbeitbar; wenn der Glimmeranteil aber nurmehr die Hälfte ausmacht, kann das Material nur bearbeitet werden, wenn das Verhältnis der Kristallabmessungen groß genug ist, um genügenden Kontakt zwischen den sich verzahnenden Kristallen zu gewährleisten. Die beiden typischen Gefüge für Glaskeramiken mit synthetischem Glimmer sind in Abbildung 6a und 6b zu sehen.



Abb. 6a. Phlogopitkristalle mit kleinem Verhältnis des Durchmessers zur Dicke.

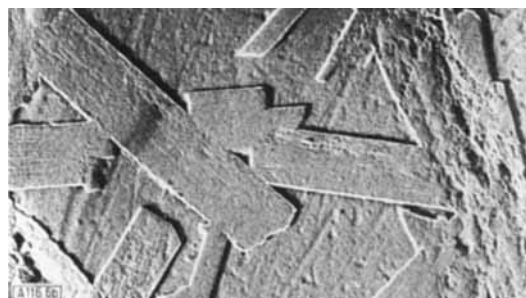


Abb. 6b. Verzahnte Kristalle mit großem Verhältnis des Durchmessers zur Dicke. (Das flockige Gefüge ergibt bessere Bearbeitbarkeit und Temperaturwechselbeständigkeit.)

Das Verhältnis der Abmessungen (Durchmesser : Dicke) der einzelnen Kristalle kann von zwei (dicke Bücher, Abb. 6a) bis über zehn (spanähnliche Schichten, Abb. 6b) variieren und hängt während der Phase des Kristallwachstums von der Verzahnung im Kristall und von der Viskosität des Mutterglases ab. Schwächer verzahnte Glimmerkristalle wachsen fast nur zweidimensional. Kristalle, die in einer viskosen Muttersubstanz wachsen, sind blockartiger, da die notwendigen Ionen in ihr nur schwer über große Strecken diffundieren können.

Diese Materialien bestehen aus K_2O , MgO , Al_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2 und F. Sie werden bei etwa 1450°C erschmolzen und danach durch 2- bis 4stündiges Erhitzen auf 950 bis 1050°C in Stoffe überführt, die 50 bis 75 Vol.-% Fluorphlogopit-Kristalle enthalten. Der vor der Kristallisation der Glaskeramik stets notwendige Keimbildungsvorgang vollzieht sich beim Abkühlen des Glases auch ohne Abschrecken oder Tempern. Es bilden sich nichtmischbare Flüssigkeiten, da die Mg^{2+} -Ionen mit Al_2O_3 , B_2O_3 und K_2O eine Glasmatrix mit niedrigem SiO_2 -Gehalt ergeben. Offensichtlich verändert sich dabei die Koordinationszahl der Mg^{2+} -Ionen von 4 nach 6. Dies entspricht der Veränderung der Koordinationszahl von Titan, einem gebräuchlichen Keimbildner anderer Glaskeramiken. Der Kristallisationsprozeß ist jedoch kein einfacher Vorgang. Er umfaßt die heterogene Bildung von Kristallkeimen und ihr dendritisches Wachstum in der Matrixglasphase, danach

eine Rekristallisation von Chondrodit zu Norbergit, der sich ein Kornwachstum der Phlogopitkristalle zu einem stark verfilzten Gefüge anschließt.

Glaskeramiken sind normalerweise opak; es wurde jedoch auch transparentes Material entwickelt^[19]. Entweder müssen die Kristallite aller vorhandenen Arten viel kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sein, oder die Doppelbrechung innerhalb der Kristalle und der Unterschied der Brechungsindices zwischen Kristallen und Mutterglas muß sehr klein sein. Diese Bedingungen werden von einigen Aluminosilcatsystemen erfüllt, in denen β -Quarzmischkristalle, Spinell oder Mullit die hauptsächlichen Kristallphasen sind.

Die β -Quarzfamilie ergibt Werkstoffe, die feuerfest sind, äußerst geringe Ausdehnung haben und einen hohen elektrischen Widerstand aufweisen. Alle ihre Mitglieder haben hohe Temperaturwechselbeständigkeit, chemische Beständigkeit und Kristallinität. Spinell- und Mullitglaskeramiken enthalten viel Glasphase, haben aber dennoch ausgezeichnete Transparenz, sogar nach langem Erhitzen auf mehr als 1000°C. Diese feinkörnigen Substanzen können auf optische Qualität poliert werden, so daß sie für reflexionsoptische Anwendungen in Frage kommen, bei denen eine extrem geringe thermische Ausdehnung erforderlich ist.

Ein anderer Aspekt der Keimbildung und Kristallisation von Gläsern ist bei der speziellen Gruppe der phototropen Gläser gegeben^[20, 21]. Silberhalogenid, die lichtempfindliche Phase, wird im Matrixglas ausgeschieden. Diese Werkstoffe, die bei Belichtung mit UV-Licht dunkeln und nach Abschalten des UV-Lichtes aufhellen, scheinen diese Fähigkeit nie zu verlieren. Sie haben ein hohes Auflösungsvermögen und eine große Schwärzungsempfindlichkeit; ihre Bleichgeschwindigkeit läßt sich in einem weiten Bereich variieren. So können spezielle Gläser für viele Anwendungen entwickelt werden, denn die sonstigen physikalischen Eigenschaften sind von den optischen Eigenschaften unabhängig, und der optische Bleichvorgang (Umkehr) wird vom thermischen Bleichvorgang nicht beeinflusst.

Das Grundglas des am intensivsten untersuchten phototropen Systems ist ein Alkaliboroaluminosilicat. Silber- und Halogenid-Ionen sind im Glas gelöst; die Silberhalogenidkristallite werden durch 15minütiges bis vierstündiges Tempern des homogenen Glases auf 500 bis 700°C ausgeschieden. Die optimale Kristallitgröße liegt zwischen 50 und 200 Å. Wenn die Kristalle kleiner sind, wird das Glas schlechter geschwärzt, wenn sie größer sind, ist es trüb. Der mittlere Abstand zwischen den Teilchen beträgt etwa 1000 Å.

Etwas Kupfer erhöht die Schwärzungsempfindlichkeit um den Faktor 100 oder mehr; die Art des Halogens beeinflusst die phototropen Eigenschaften ebenfalls stark. Mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens verschiebt sich die Absorptionskante des Silberhalogenids nach größeren Wellenlängen hin. Auf diese Weise wird die Schwärzungsempfindlichkeit vergrößert. Darüber hinaus unterscheiden sich die Löslichkeiten der Silberhalogenide in den meisten Grundgläsern beträchtlich. Offensichtlich beeinflusst die Zusammensetzung des Grundglases (Blei, Alkali, Borsäure) die physikalischen Eigenschaften des Glases; der wichtigste Einfluß der Glaszusammensetzung betrifft jedoch die Temperaturabhängigkeit der Silberhalogenid-Löslichkeit. In einem guten Grundglas ist die Löslichkeit des Silberhalogenids bei der Schmelztemperatur des Glases groß und bei mittleren Temperaturen gering. Auf diese Weise ist das Glas an Halogenid übersättigt, und der Über-

schuß an gelöstem Halogenid kann durch Tempern bei mittleren Temperaturen ausgeschieden werden.

Die Wärmebehandlung bestimmt ebenso wie die Zusammensetzung die phototropen Eigenschaften. So können z. B. Größe und Zahl der Teilchen unabhängig voneinander durch Einstellen der Zeiten für Keimbildung und Wachstum festgelegt werden. Die Konstante für die Bleichgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Teilchengröße zu, doch rufen Teilchen unterhalb einer kritischen Größe keine Schwärzung mehr hervor.

Die UV-Absorption ist unabhängig von der Teilchengröße. Die erzielte Schwärzung wird von der Eindringtiefe der Strahlung beeinflusst. Da Schwärzungs- und Bleichgeschwindigkeit sowohl von der Teilchengröße als auch von der Teilchengrößenverteilung abhängen, hängt die UV-Absorption von der Gesamtmenge an ausgeschiedenem Silberhalogenid ab. Darüber hinaus verändert sich die Form des phototropen Absorptionsspektrums mit der Teilchengröße: kleine Teilchen lassen ein Glas rosa erscheinen, große dagegen blaugrau.

Verbundsysteme aus Glas gibt es auf jeder Ebene: makroskopisch, mikroskopisch, submikroskopisch und atomar. So bestehen die komplizierten Linsensysteme in den meisten Kameras aus mehreren Linsenelementen, von denen jedes eine andere Zusammensetzung und andere Eigenschaften hat; auf mikroskopischer Ebene ist die Glasur auf einem Porzellanteller in Zusammensetzung und Eigenschaften vom Grundmaterial verschieden. Auf submikroskopischer Ebene differieren Zusammensetzung und Eigenschaften von nichtmischbaren Gläsern, die durch Flüssig-Flüssig-Entmischung hergestellt worden sind. Man kann dies deutlich durch Anätzen einer Phase und elektronenmikroskopische Untersuchung erkennen. Im atomaren Bereich ist Glas ein „Verbundsystem“ aus vielen verschiedenen Atomen; wenn die Schmelze aber gut gemischt wird, so ist das Glas im wesentlichen homogen. Diese letztgenannte Bedingung kann verändert werden, um Verbundstrukturen auf atomarer Ebene herzustellen, die überaus nützlich sind. Dieser Prozeß umfaßt Veränderungen vor oder nach der Formgebung.

Es gibt zwei Arten der Behandlung nach der Formgebung des Glasgegenstandes: Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung durch Ionenaustausch und Veränderungen der Oberflächenphase durch Kristallisation. Im ersten Falle erhält man aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung Druck- oder Zugspannungen an der Oberfläche. Beispielsweise ist nach Austausch der Natrium-Ionen des Grundglases durch Lithium-Ionen aus einem Salzschnmelzbad (z. B. Lithium- und Natriumsulfat) bei einer Temperatur oberhalb des Kühlpunktes des Glases die thermische Ausdehnung der oberflächenschicht geringer als diejenige des Kerns. Beim Abkühlen setzt die Schrumpfung des sich stärker ausdehnenden Kerns die oberflächenschicht unter Druckspannung.

Am Ionenaustausch können auch größere Ionen teilnehmen; so kann z. B. K^+ aus der Schmelze gegen die kleineren Na^+ -Ionen im Glas ausgetauscht werden. Die bei höherer Temperatur sich ausdehnende Oberfläche wird aufgefüllt und zieht sich beim Abkühlen nicht so stark zusammen wie das Innere. Wieder verfestigt die unter Druck stehende Oberfläche das Glas beträchtlich. Dieser Prozeß wird unterhalb der Kühltemperatur des Grundglases ausgeführt; demnach beruht die Wirkung auf dem Unvermögen des Glases, die eingebrachten Spannungen abzubauen. Ein solcher Prozeß, der sich auch beim Ersatz von Li^+ -Ionen im Glas durch Na^+ -Ionen aus

einer Salzschnmelze vollzieht, wird wegen der hohen Kosten von Lithium weniger häufig angewendet. Als gängigstes Grundglas wird eines aus dem System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ verwendet. Die Änderung der Zusammensetzung kann mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmt werden (Abb. 7).

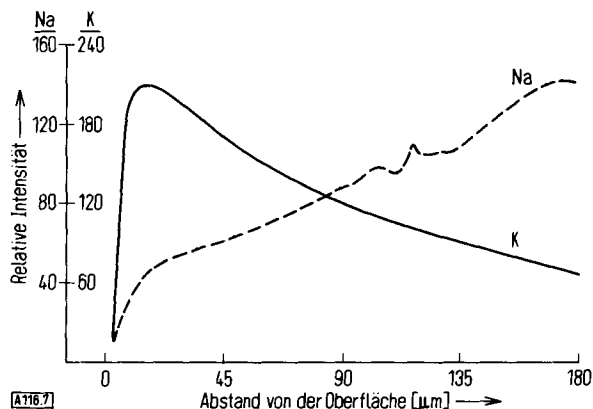


Abb. 7. Veränderung der Alkalimetallionen-Konzentration in Natriumglas nach Behandlung in einem Kaliumsalzbad.

Dieser Austausch wird unterhalb des Transformationsbereiches des Glases ausgeführt. Längeres Tempern oberhalb 200°C kann die Festigkeit infolge der Diffusion der Ionen beträchtlich herabsetzen. Wie bei den Mehrscheibenfenstern von Raumfahrtkapseln kann dieses chemisch verfestigte Glas durch Scheiben aus hitzebeständigem, aber weniger festem Glas gegen zwischenzeitlich auftretende höhere Umgebungstemperaturen abgeschirmt werden.

Lithiumhaltige Gläser sind teurer als solche mit Natrium; der wichtigere Unterschied besteht aber in ihren Ionenaustauschgeschwindigkeiten. Bei 400°C ist der Austausch von Li^+ gegen Na^+ aus einer NaNO_3 -Schmelze 10mal schneller als der Austausch von Na^+ gegen K^+ . Um entsprechende Eindringtiefen zur Erzeugung einer abriebfesten Oberflächenschicht zu erhalten, muß man $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glas in KNO_3 bei 100 bis 150°C höheren Temperaturen behandeln als $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glas. Nach dem Ionenaustausch ist das Glas chemischer beständiger als das Grundglas, so daß man vermuten kann, daß die Auslaugbarkeit von der Spannung im Glas abhängt.

Eine Oberflächenverfestigung kann auch durch Kristallisation an der Oberfläche von Werkstoffen bestimmter Zusammensetzungen erzielt werden, z. B. bei einem Glas der Zusammensetzung 67 % SiO_2 , 26 % Al_2O_3 und 5 % Li_2O mit folgenden Nebenbestandteilen: 0,1 % K_2O , 0,3 % Na_2O , 0,1 % B_2O_3 , 0,8 % TiO_2 und 0,5 % Al_2O_3 . Einige Proben aus dem System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ erreichten nach der Oberflächenkristallisation Bruchfestigkeiten von über 70 kp/mm^2 , verglichen mit der Festigkeit unkristallisierten Glases von etwa 3 kp/mm^2 . Dieser Befund kann wie folgt erklärt werden: Damit sich eine quarzähnliche Phase ausscheidet, wird für jedes Al^{3+} -Ion ein Li^+ -Ion benötigt. Da das Glas Li^+ -Ionendefizit hat, entzieht die Kristallisation in der Oberflächenschicht dem angrenzenden Bereich Li^+ -Ionen. Die relative Wachstumsgeschwindigkeit ist der Li^+ -Ionenkonzentration proportional; somit wird der Prozeß schließlich diffusionsbestimmt.

Allen heute üblichen Glasverfestigungsverfahren ist die Erhöhung der Druckspannung in der Oberfläche gemeinsam. Abgesehen vom thermischen Verfestigungsprozeß wird die

Veränderung stets durch Änderung der Zusammensetzung der Oberflächenschicht erreicht. Die Herstellung von Schichten für künstlerische Zwecke ist schon seit langem bekannt; Schott war wohl der erste, der dies technisch nutzte, indem er ein Glas mit einem anderen überfing. Bei den modernen Verfahren zieht man drei Bänder gleichzeitig aus; dabei entsteht ein Gebilde mit zwei ähnlichen Oberflächenhäuten und einem davon verschiedenen Inneren. Bei solchen Glaspaaren sind vor allem die relativen physikalischen Eigenschaften wichtig: die rheologischen Eigenschaften für den Ziehprozeß, das Ausdehnungsverhalten für den Zusammenhalt der Schichten unter Wahrung einer hohen Festigkeit. Für den Chemiker am interessantesten ist die Natur der Diffusion durch die Grenzfläche zwischen Oberfläche und Innerem^[22]. Die Diffusionstiefen für Natrium- und andere Ionen können gut mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde ermittelt werden; sie sind recht groß. Bei kommerziellen Verbundsystemen wurden Diffusionstiefen von weniger als 8 bis zu $30\text{ }\mu\text{m}$ gefunden. Die Diffusion verläuft, wie erwartet, im Glas mit dem niedrigeren Erweichungspunkt schneller.

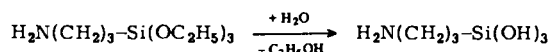
Vieles wurde schon über die aufsehenerregende Leistung von optischen Wellenleitern für Telefonsysteme, Datenübertragung usw. geschrieben. Das gebräuchliche Kabel enthält sechs stufenförmig dotierte Wellenleiter aus Kieselsäure mit einer maximalen Abschwächung von 20 dB/km bei einer Wellenlänge von 820 nm . Die einzelnen Fasern in einem Kabel haben einen äußeren Durchmesser von $135\text{ }\mu\text{m}$; auf den Kern entfallen davon $85\text{ }\mu\text{m}$. Die SiO_2 -haltigen Gläser wurden wegen der geringen Verluste durch innere Streuung und Absorption gewählt. Durch die Dotierung wird der Brechungsindex des Glases erhöht. Diese funktionell komplizierte Faser läßt sich durch einen genau eingestellten chemischen Prozeß in außergewöhnlicher Reinheit erhalten. Übergangselemente dürfen wegen ihrer optischen Absorption nur in Konzentrationen unterhalb einiger 100 ppb vorliegen.

Der Herstellungsprozeß umfaßt eine Dampfphasenreaktion mit hochreinen Dämpfen, die aus flüssigen Ausgangssubstanzen durch Destillation gewonnen werden. Aus diesem Dampf wird eine hochreaktive amorphe Schicht auf einer Spindel kondensiert. Auf diese Weise erhält man einen Glasrohling, der sich zur Faser ausziehen läßt. Um den Brechungsindex an der richtigen Stelle des Rohlings zu erhöhen, wird GeO_2 ebenfalls durch Dampfphasenreaktion zugefügt. Auch TiO_2 hat einen günstigen Einfluß auf Brechungsindex und Ausdehnung, wird aber bei der benötigten hohen Temperatur reduziert, so daß die Absorptionsverluste steigen.

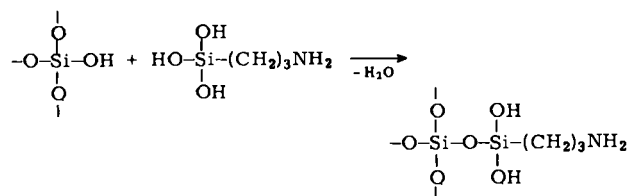
2.4. Oberflächenaktive Gläser

Die Verwendung als Gefäß für das Aufbewahren von tausenden von unterschiedlichen Flüssigkeiten verleitet uns dazu, Glas für chemisch inert zu halten. Dies trifft zwar für die Praxis zu, ist aber dennoch von der Wahrheit weit entfernt: der Widerstand des Glases gegen chemischen Angriff ist ein wesentliches Kriterium für die Leistungsfähigkeit einer Glasfabrik. Weniger bekannt ist die Oberflächenaktivität des Glases, die es ihm erlaubt, sowohl organische als auch anorganische Substanzen chemisch zu binden.

Organische Moleküle werden an Glas durch Silankopplung gebunden. In Gegenwart von Wasser hydrolysiert ein monomeres Alkoxysilan mit einer organofunktionellen Gruppe:



Das hydrolysierte Silan reagiert sodann mit einer OH-Gruppe der Glasoberfläche zu einer Aminoalkyl-Glas-Verbindung:



Die aktivierte Glasoberfläche kann mit Standard-Reaktionen der organischen Chemie direkt an biologische Moleküle gekoppelt werden. Proteine^[23] werden leicht angekoppelt, z. B. die Enzyme, die gewöhnlich als Katalysatoren in der Nahrungsmittelindustrie dienen. Der Vorteil der Fixierung solcher Substanzen besteht darin, daß die Prozesse nunmehr kontinuierlich durchgeführt werden können; die Ausbeute steigt, und die Haltbarkeit der Enzyme wird stark verbessert. Stärke kann in Glucose umgewandelt werden und Molke in einen verwendbaren Milchkörper. Beim Festphasen-Radioimmunoassay wird Glas mit bestimmter Porengröße als Substratträger verwendet. Antikörper werden durch Reaktion mit Glas-Teilchen von etwa 1 µm Durchmesser und einer Porenoberfläche von bis zu 200 m²/g immobilisiert. Von diesem neuen Zweig der Glaschemie darf man viele Anwendungen im Bereich der Nahrungsmittelindustrie, Medizin, chemischen Analyse und Pharmazie erwarten.

Zu den interessanten anorganischen Entwicklungen gehören Eisenoxid- und Chromschichten für Photomasken aus Glas. Die Chrommasken sind seit Ende der sechziger Jahre bekannt. Eisenoxidmasken^[24] werden auf ähnliche Weise bei etwa gleichen Kosten hergestellt, und zwar durch hochenergetisches reaktives Zerstäuben. Sie haben niedrigere Defektdichten und sollten die Chrommasken ersetzen können. Das Glas hat dabei eine weit wichtigere Funktion als diejenige eines transparenten Trägermaterials mit geringer Ausdehnung. Geeignetes Glas kann zu größerer Haltbarkeit, verbessertem Kratzwiderstand, besserer UV-Durchlässigkeit, verbesserter Ebenheit, verringerter Verunreinigung durch Abbröckeln der Maskenränder und besserer Maßhaltigkeit der Muster führen. Der gewählte Glas-typ ist wesentlich für die Leistung der Maske. Die Beständigkeit ist nicht so wichtig wie die Kratzhärte. Schichten auf Borosilicatglas sind etwa 2 1/2 mal kratzfester als solche auf einem Natron-Kalk-Glas.

Die Oberflächenchemie des Glases hängt von vielen Parametern ab, z. B. dem Anfangs-pH-Wert der korrodierenden Lösung, der Veränderung des pH-Wertes durch die Auslaugung des Glases, einer Schicht auf dem Glas oder einer als Reaktionsprodukt abgeschiedenen Schicht, dem Ionenaustausch zwischen Glas und korrodierender Lösung sowie einer Entmischung im Glas, die zu ungleichmäßigem Angriff führt.

Glas wird von Wasser nicht aufgelöst, sondern hydrolytisch zersetzt. Die Hydrolyse greift dabei eher bei der Si—O—M-

Bindung (M = Alkali- oder Erdalkalimetall) als bei der Si—O—Si-Bindung an. Die Si—O—M-Gruppe wird dabei in eine Si—OH-Gruppe und ein Hydroxid von M überführt. Es bildet sich eine Oberflächengelschicht, die sowohl die ursprünglichen Si—O—M-Gruppen als auch die neugebildete Si—OH-Gruppe enthält. Das weitere Eindringen der Protonen in das Glas geschieht durch Diffusion. Wenn jedoch die zunehmende Menge an alkalischen Hydrolyseprodukten nicht entfernt wird, kommt es zu einem alkalischen Angriff, der den hydrolytischen Prozeß unterbindet. Unterhalb pH = 7 werden die Alkali- oder Erdalkalimetall-Ionen durch H⁺ ersetzt, aber die Si—O—Si-Bindung bleibt unbeeinflusst. Alkalische Lösungen öffnen die Si—O—Si-Bindungen und ergeben sowohl Si—O—M- als auch Si—OH-Gruppen. Der Angriff des Alkalis wird sodann linear in Abhängigkeit von der Zeit; er ist intensiver als der Angriff von Wasser oder Säure^[25].

Eingegangen am 12. Februar 1976 [A 116]
Übersetzt von Prof. Dr. G. H. Frischat, Clausthal-Zellerfeld

- [1] E. B. Shand: Glass Engineering Handbook. McGraw-Hill, New York 1958.
- [2] J. R. Hutchins u. R. V. Harrington in Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology. 2. Aufl. Wiley, New York 1966, Bd. 10, S. 533ff.
- [3] E. U. Condon, Am. J. Phys. 22, 43, 132, 224, 310 (1954).
- [4] M. B. Volf: Technical Glasses. Sir Isaac Pitman and Sons, London 1961.
- [5] F. V. Tooley: Handbook of Glass Manufacture. Books for Industry, New York 1974.
- [6] S. D. Stookey in Condon-Odshaw: Handbook of Physics. 2. Aufl. McGraw-Hill, New York 1967.
- [7] R. Günther, H. Löffler u. W. A. Weyl in W. Foerst: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 3. Aufl. Urban & Schwarzenberg, München 1957, Bd. 8, S. 133ff.
- [8] H. Scholze: Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften. Vieweg, Braunschweig 1965.
- [9] G. H. Frischat: Ionic Diffusion in Oxide Glasses. Trans Tech Publications, Aedermannsdorf (Schweiz) 1975.
- [10] R. H. Doremus: Glass Science. Wiley, New York 1973.
- [11] Harris u. Tishler: Chemistry in the Economy. American Chemical Society, Washington, D.C., 1973, S. 343ff.
- [12] W. H. Dumbaugh, Jr. u. J. W. Malmendier in A. M. Alper: Refractory Materials. Academic Press, New York 1971, Bd. 5, S. 1ff.
- [13] W. H. Dumbaugh u. P. C. Schultz in Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology. 2. Aufl. Wiley, New York, Bd. 18, S. 73ff.
- [14] P. C. Schultz, Vortrag beim Annual Meeting der Optical Society of America, San Francisco, Okt. 1972.
- [15] J. W. Malmendier, Sixteenth Symp. Art of Glass Blowing. American Scientific Glassblowers Society, Wilmington, Del. 1971, S. 12ff.
- [16] S. D. Stookey, Vortrag beim National Materials Advisory Board Ad Hoc Committee on the Fundamentals of Damage in Laser Glass, Washington, D.C., Nov. 1969.
- [17] G. H. Beall u. D. A. Duke, noch unveröffentlicht.
- [18] K. Chyung, G. H. Beall u. D. G. Grossman, Tenth International Congress on Glass, Proceedings, Part 2, No. 14. Ceramic Society of Japan, 1974, S. 33ff.
- [19] G. H. Beall u. D. A. Duke, J. Mater. Sci. 4, 340 (1969).
- [20] R. J. Araujo, Feinwerktechnik Micronic 77, 52 (1973).
- [21] R. J. Araujo in A. Weissberger: Techniques of Chemistry. Bd. 3. Wiley-Interscience, New York 1971, S. 667ff.; G. Gliemeroth u. K. H. Mader, Angew. Chem. 82, 421 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 434 (1970).
- [22] J. P. Williams u. W. T. Kane, Tenth International Congress on Glass, Proceedings, Part 1, No. 8. Ceramic Society of Japan, 1974, S. 50ff.
- [23] G. Odstrchel, Vortrag an der Cornell University, Ithaca, New York, Febr. 1975.
- [24] R. E. Szupillo, Vortrag bei der Internecon/Europa Conference, Brüssel, Juni 1973.
- [25] A. M. Filbert, Adv. Corros. Sci. Technol., im Druck.