

Erkenntnisse über die Struktur von Alkalisilicatgläsern und -schmelzen aus dem Einbau der OH-Gruppen*)

Von HELMUT FRANZ, Würzburg, und TIBOR KELEN, Budapest

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 2. September 1966)

Aus der Elektronentheorie ergeben sich Gesetzmäßigkeiten für die Alkaliverteilung in binären Alkalisilicatgläsern und für die Reaktion von Wasserdampf mit der Silicatschmelze. Das gelöste Wasser wird als OH-Gruppen eingebaut, deren Bindungszustand ein sehr empfindlicher Indikator für die Struktur der näheren Umgebung ist. An Hand der Infrarotspektren wasserhaltiger Gläser werden strukturelle Einzelheiten, wie Alkalischwarmbildung und Besetzungszustände der einzelnen [SiO₄]-Tetraeder durch Alkaliionen, diskutiert.

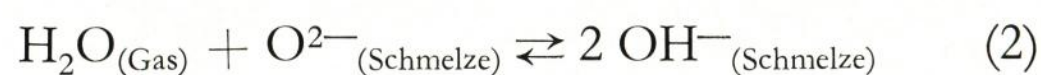
1. Problemstellung

Über die Löslichkeit und den Einbau von Wasser bzw. Wasserdampf in Gläsern und Glasschmelzen ist in den letzten 10 Jahren eine Reihe von Arbeiten erschienen. In den meisten Fällen versuchten dabei die Verfasser, aus ihren Meßergebnissen, die teilweise stark differieren, Folgerungen über den Mechanismus der Reaktion des Wasserdampfes mit dem Glas oder der Schmelze zu ziehen. Aus der Löslichkeitsbeziehung

$$C_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gelöst}}} = k \cdot (p_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}, \quad (1)$$

die von WALSH und Mitarbeitern [1] an Schlacken und von einer Reihe anderer Verfasser [2 bis 11] an verschiedensten Glaszusammensetzungen gefunden wurde, läßt sich ableiten, daß H₂O in Oxidschmelzen nicht molekular gelöst wird, sondern beim Lösungsvorgang in zwei Teile aufgespalten wird. Gestützt wird diese Ansicht durch die Ergebnisse von SCHOLZE [5], der infrarotspektroskopisch nachweisen konnte, daß in Gläsern gelöstes Wasser ausschließlich in Form von OH-Gruppen vorliegt.

In einer früheren Arbeit [9] wurde die Beziehung zwischen Wasserdampflöslichkeit und Basizität der Schmelze aufgezeigt. Dabei wurde bewußt auf eine Diskussion möglicher Reaktionsgleichungen für die Reaktion des H₂O-Moleküls mit den Sauerstoffen in verschiedenen Bindungszuständen (Brückensauerstoffe, Trennstellensauerstoffe, freie Sauerstoffionen) verzichtet. Die Reaktion wurde allgemein als Ionengleichung formuliert:



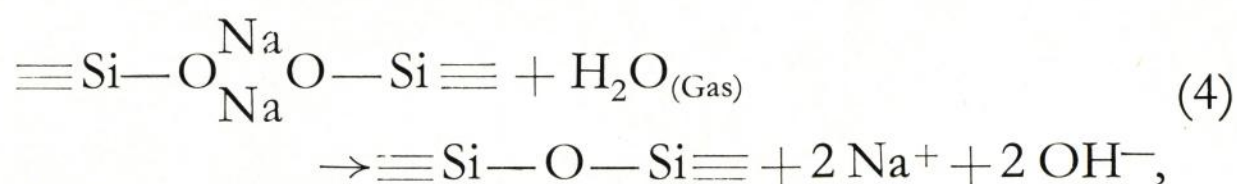
und die Löslichkeit somit als Funktion der mittleren Aktivität der Sauerstoffe in allen Bindungszuständen aufgefaßt.

In der Literatur werden jedoch auch die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten diskutiert. So nehmen MOULSON und ROBERTS [7], ADAMS und DOUGLAS [12] sowie HETHERINGTON und JACK [8] für die Reaktion von Wasserdampf mit Kieselglas folgenden Mechanismus an:

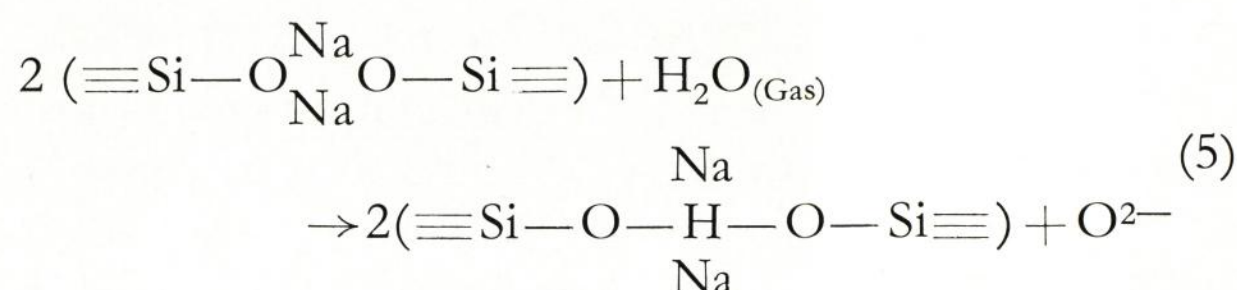
$$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}\equiv. \quad (3)$$

Diese Formulierung findet man bei TOMLINSON [2], RUSSELL [3], KURKJIAN und RUSSELL [4], SCHOLZE [5] sowie bei UYS und KING [13] auch für die Reaktion von Wasserdampf mit Silicatgläsern, zum Teil allerdings beschränkt auf alkaliarme Systeme. Dieser Mechanismus erklärt auch die netzwerkaufspaltende Wirkung von gelöstem Wasser, die sich in der Erniedrigung der Viskosität bemerkbar macht, wie man der Literatur entnehmen kann.

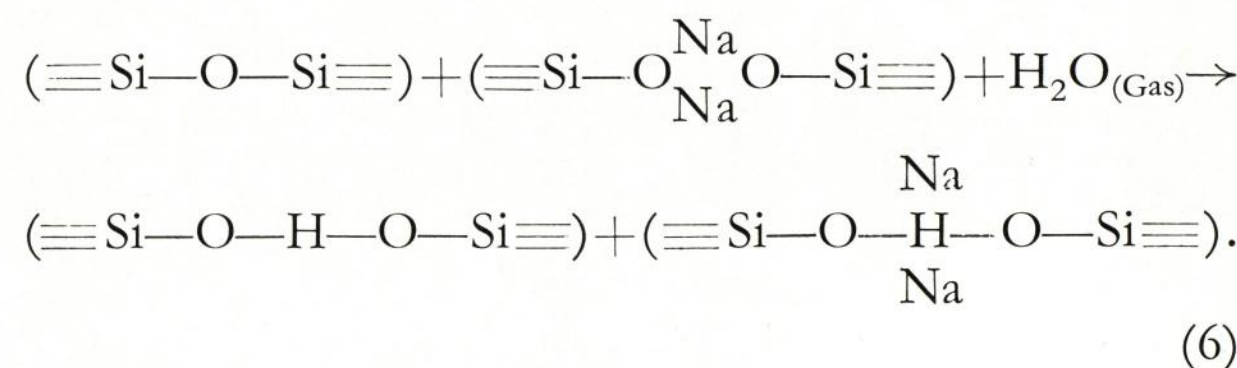
Für Glasschmelzen mit höheren Gehalten an Netzwerkwandlern werden jedoch unterschiedliche Reaktionsmechanismen vorgeschlagen. KURKJIAN und RUSSELL [4] nehmen folgenden Reaktionsverlauf an:



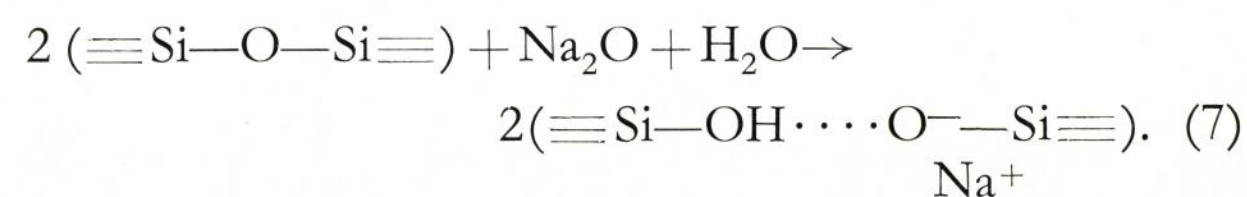
teilweise auch



oder



Nach Gleichung (4), die auch von UYS und KING [13] für Systeme mit hohen Alkaligehalten angewandt wird, würde bei der Reaktion einer Trennstelle mit Wasserdampf eine Si—O—Si—Brücke gebildet, was unwahrscheinlich ist. Die Reaktionen (5) und (6), die daneben noch möglich sein sollen, tragen den OH-Gruppen mit starken Wasserstoffbrücken Rechnung, die von SCHOLZE [5] in solchen Gläsern nachgewiesen wurden. ADAMS und DOUGLAS [12] stellen folgende Reaktionsgleichung auf:



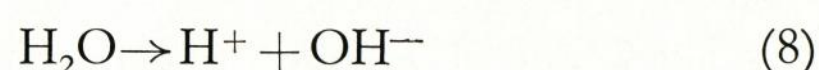
Die Gleichungen (3) bis (7) zeigen rein formal eventuelle Möglichkeiten der Reaktion des Wassermoleküls mit der Silicatschmelze, erlauben jedoch keine Aussagen über den Reaktionsablauf und seine Gesetzmäßigkeiten. Im folgenden soll versucht werden, diese Gesetzmäßigkeiten auf der Grundlage der Elektronentheorie, die von NOLL [14] auf die silicatische Bindung angewandt wurde, zu untersuchen und die Zusammenhänge zwischen der Struktur der Gläser und der Infrarotabsorption der OH-Gruppen in Kieselglas und Silicatgläsern aufzuzeigen.

*) Vorgetragen von H. FRANZ vor dem Fachausschuß I der DGG am 21. April 1966 in Würzburg.

2. Kieselglas

Die Grundbausteine des SiO_2 -Glases sind $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, die über gemeinsame Sauerstoff-Ecken zu einem unregelmäßigen dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Im Schmelzzustand sind diese $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Bindungen durch die thermische Anregung und auf Grund ihrer unregelmäßigen näheren Umgebung mehr oder weniger stark aktiviert. Bei der Reaktion mit Wasserdampf wird der Angriff mit größter Wahrscheinlichkeit an der im Moment schwächsten Bindung erfolgen.

Das Wassermolekül wird beim Eintritt in die Schmelze in zwei Einheiten aufgespalten, wie einleitend gezeigt werden konnte. Man darf annehmen, daß eine Dissoziation nach

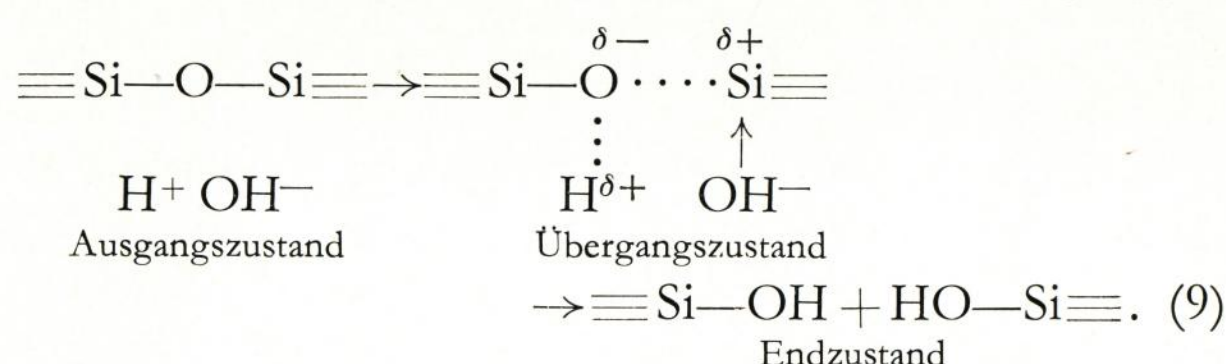


erfolgt. Als Primärschritt der hydrolytischen Spaltung der $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Bindung sind zwei Möglichkeiten theoretisch denkbar:

a) Anlagerung des Protons am reaktionsfähigen Sauerstoffanion und

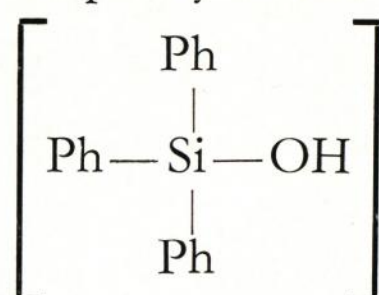
b) Anlagerung des Hydroxylions am Siliciumkation.

Nach WEYL [15] ist der Mechanismus a) begünstigt, wenn polarisierbare Anionen vorhanden sind, b) dagegen, wenn das Kation seine Koordination aufweiten kann, was bei der in üblichen Silicatgläsern sehr stabilen Viererkoordination des Siliciumkations unwahrscheinlich ist. Es ist daher anzunehmen, daß die Hydrolyse-reaktion durch eine Protonenanlagerung am Brückensauerstoff gemäß a) eingeleitet wird, mit nachfolgender Auftrennung der $\text{Si}-\text{O}$ -Bindung und Besetzung der freien Valenz am Si-Kation durch die Hydroxylgruppe:



Die hierbei gebildeten OH-Gruppen sind jedoch nicht streng monomer, wie z. B. im Falle des Triphenylsilanols in sehr verdünnter Lösung, sondern sie können Wasserstoffbrücken zu benachbarten Sauerstoffen ausbilden, und zwar zu Brückensauerstoffen am gleichen und an benachbarten Tetraedern und zu Sauerstoffen von benachbarten OH-Gruppen (Bindungstyp A). Die Festigkeit dieser H-Brücken wird allerdings sehr gering sein, da diese Partnersauerstoffe durch die benachbarten starken Kationen Si^{4+} bzw. H^+ bereits stark polarisiert sind und somit wenig Affinität zur Brückenbindung haben. Die Bindungsstärken der verschiedenen H-Brücken hängen von dem Polarisationszustand des jeweiligen Partnersauerstoffs ab und werden sich daher etwas unterscheiden, wobei infolge der unterschiedlichen O—O-Abstände mit einer weiteren Differenzierung zu rechnen ist.

Das monomere Triphenylsilanol



zeigt im IR-Spektrum eine scharfe OH-Valenzschwingungsbande bei $2,72 \mu\text{m}$. Im Spektrum des SiO_2 -Glases ist mit dem Auftreten einer neuen Bande nicht zu rechnen, da die Stärke der H-Brücken zu gering ist, jedoch dürfte die Lage der OH-Valenzschwingungsbande geringfügig zu größeren Wellenlängen verschoben sein. Außerdem ist infolge der kleinen Energieunterschiede der Einzelschwingungen eine Verbreiterung der OH-Valenzbande zu erwarten. Da alle H-Brücken mehr oder weniger zu einer Schwächung der OH-Bindung führen, kann eine Bandenverbreiterung nur in Richtung zu größeren Wellenlängen erfolgen, wobei die OH-Bande asymmetrisch wird. Diese Überlegungen werden durch Bild 1 bestätigt, in dem die IR-Spektren von Triphenylsilanol und Kieselglas verglichen werden.

3. Binäre Alkalisilicatgläser

3.1. Wasserfreie Systeme

Bei Auftrennung einer $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Bindung in einer SiO_2 -Schmelze durch ein Molekül R_2O dürfte der Primärschritt, in Analogie zum H_2O -Angriff, die Anlagerung eines Kations R^+ an den Brückensauerstoff sein, wobei der Angriff an der Bindung erfolgen wird, die im Moment energetisch begünstigt ist. Die Voraussetzungen ändern sich jedoch, sobald schon Alkali-Trennstellen vorhanden sind. Wie NOLL [14] ausgeführt hat, ist die $\text{Si}-\text{O}$ -Bindung als Resonanzbindung zwischen kovalenten, polaren und Doppelbindungsgrenzformen aufzufassen. Das Metallatom M an der Trennstelle hat infolge seiner geringeren Elektronegativität weniger Anziehungskraft auf die Elektronen des Trennstellen-sauerstoffs als das Siliciumatom, so daß es diesem gegenüber als Elektronen-„Donator“ wirkt. In der Bindung $\text{Si}-\text{O} (\rightarrow \text{M})$ werden dadurch die kovalenten und Doppelbindungsanteile erhöht. Dies führt zu einer Zunahme der polaren Anteile in der benachbarten Bindung $\text{Si}-\text{O} (\rightarrow \text{Si})$, was zur Folge hat, daß dort der Brückensauerstoff seine negative Formalladung δ^- und damit seine Polarisierbarkeit und Reaktionsbereitschaft für einen Kationenangriff erhöht. Diese Effekte sind um so stärker, je mehr sich die Elektronegativitäten von M und Si unterscheiden, d. h. je größer die Donator-Wirkung von M gegen-

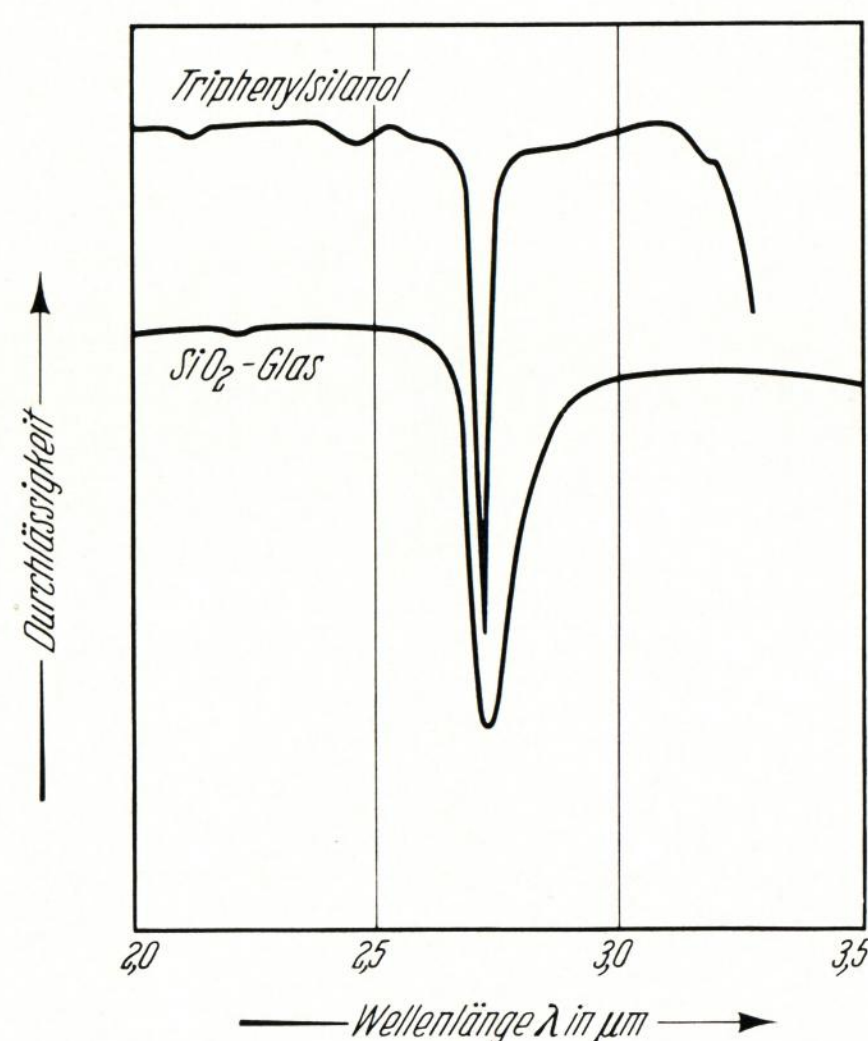
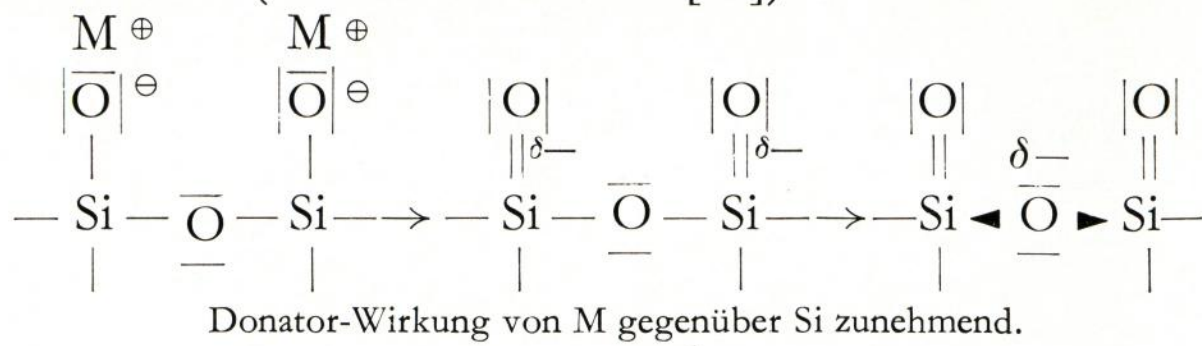


Bild 1. Vergleich der OH-Bande in den IR-Spektren von Triphenylsilanol (0,025 Mol/l in CCl_4) und SiO_2 -Glas ($d = 0,6 \text{ mm}$).

über Si ist (Schema nach NOLL [14]):



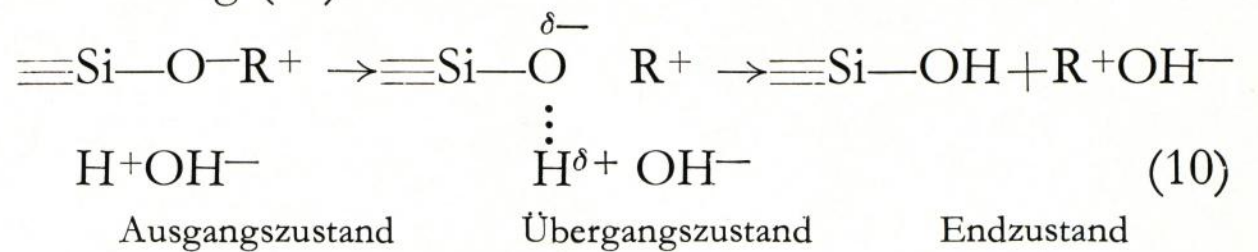
Überträgt man diese Folgerungen auf die Struktur des Glases, so ist zu erkennen, daß durch eine Alkali-trennstelle an einer Ecke eines [SiO₄]-Tetraeders die negative Ladung der übrigen Brückensauerstoffe des gleichen Tetraeders erhöht wird. Der Angriff eines weiteren Alkalis wird daher bevorzugt an einem solchen, infolge der benachbarten Trennstelle leichter polarisierbar gewordenen Brückensauerstoff erfolgen. Dadurch ist zwar die Anreicherung von Alkali an einem Tetraeder begünstigt, gleichzeitig nimmt aber auch mit jedem gebundenen Alkaliion das örtliche Angebot an reaktionsfähigem Alkali-oxid ab. Möglicherweise spielt bei dem gegenläufigen Einfluß auch die gegenseitige Abstoßung der gleichsinnig geladenen Kationen eine Rolle. So muß es zwangsläufig zu einem Gleichgewichtszustand kommen, in dem alle vier Besetzungsstufen eines [SiO₄]-Tetraeders durch Alkaliionen eine gewisse Wahrscheinlichkeit aufweisen. Die quantitativen Verhältnisse werden im Abschnitt 3.6. noch näher besprochen.

3.2. Die Reaktion mit Wasserdampf

Im Abschnitt 2. wurde der Mechanismus des Wasserangriffs im SiO₂-System beschrieben. In einer binären Alkalisilicatschmelze sind insofern andere Voraussetzungen gegeben, als hier der Protonenangriff an zwei verschieden stark polarisierten Sauerstoffen erfolgen kann, die allgemein als Brückensauerstoffe (a) bzw. an ein Si

gebundene Sauerstoffe (b) bezeichnet werden:

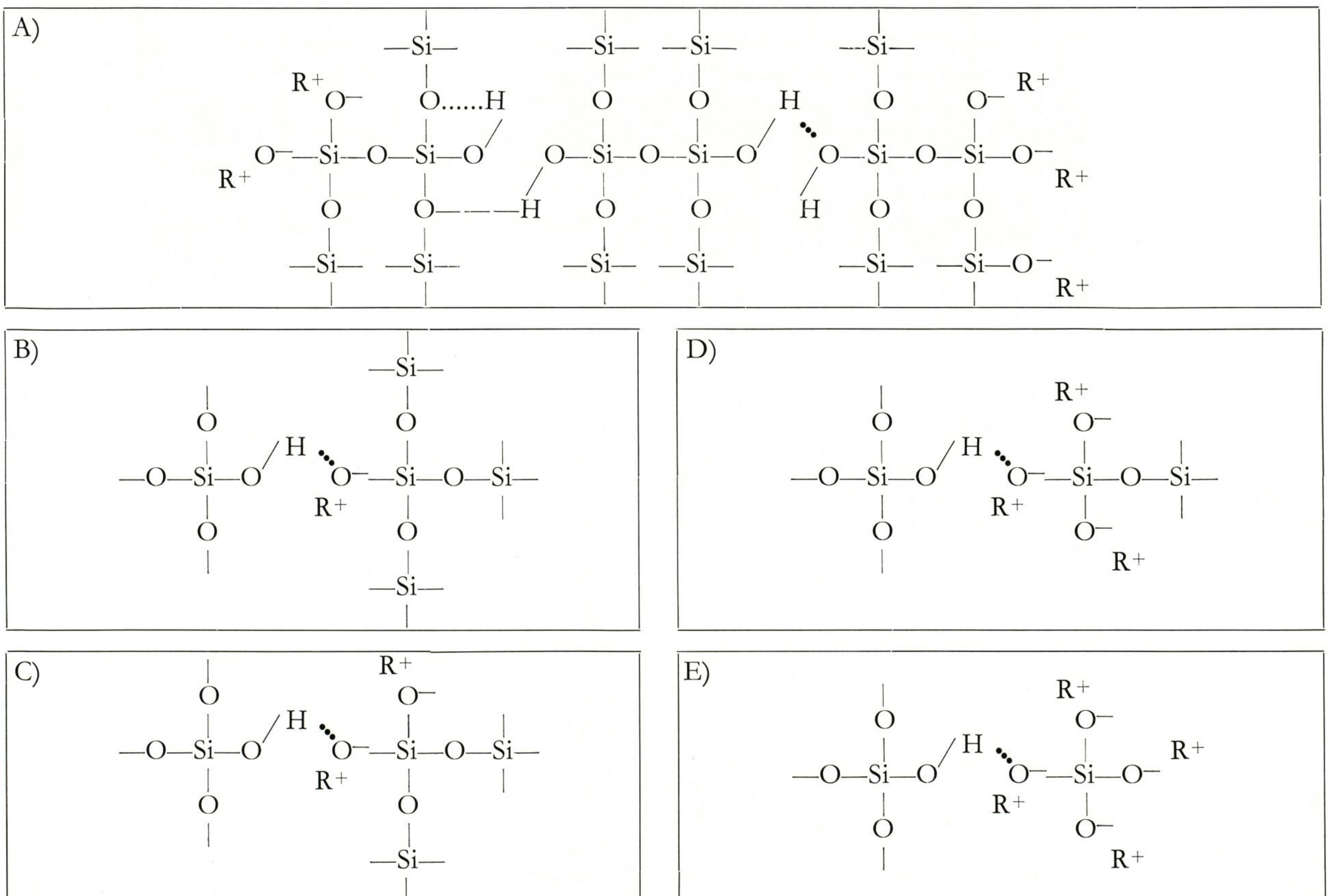
- a) am Sauerstoff in der Si—O—Si-Bindung, nach Gleichung (9),
- b) am Sauerstoff in der Si—O—R⁺-Gruppe, nach Gleichung (10):



Die Reaktion nach Gleichung (10) führt zu einem Ionenaustausch R⁺ ↔ H⁺. Das ausgetauschte Alkaliion, mit dem Hydroxylion als Partner, wird entweder analog dem Proton eine Si—O—Si-Bindung auftrennen oder aber verdampfen. Die Literatur [6, 16 bis 18] zeigt, daß die Alkaliverdampfung aus Silicatschmelzen mit abnehmender Feldstärke und zunehmender Konzentration der Alkaliionen und auch mit dem Wasserdampfpartialdruck sehr stark ansteigt. Dies weist darauf hin, daß sich zwischen den miteinander konkurrierenden Reaktionen (9) und (10) ein Gleichgewicht einstellt, das durch die Glaszusammensetzung bedingt ist. In Übereinstimmung mit der Elektronentheorie verschiebt sich dieses Gleichgewicht bei einer hohen Feldstärke von R⁺ (schwache Donator-Wirkung gegenüber Si) in Richtung (9), bei einer niedrigen Feldstärke von R⁺ (starke Donator-Wirkung gegenüber Si) in Richtung (10).

3.3. Die OH-Gruppen in der Glasstruktur

Sowohl nach Reaktionsgleichung (9) als auch nach (10) entstehen in der Glasstruktur ≡Si—OH-Gruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffen ihrer nächsten Umgebung ausbilden können. Dabei ergeben sich aus der Struktur rein theoretisch folgende fünf Grundtypen:



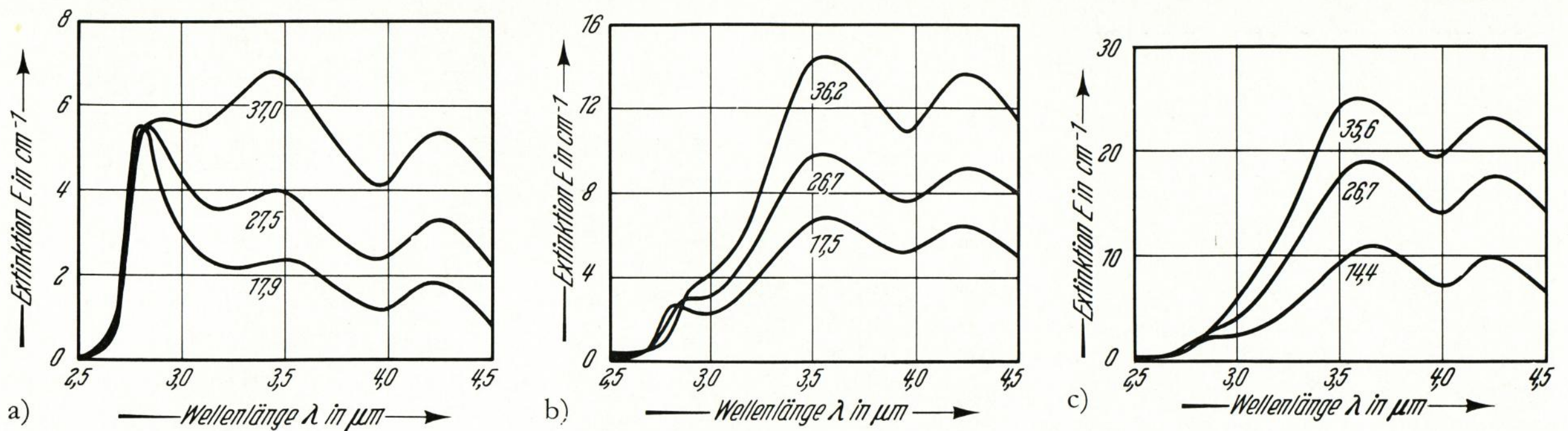


Bild 2. Infrarotabsorption der OH-Gruppen in Alkalisilicatgläsern. Differenzspektren zwischen Proben mit unterschiedlichen Wassergehalten (Zahlen an den Kurven = Mol-% R_2O).
a) Li_2O , b) Na_2O , c) K_2O .

Diesen verschiedenen Bindungstypen müssen die in den Infrarotspektren der Alkalisilicatgläser bei 2,8, 3,6 und 4,25 μm auftretenden OH-Valenzschwingungsbanden zugeordnet werden, die in Bild 2 zu erkennen sind. Die hier gezeigten Kurven stellen die Differenz zwischen den IR-Spektren von zwei Proben desselben Glases dar, die sich nur im Wassergehalt unterscheiden. Auf diese Weise konnten die Grundabsorptionen der wasserfreien Gläser eliminiert werden, die die Spektren besonders im Bereich der 2. und 3. Bande beeinflussen und in vielen Fällen das Erkennen der 3. Bande erschweren.

SCHOLZE [5, 19] konnte zeigen, daß die 1. Bande bei 2,8 μm durch freie OH-Gruppen hervorgerufen wird, die 2. Bande bei 3,6 μm durch OH-Gruppen mit H-Brückenbindungen zu benachbarten einfach gebundenen Sauerstoffen und die 3. Bande durch H-Brückenbindungen, mit denen isolierte $[SiO_4]$ -Tetraeder an das restliche Netzwerk gebunden sind.

Es ist leicht zu erkennen, daß die 1. Bande bei 2,8 μm auf den Bindungstyp A zurückgeht. Die OH-Gruppen können hier — in Analogie zum Kieselglas — nur sehr schwache H-Brücken zu Sauerstoffen ausbilden, die an zwei Si bzw. an Si und H gebunden sind. Die Polarisierbarkeit dieser Partnersauerstoffe kann durch Alkalitrennstellen, die sich in der Umgebung befinden, vielfältig beeinflusst werden, so daß ein breites Spektrum der H-Brückenbindungsenergie entsteht. Dadurch verbreitert sich die erste OH-Bande mit steigendem Alkaligehalt und verschiebt sich gleichzeitig zu längeren Wellen, wie Bild 3 zeigt.

Der H-Brückenbindung zu einfach gebundenen Sauerstoffen entsprechen die Typen B, C, D, die sich

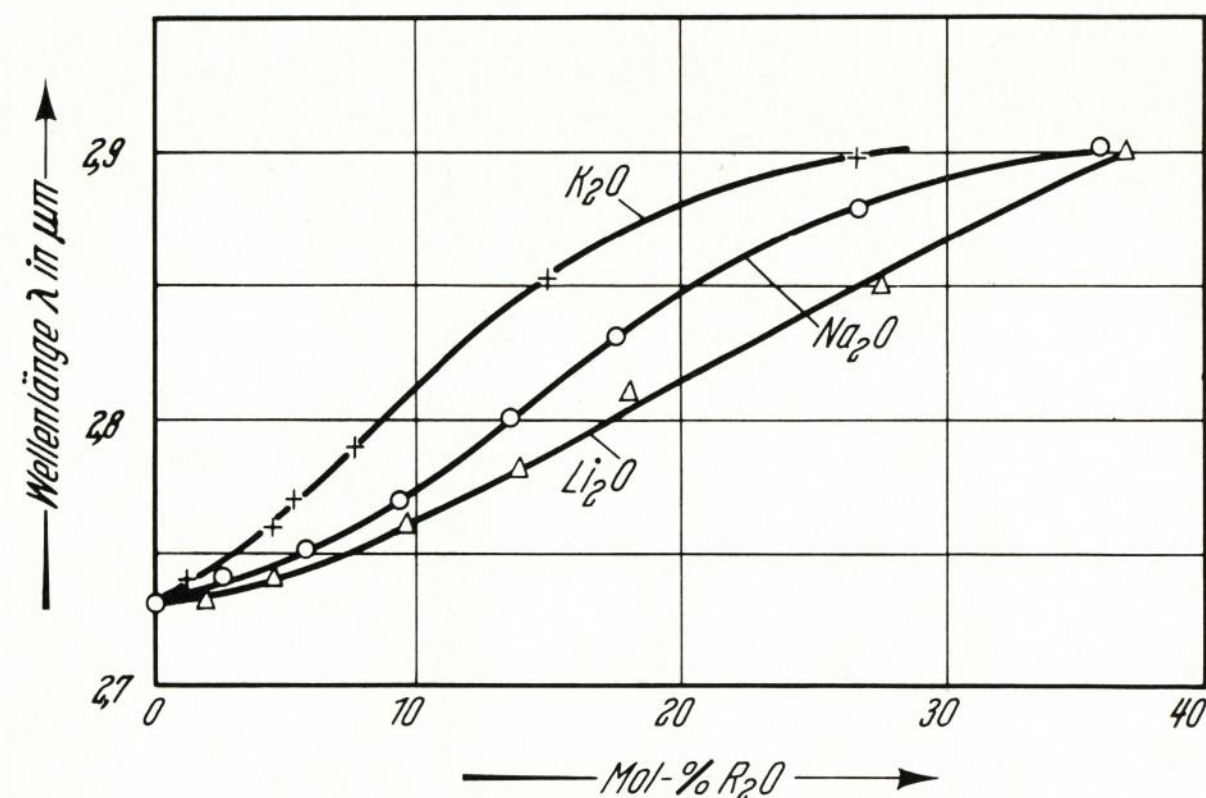


Bild 3. Lage der 1. OH-Bande im IR-Spektrum der Alkalisilicatgläser.

voneinander nur durch die Zahl der weiteren R^+ -Kationen am gleichen Tetraeder unterscheiden. Dieses ist jedoch noch über mindestens eine Si—O—Si-Brücke mit dem restlichen Netzwerk verbunden.

Die 2. OH-Bande bei 3,6 μm ist demnach auf die Bindungstypen B, C, D zurückzuführen, die sich energetisch untereinander nur wenig, aber vom Typ A stark unterscheiden. Die kleinen Unterschiede in den H-Brückenbindungsenergien der Typen B, C, D sowie die vielfältige Beeinflussung der —OH...O-Brücken durch die ungeordnete Umgebung sind die Ursachen für die große Breite der 2. Bande.

Die Lage dieser Bande ist abhängig vom Polarisationszustand des Partnersauerstoffs der H-Brücke. Befindet sich nur ein R^+ -Kation in unmittelbarer Nähe dieses Sauerstoffs, so ist dieser am schwächsten polarisiert und somit die H-Brückenbindung am stärksten, woraus eine größere Wellenlänge der OH-Schwingung resultiert. Je mehr R^+ -Ionen mit steigendem Alkaligehalt der Schmelze in die Umgebung gelangen und je höher die Feldstärke von R^+ ist, desto stärker wird der Partnersauerstoff polarisiert. Die H-Brücke wird infolgedessen schwächer, und die OH-Bande verschiebt sich zu kürzeren Wellen (Bild 4). So ist es zu verstehen, daß die 1. OH-Bande mit steigendem Alkaligehalt zu größeren, die 2. Bande dagegen zu kleineren Wellenlängen verschoben wird.

Der Bindungstyp E zeigt schematisch die von SCHOLZE [5] besprochene sehr starke Wasserstoffbrücken-

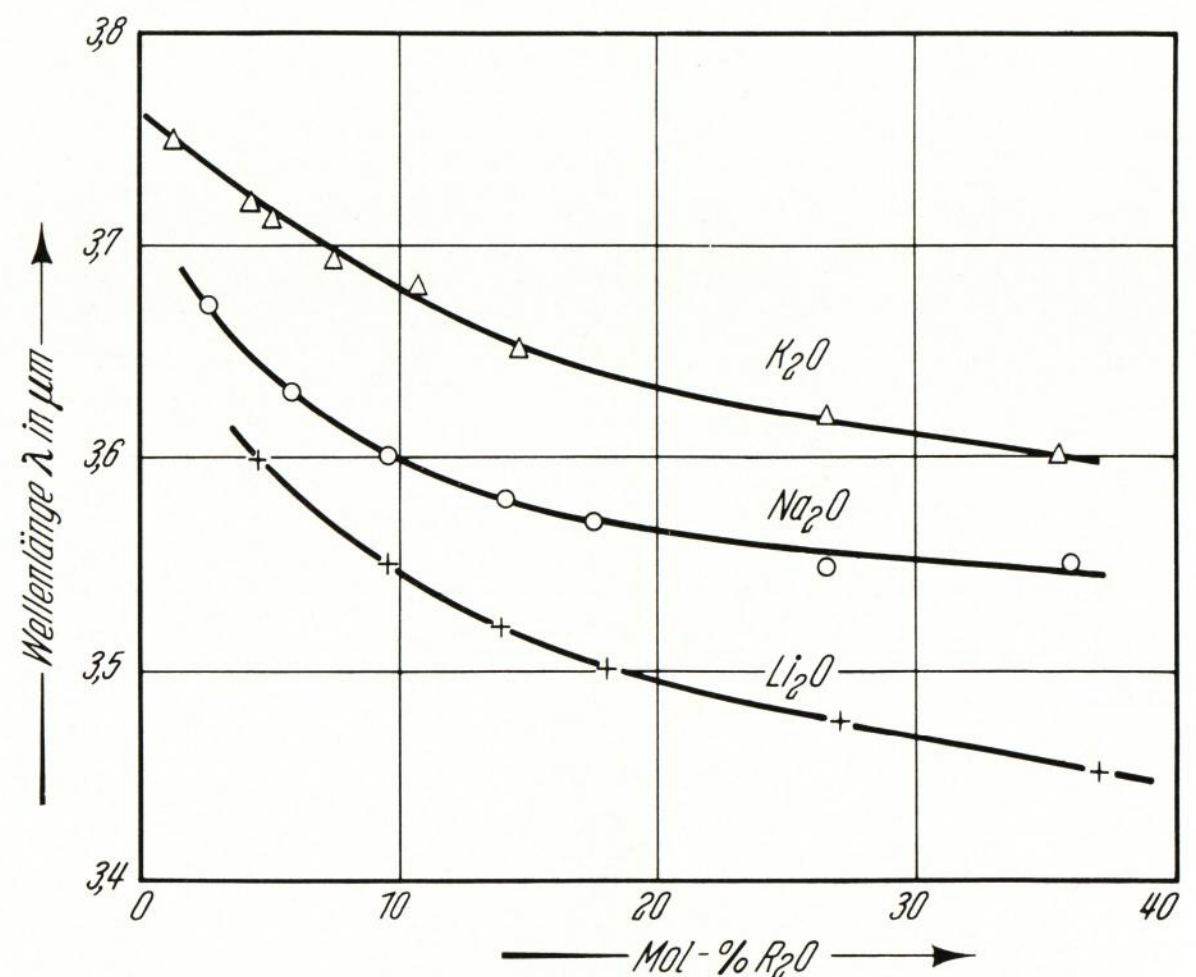


Bild 4. Lage der 2. OH-Bande im IR-Spektrum der Alkalisilicatgläser.

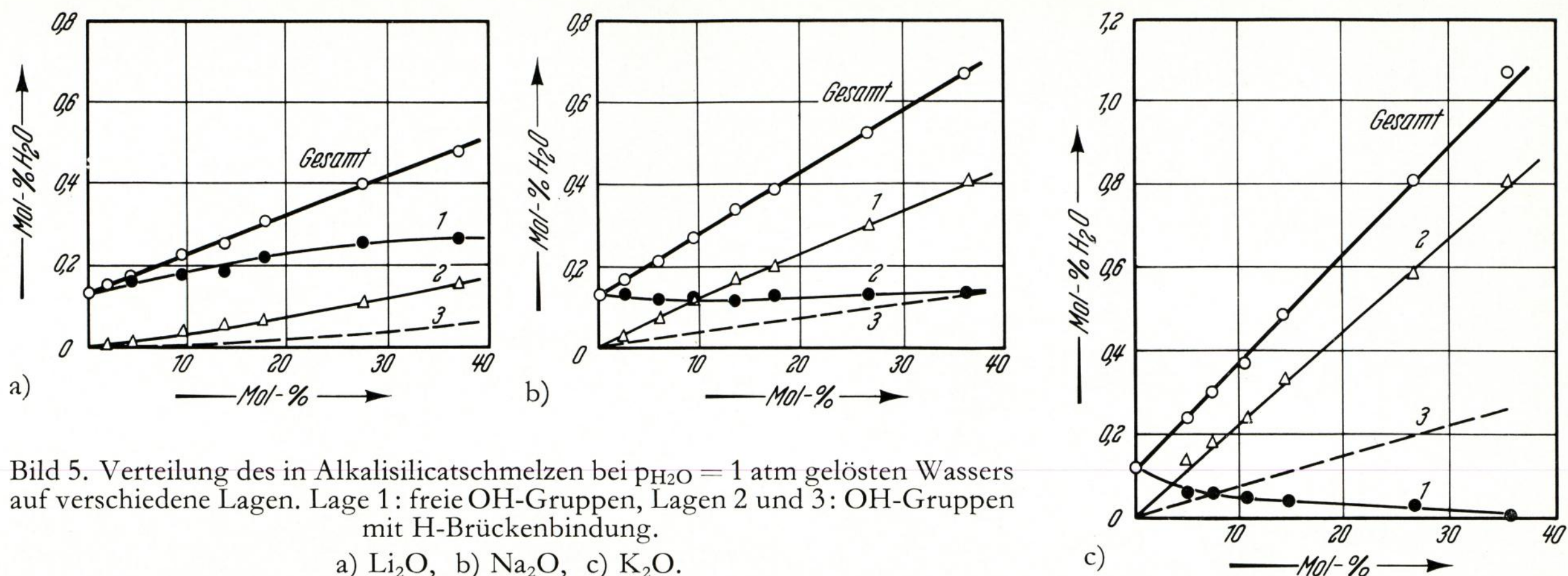


Bild 5. Verteilung des in Alkalisilicatschmelzen bei $p_{H_2O} = 1$ atm gelösten Wassers auf verschiedene Lagen. Lage 1: freie OH-Gruppen, Lagen 2 und 3: OH-Gruppen mit H-Brückenbindung.
a) Li_2O , b) Na_2O , c) K_2O .

bindung, mit der ein isoliertes $[SiO_4]$ -Tetraeder an das restliche Netzwerk gebunden ist. Die entsprechende OH-Valenzschwingungsbande tritt unabhängig von der Glaszusammensetzung immer bei $4,25 \mu m$ auf.

3.4. Verhältnis der Anteile der OH-Gruppen in den verschiedenen Bindungszuständen

Im Abschnitt 3.1. konnte gezeigt werden, daß der Angriff von weiterem Alkalioxid auf das SiO_2 -Netzwerk bevorzugt dort erfolgt, wo die Sauerstoffe in Si—O—Si-Bindungen durch benachbarte Alkalitrennstellen aktiviert sind. Dies führt zwangsläufig zu einer örtlichen Anhäufung von Alkaliionen, d. h. zur Alkalischwarmbildung, auf die erstmals DIETZEL [20] hingewiesen hat und die später durch den elektronenmikroskopischen Nachweis der Phasentrennung im Mikrobereich durch OBERLIES [21] ihre Bestätigung gefunden hat. Inzwischen konnten VOGEL und Mitarbeiter [22] diese Phasentrennung auch Tyndall-Effekt-Freiem Glas, u. a. im System Li_2O-SiO_2 , elektronenoptisch nachweisen. In diesen Gläsern existieren demnach alkalireiche und SiO_2 -reiche Bezirke nebeneinander.

Es ist jetzt zu erwarten, daß der Angriff des Wasserdampfes nach Reaktionsgleichung (9), bei dem eine Si—O—Si-Brücke aufgetrennt wird, mit größerer Wahrscheinlichkeit in dem SiO_2 -reichen Bezirk erfolgt, da hier überwiegend Brückensauerstoffe vorliegen, während das Angebot an einfach gebundenen Sauerstoffen und an austauschfähigen Alkaliionen geringer ist. Entsprechend ist in diesem Bereich auch der Bindungstyp A bevorzugt, der sich in der ersten OH-Bande bei $2,8 \mu m$ ausdrückt.

Der Angriff nach Reaktionsgleichung (10) wird bevorzugt in den Alkalischwarmbereichen erfolgen, wo eine hohe Konzentration von einfach gebundenen Sauerstoffen vorliegt. Entsprechend ist hier das Alkaliangebot für den Ionenaustausch $R^+ \leftrightarrow H^+$ am größten und die Zahl der Si—O—Si-Brücken am geringsten. In diesen Bereichen liegen infolge der großen Anzahl der einfach gebundenen Sauerstoffe bevorzugt die Bindungstypen B, C, D und E vor, die zu der 2. und 3. OH-Bande bei $3,6$ und $4,25 \mu m$ führen.

Die Intensitätsverhältnisse der OH-Banden 1 und $2 + 3$ sowie das Verhältnis der Anteile der OH-Gruppen in den verschiedenen Bindungstypen können daher Auskunft geben, welche Reaktion, (9) oder (10), beim Angriff des Wasserdampfes auf die Schmelze begünstigt wird. In Bild 5 sind die Anteile des gelösten „Gesamtwassers“ in verschiedener Bindung aufgezeichnet, wie sie sich aus

den IR-Spektren unter Verwendung der von SCHOLZE [5] und der in [9] berechneten Extinktionskoeffizienten ermitteln lassen.

3.5. Folgerungen hinsichtlich der Struktur von Alkalisilicatschmelzen

Die in Bild 5 dargestellten Beziehungen zeigen deutlich, wie sich die Verteilung der Alkaliionen im Glasnetzwerk in der Verteilung der OH-Gruppen auf verschiedene Bindungszustände und in dem daraus resultierenden Infrarotspektrum widerspiegelt. Entscheidend für diese Verteilung und damit für die Struktur der Alkalisilicatschmelzen und -gläser ist die Feldstärke oder, vom Standpunkt der Elektronentheorie, die Donator-Eigenschaft der Alkaliionen (siehe Abschnitt 3.1.).

Im System Li_2O-SiO_2 nehmen mit steigendem Li_2O -Gehalt sowohl die OH-Anteile in Lage 1 als auch in $2 + 3$ zu und zeigen damit an, daß SiO_2 -reiche und alkalireiche Bezirke nebeneinander existieren. Die Trennstellensauerstoffe in den Alkalischwarmbereichen sind aber durch die relativ starken Li^+ -Kationen so weit polarisiert, daß bei der Reaktion des Glases mit Wasserdampf neben dem Ionenaustausch $Li^+ \leftrightarrow H^+$ (Gleichung (10)) auch noch die Auftrennung von Si—O—Si-Brücken stattfindet (Gleichung (9)). Der Kurvenverlauf in Bild 6 läßt erkennen, daß erst bei höherem Angebot an Li^+ der Ionenaustauschmechanismus begünstigt wird.

Im System Na_2O-SiO_2 ist die Zunahme der H_2O -Löslichkeit mit dem Alkaligehalt fast ausschließlich auf den erhöhten Einbau von OH-Gruppen nach Reaktionsgleichung (10) zurückzuführen, wie der Kurvenverlauf in Bild 6 zeigt. Der vom Na_2O -Gehalt nahezu unabhängige Anteil der OH-Gruppe in Lage 1, die keinen einfach gebundenen Sauerstoff in ihrer Umgebung haben und sich demnach in einem kieselglasähnlichen Bereich befinden müssen, spricht jedoch eindeutig für eine Schwarmstruktur dieser Gläser.

Im System K_2O-SiO_2 nimmt mit steigendem Alkaligehalt die Zahl der OH-Gruppen in Lage $2 + 3$ sehr stark zu, während die Anzahl der OH-Gruppen in Lage 1 schon bei niedrigen K_2O -Gehalten rasch abnimmt. Dies läßt erkennen, daß nur bei niedrigen K_2O -Gehalten eine Schwarmbildung vorliegt, während bei Erhöhung des K_2O -Anteils die K^+ -Ionen mehr und mehr in eine gleichmäßige Verteilung übergehen. Die Donator-Wirkung eines Kaliumions an einer Trennstelle ist demnach so groß, daß nicht nur die Brückensauerstoffe an den übrigen Ecken des gleichen Tetraeders ihre

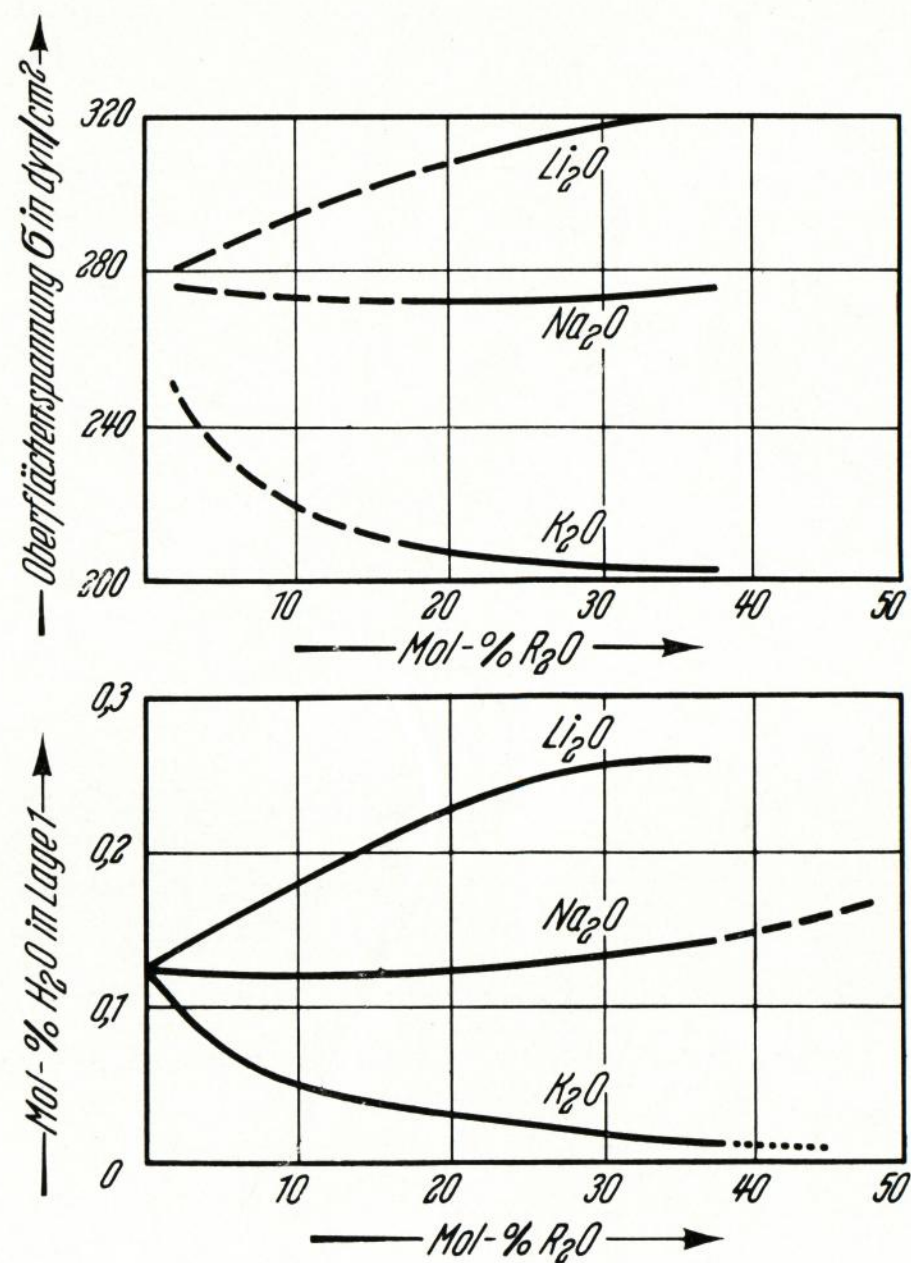


Bild 6. Oberflächenspannung binärer Alkalisilicatschmelzen bei 1300 °C nach SHARTSIS und SPINNER [24] und Menge des in Lage 1 gelösten Wassers.

negative Formalladung δ^- erhöhen, sondern auch weitere Sauerstoffe der angrenzenden Umgebung reaktionsbereiter für einen Kationenangriff werden. Dadurch werden bei weiterer Zugabe von K_2O die SiO_2 -reichen Bezirke kleiner und verschwinden schließlich bei höheren K_2O -Gehalten.

Diese Folgerungen werden unterstützt durch die Berechnung von URNES [23], der auf Grund kryoskopischer und röntgenografischer Daten zu dem Schluß kam, daß bei Alkalisilicatschmelzen, die saurer sind als das Metasilicat, nur in den Systemen Cs_2O-SiO_2 und Rb_2O-SiO_2 eine gleichmäßige Alkaliverteilung vorliegt. Im System K_2O-SiO_2 sind schon leichte Abweichungen festzustellen, die sich in den Systemen Na_2O-SiO_2 und Li_2O-SiO_2 sehr verstärken und hier eindeutig für eine Alkalianreicherung in Schwarmbereichen sprechen. Eine geringe Entmischungsneigung im System Na_2O-SiO_2 , die im System Li_2O-SiO_2 noch deutlicher wird, hatte schon vorher DIETZEL [20] aus dem schwach S-förmigen Verlauf der Schmelzkurven dieser Systeme gefolgert.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die Änderung der Oberflächenspannung mit dem Alkali-gehalt in den drei Alkalisilicatsystemen eine deutliche

Parallele zu dem Wasseranteil in Lage 1, d. h. zu dem Anteil der in SiO_2 -reichen Bezirken eingebauten OH-Gruppen aufweist, wie Bild 6 zeigt. Es ist daher anzunehmen, daß die Oberflächenspannung dieser Schmelzen durch den Polarisationszustand der Sauerstoffe in den Randzonen dieser kieselsäureähnlichen Bereiche stark beeinflusst wird.

3.6. Verteilung der Alkaliionen

Nähere Aufschlüsse über die verschiedenen Besetzungszustände der einzelnen $[SiO_4]$ -Tetraeder durch Alkaliionen und die Alkaliverteilung in den Schwarmbereichen, sozusagen über deren Feinstruktur, geben die Intensitätsverhältnisse der 2. und 3. OH-Bande bei 3,6 und 4,25 μm . SCHOLZE [5] konnte aus einer großen Anzahl von Meßwerten berechnen, daß bei allen Silicatgläsern das Verhältnis der durch die OH-Banden 2 und 3 angezeigten OH-Konzentrationen im Durchschnitt 3:1 beträgt, unabhängig von der Glaszusammensetzung. Dieses Ergebnis wird durch eigene Messungen insofern bestätigt, als sie zeigten, daß in den IR-Spektren von allen untersuchten binären und ternären Silicatgläsern das Verhältnis der Intensitäten der Banden 2 und 3 nahezu gleich ist, unabhängig von Art und Konzentration der Alkali- und Erdalkaliionen und ebenso unabhängig von der Gesamtkonzentration der OH-Gruppen im Glas. Berücksichtigt man nun, daß, wie auf S. 144 schematisch dargestellt, die Bande 2 durch OH-Gruppen mit Wasserstoffbrücken zu einfach, doppelt und dreifach mit Alkaliionen besetzen $[SiO_4]$ -Tetraedern (Bindungstypen B, C, D), die Bande 3 durch H-Brücken zu vierfach besetzten Tetraedern (Bindungstyp E) hervorgerufen wird, so liegt der Schluß nahe, daß in Alkalisilicatschmelzen ein Gleichgewicht besteht, in dem $[SiO_4]$ -Tetraeder, die entsprechend den Typen B, C, D und E auf S. 143 mit ein, zwei, drei und vier Alkaliionen besetzt sind, mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit vorkommen, denn dann ist das experimentell gefundene 3:1-Verhältnis der OH-Konzentrationen in den Lagen 2 und 3 erfüllt.

Es erhebt sich nun die Frage, in welchem Bereich der Zusammensetzung dieses Gleichgewicht besteht. Bild 7 zeigt, daß die 2. und 3. OH-Bande auch in den IR-Spektren von Gläsern mit sehr niedrigen Alkaligehalten auftreten. Das Erscheinen der 3. Bande zeigt an, daß in diesen Gläsern isolierte $[SiO_4]$ -Tetraeder vorhanden sind, die mit vier Alkaliionen besetzt sind (Typ E). Darüber hinaus läßt das auch hier vom Alkaligehalt unabhängige konstante Verhältnis der Intensitäten der Banden 2 und 3 erkennen, daß $[SiO_4]$ -Tetraeder, die

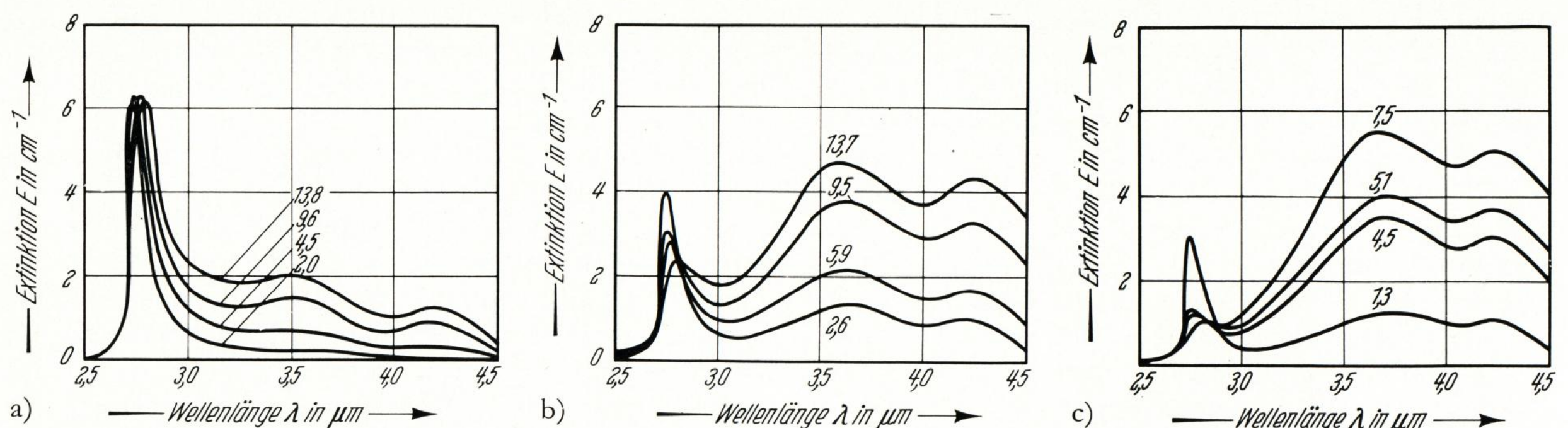
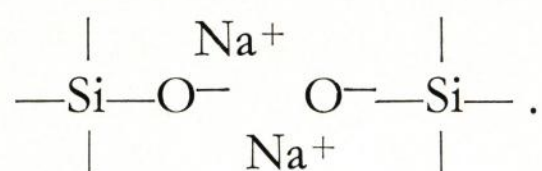


Bild 7. Infrarotabsorption der OH-Gruppen in Alkalisilicatgläsern mit niedrigen R_2O -Gehalten. Differenzspektren zwischen Proben mit unterschiedlichen Wassergehalten. (Zahlen an den Kurven = Mol-% R_2O .)

a) Li_2O , b) Na_2O , c) K_2O .

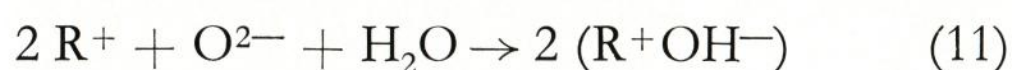
mit ein, zwei, drei und vier Alkaliionen besetzt sind (Typen B, C, D, E), nicht erst bei hohen Alkaligehalten, sondern schon gleich bei Beginn der Zugabe von Alkali-oxid zu einer SiO₂-Schmelze mit etwa der gleichen Wahrscheinlichkeit gebildet werden.

Dieses Strukturbild gibt auch eine Erklärung dafür, daß der mittlere Na-Na-Abstand in Natriumsilicatgläsern unabhängig von der Alkalikonzentration etwa 2 Å ist, wie MÜLLER-WARMUTH und Mitarbeiter [25] aus Messungen der kernmagnetischen Resonanz berechneten. MÜLLER-WAHRMUTH vertritt die Ansicht, daß es sich hierbei um den Abstand eines Na-Pärchens an einer Trennstelle handelt, d. h. von Na⁺-Ionen, die an verschiedenen (benachbarten) [SiO₄]-Tetraedern sitzen:



Er muß allerdings weiter annehmen, daß die beiden Trennstellensauerstoffe und die zugehörigen Na⁺-Ionen nicht weit auseinander wandern können. Die starke Erniedrigung der Viskosität einer SiO₂-Schmelze durch geringe Alkalizugaben, auf die schon DIETZEL [20] hingewiesen hat, deutet aber darauf hin, daß durch die Alkalitrennstellen eine größere Beweglichkeit und ein leichteres Fließen von Struktureinheiten bewirkt wird. Bei diesem Fließvorgang wandern jedoch nicht nur die einfach gebundenen Sauerstoffe an einer Trennstelle auseinander, sondern auch gleichzeitig die beiden zugehörigen Na⁺-Ionen. Dagegen wird sich beim Fließvorgang der mittlere Abstand von Na⁺-Ionen nicht ändern, die sich nach der obigen Strukturvorstellung am gleichen Tetraeder und somit in einer Fließeinheit befinden.

Bei sehr hohen Alkaligehalten ist damit zu rechnen, daß in den Schmelzen auch freies, nicht in der Struktur gebundenes Alkali-oxid in Form von R⁺- und O²⁻-Ionen vorhanden ist. Bei einer völlig homogenen Alkaliverteilung sollten diese freien R⁺- und O²⁻-Ionen erst oberhalb der orthosilicatischen Zusammensetzung vorkommen, beim Vorliegen von örtlichen Anreicherungen in den Schwarmbereichen dagegen schon bei niedrigeren Alkaligehalten. Die freien R⁺- und O²⁻-Ionen können dann nach



mit dem Wasserdampf reagieren. Diese Reaktion sollte sich in einer starken Erhöhung der Wasserdampf-löslichkeit bemerkbar machen, wobei zu vermuten ist, daß auch im IR-Spektrum eine neue Bande erscheint, die auf die OH-Valenzschwingung des Alkali-hydroxids zurückgeht.

Die eigenen experimentellen Unterlagen geben darüber keine Auskunft, da sie nur bis zu Alkaligehalten von etwa 40 Mol-% R₂O reichen. UYS und KING [13] dagegen untersuchten die Löslichkeit im System Li₂O-SiO₂ bis zur orthosilicatischen Zusammensetzung, ihr Ergebnis zeigt Bild 8. Bis etwa 45 Mol-% Li₂O steigt die Löslichkeit nahezu linear an, auch quantitativ in sehr guter Übereinstimmung mit eigenen Messungen [9], um dann immer steiler in die Höhe zu gehen.

Einen fast gleichen Verlauf zeigt auch die Verdampfung von Alkali-oxid aus Alkalisilicat-schmelzen, wie die Ergebnisse von TURNER und PRESTON [16] sowie die neueren Daten von DIETZEL und MERKER [17] erkennen

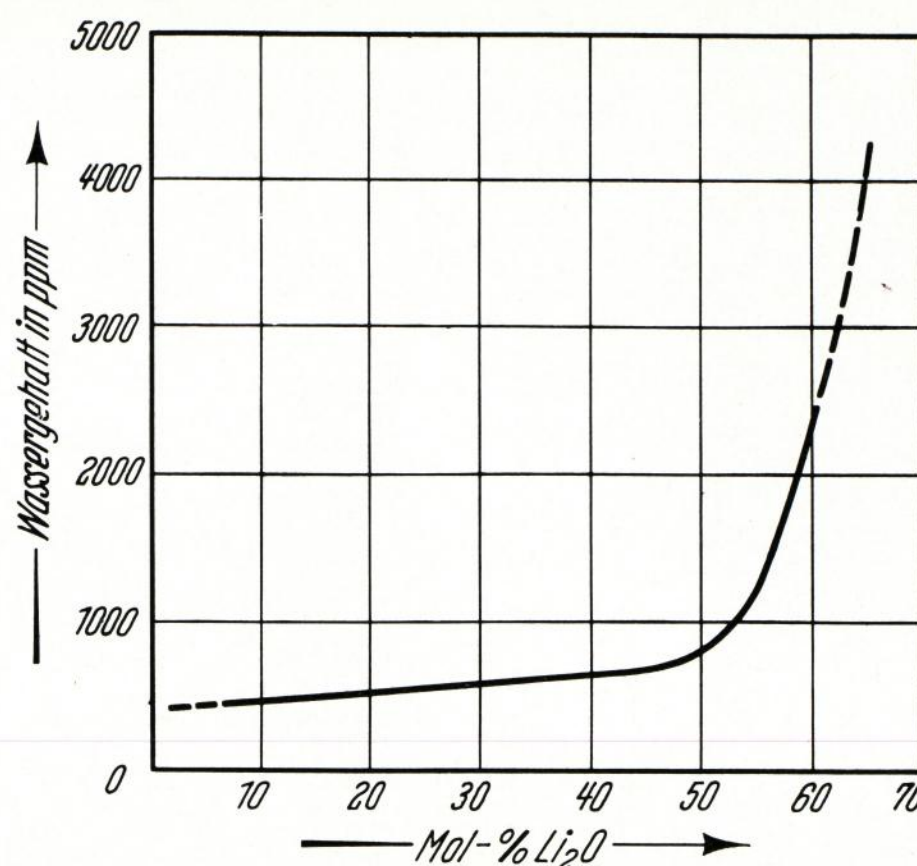


Bild 8. Löslichkeit von Wasser in Li₂O-SiO₂-Schmelzen bei p_{H₂O} = 146 mm Hg (nach UYS und KING [13]).

lassen (Bild 9). Dies ist verständlich, denn das freie Alkali-oxid kann sehr viel leichter verdampfen als das in der Struktur gebundene.

Aus diesen experimentellen Ergebnissen ist zu schließen, daß das strukturelle Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Besetzungsstufen eines [SiO₄]-Tetraeders durch Alkali bis zu einem Gehalt von etwa 40 Mol-% Alkali-oxid besteht, während bei höheren Gehalten vor allem in den Alkalischwarmbereichen auch freie R⁺- und O²⁻-Ionen im Verhältnis R₂O auftreten.

4. Zusammenfassung

Aus der Elektronentheorie ergeben sich Gesetzmäßigkeiten für die Reaktion von Alkali-oxid und Wasserdampf mit einer silicatischen Schmelze. Bei der Reaktion mit einem Molekül R₂O wird eine Si—O—Si-Brücke aufgespalten, d. h. eine Trennstelle geschaffen. Das Alkaliatom an der Trennstelle wirkt gegenüber dem Siliciumatom als Elektronen-Donator. Dies hat zur Folge, daß in der benachbarten Si—O—Si-Bindung der Brückensauerstoff seine negative Formalladung δ⁻ erhöht und somit einen weiteren Alkaliangriff begünstigt. Dies

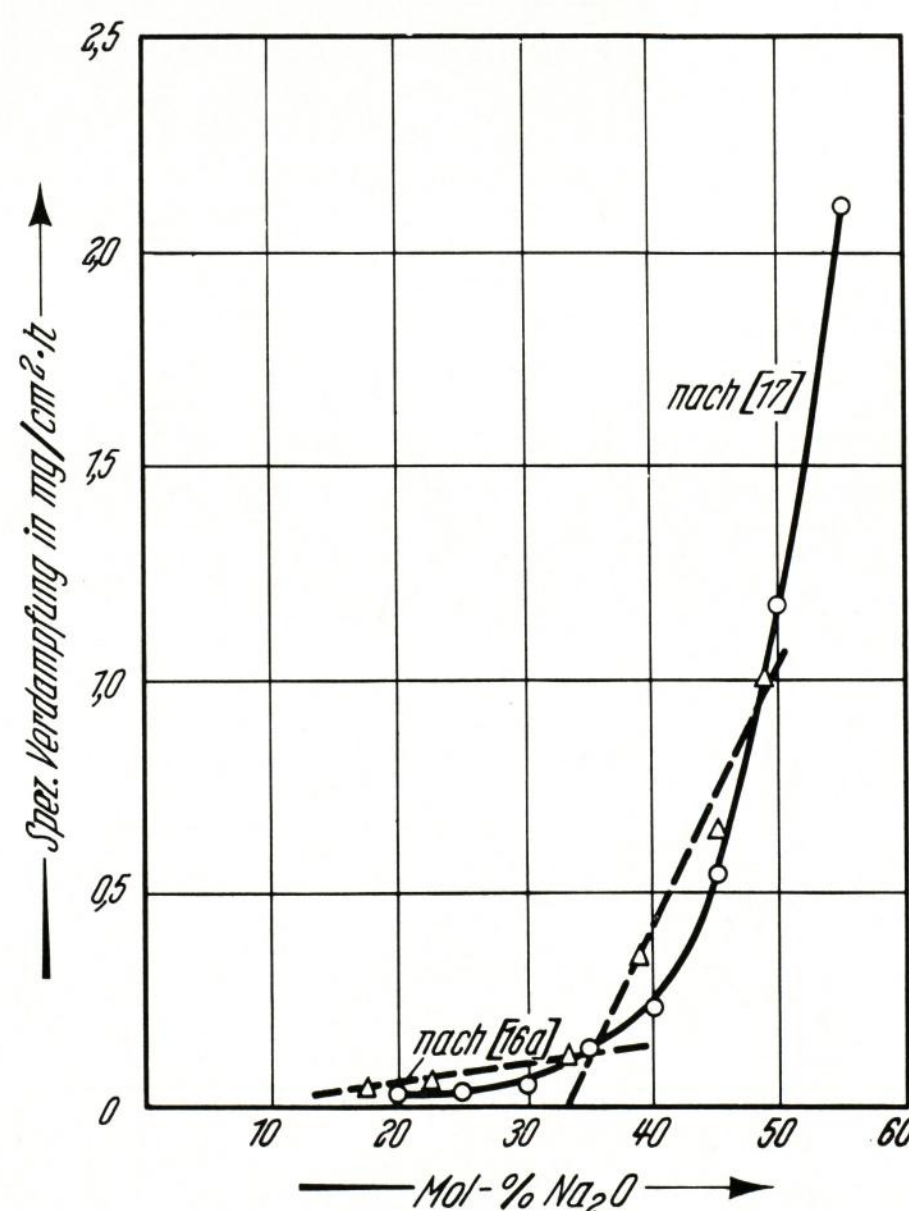


Bild 9. Verdampfung von Natriumsilicatgläsern in Abhängigkeit vom Na₂O-Gehalt bei 1300 °C.

führt zwangsläufig zu einer Anreicherung von Alkaliionen am gleichen Tetraeder und im weiteren Verlauf zur Bildung von Alkalischwambereichen in einer SiO_2 -reichen Umgebung.

Bei der Reaktion von Wasserdampf mit Kieselglas wird die Aufspaltung einer Si—O—Si-Brücke durch einen Protonenangriff auf den Brückensauerstoff eingeleitet. In alkalihaltigen Schmelzen erfolgt daneben auch ein Ionenaustausch $\text{H}^+ \longleftrightarrow \text{Na}^+$.

Das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Reaktionen wird vom Polarisationszustand der Brücken- und Trennstellensauerstoffe bestimmt. Für den Bindungszustand der in die Struktur eingebauten OH-Gruppen ergeben sich theoretisch die auf S. 143 schematisch dargestellten fünf Grundtypen.

Bindungstyp A führt im IR-Spektrum zu einer OH-Bande bei $2,8 \mu\text{m}$, die Typen B, C, D zur OH-Bande bei $3,6 \mu\text{m}$ und Typ E zu einer Bande bei $4,25 \mu\text{m}$. Der Bindungszustand der OH-Gruppen ist daher ein empfindlicher Indikator für die Struktur der näheren Umgebung. Aus Lage und Intensitätsverhältnissen der drei OH-Banden in Abhängigkeit von Alkaliart und -konzentration lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

a) In Lithium- und Natriumsilicatgläsern liegen alkali-

reiche und SiO_2 -reiche Bezirke nebeneinander vor (Schwambildung), während in Kaliumsilicatgläsern mit steigendem K_2O -Gehalt eine Annäherung an eine gleichmäßige Verteilung erfolgt.

b) Der Anreicherung von Alkaliionen an einem $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder läuft eine örtliche Verarmung an reaktionsfähigem Alkalioxid entgegen, so daß sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, in dem alle vier Besetzungszustände des Tetraeders durch Alkaliionen, entsprechend den Typen B, C, D, E auf S. 143, etwa gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen. Dieses Gleichgewicht besteht schon bei sehr niedrigen Alkaligehalten und bleibt bis etwa 40 Mol-% R_2O gewahrt, während bei höheren Gehalten freie R^+ - und O^{2-} -Ionen im Verhältnis R_2O auftreten. Das Vorliegen dieser freien, nicht in der Struktur gebundenen R^+ - und O^{2-} -Ionen ist die Ursache für die starke Zunahme der Wasserdampflichkeit und der Alkaliverdampfung bei Alkaligehalten von mehr als 40 Mol-% R_2O .

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. A. DIETZEL, Würzburg, für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit sowie für anregende Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sei für die Bereitstellung eines IR-Spektrografen gedankt.

5. Schrifttum

- [1] WALSH, J. H., CHIPMAN, J., KING, T. B. und GRANT, N. J.: Hydrogen in steel making slags. *J. Metals* **8** (1956) S. 1568 – 1576.
- [2] TOMLINSON, J. W.: A note on the solubility of water in molten alkali silicates. *J. Soc. Glass Technol.* **40** (1956) S. 25 T – 31 T.
- [3] RUSSELL, L. E.: Solubility of water in molten glass. *J. Soc. Glass Technol.* **41** (1957) S. 304 T – 317 T. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 438.]
- [4] KURKJIAN, C. R. und RUSSELL, L. E.: Solubility of water in molten alkali silicates. *J. Soc. Glass Technol.* **42** (1958) S. 130 T – 144 T. [Ref. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 27.]
- [5] SCHOLZE, H.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. I. Der Einfluß des im Glas gelösten Wassers auf das Ultrarot-Spektrum und die quantitative ultrarotspektroskopische Bestimmung des Wassers in Gläsern. II. UR-Messungen an Silicatgläsern mit systematisch variiertem Zusammensetzung und Deutung der OH-Banden in Silicatgläsern. III. UR-Messungen an weiteren Gläsern. IV. Der Einfluß der Temperatur. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 81 bis 88 (Teil I), S. 142 – 152 (Teil II), S. 278 – 281 (Teil III), S. 314 – 320 (Teil IV).
- [6] SCHOLZE, H., FRANZ, H. und MERKER, L.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. VI. Der Einfluß des Wassers auf einige Glaseigenschaften, insbesondere auf Dichte und Lichtbrechung. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 421 – 426.
- [7] MOULSON, A. J. und ROBERTS, J. P.: Water in silica glass. *Nature* **182** (1958) S. 200 – 201. *Trans. Brit. ceram. Soc.* **59** (1960) S. 388 – 399. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 256.] *Trans. Farad. Soc.* **57** (1961) S. 1208 – 1216.
- [8] HETHERINGTON, G. und JACK, K. H.: Water in vitreous silica. Part I. Influence of 'water' content on the properties of vitreous silica. *Phys. and Chem. Glasses* **3** (1962) S. 129 – 133. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 263.]
- [9] FRANZ, H. und SCHOLZE, H.: Die Löslichkeit von H_2O -Dampf in Glasschmelzen verschiedener Basizität. *Glastechn. Ber.* **36** (1963) S. 347 – 356.
- [10] FRANZ, H.: Untersuchungen über die Aciditäts-Basizitätsverhältnisse in oxidischen Schmelzen. I. Infrarotspektroskopische Untersuchungen über die Löslichkeit von Wasserdampf in B_2O_3 -Schmelzen. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 54 – 59.
- [11] FRANZ, H.: The solubility of water vapor in alkali borate melts. *J. Amer. ceram. Soc.* **49** (1966) Nr. 9, S. 473 – 477.
- [12] ADAMS, R. V. und DOUGLAS, R. W.: Infra-red studies on various samples of fused silica with special reference to the bands due to water. *J. Soc. Glass Technol.* **43** (1959) S. 147 T – 158 T. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 225.]
- [13] UYS, J. M. und KING, T. B.: The effect of basicity on the solubility of water in silicate melts. *Trans. Metall. Soc. Amer. Inst. Metal Engrs.* **227** (1963) S. 492 – 500.
- [14] NOLL, W.: Die silicatische Bindung vom Standpunkt der Elektronentheorie. *Angew. Chem.* **75** (1963) S. 123 bis 130.
- [15] WEYL, W. A. und MARBOE, E. C.: The constitution of glasses. Vol. I. Fundamentals of the structure of inorganic liquids and solids. New York und London: Wiley 1962. S. 81 – 93. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 226.]
- [16] TURNER, W. E. S. und PRESTON, E.: The volatilisation and vapor tension at high temperatures of the sodium-silicate-silica glasses. *J. Soc. Glass Technol.* **16** (1932) S. 331 – 349. [Ref. Glastechn. Ber. **11** (1933) S. 419.] A study of the volatilisation from potassium oxide-silica glasses. *J. Soc. Glass Technol.* **17** (1933) S. 122 – 144. [Ref. Glastechn. Ber. **12** (1934) S. 391.] The volatilisation of lithium oxide at high temperatures from lithium oxide-silica glasses. *J. Soc. Glass Technol.* **18** (1934) S. 143 bis 168. [Ref. Glastechn. Ber. **13** (1935) S. 172.]
- [17] DIETZEL, A. und MERKER, L.: Verdampfung aus geschmolzenem Glas. *Travaux du IV^e Congres International du Verre, Paris 1956.* Paris: Fédération des Chambres Syndicales de l'Industrie du Verre 1957. S. 87 – 92. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 28.]
- [18] DIETZEL, A. und MERKER, L.: Entstehung von Inhomogenitäten in der Glasschmelze durch Verdampfung einzelner Glasbestandteile. I. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 134 – 138.
- [19] SCHOLZE, H. und FRANZ, H.: Zur Frage der IR-Bande bei $4,25 \mu\text{m}$ in Gläsern. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 278 bis 281.
- [20] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. *Glastechn. Ber.* **22** (1948) S. 41 – 50, S. 81 – 86, S. 212 – 224.
- [21] OBERLIES, F.: Über „Phasentrennung“ im Glas. *Naturwiss.* **43** (1956) S. 224. [Ref. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 396.]
- [22] VOGEL, W. und BYHAN, H. G.: Zur Struktur binärer Lithiumsilicatgläser. I. Der Entmischungsverlauf. *Silikattechn.* **15** (1964) S. 212 – 218 [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 20].
- [23] URNES, S.: Structure of molten alkali silicates. *Trans. Brit. ceram. Soc.* **60** (1961) S. 85 – 95. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 290.]
- [24] SHARTSIS, L. und SPINNER, S.: Surface tension of molten alkali silicates. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **46** (1951) S. 385 bis 390. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 324.]
- [25] MÜLLER-WARMUTH, W., SCHULZ, G. W., NEUROTH, N., MEYER, F. und DEEG, E.: Protonen in Gläsern. *Z. Naturforsch.* **20a** (1965) S. 902 – 917. (44866)