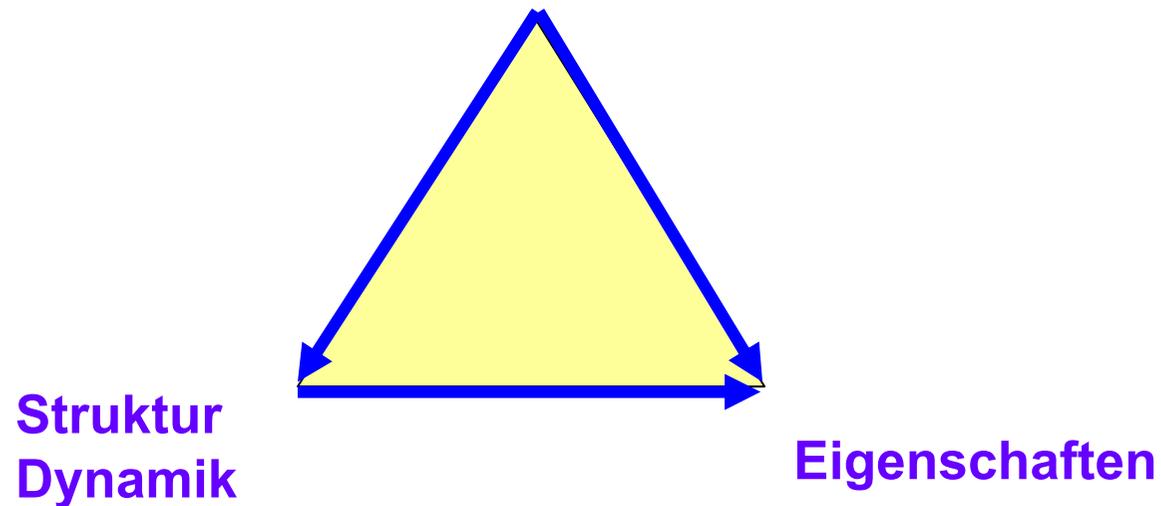


Strukturell ungeordnete Materialien

Nichtstoichiometrische Verbindungen
Plastische Kristalle, Mesokristalle

Gele, **Gläser**, Keramik
Nanokomposite

Zusammensetzung
Präparation, Verarbeitung



Was ist Glas ??

..... ein aus Sand oder Kieselstein mit einem Alkali und Salz zusammengesetzter durchsichtiger glänzender Körper, welcher im gemeinen Leben zu mancherley Bedürfnissen gebraucht wird. **(praktisch)**

D.J.G Krünitz, Oeconomische Encyclopedie 1779

..... ein festes, nicht-kristallines Material. **(strukturell)**

G. Tammann, Der Glaszustand, L. Voß Leipzig 1933

..... ein aus räumlich ungeordneten Netzwerken aus Baugruppen mit kleinen Koordinationszahlen bestehender Feststoff **(strukturell)**

W.L. Zachariasen, J. Amer. Ceram. Soc. 54, 3841 (1932)

B.E. Warren, Z. kristallogr. Mineralog. Petrogr. 86, 349 (1933)

..... eine eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit. **(phys.-chem.)**

R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen, Springer Verlag 1956, 302

..... eine amorphe Mischung von basischen und sauren Oxiden **(chem.)**

Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter

(aber auch metallische (ab 1960) und organische Gläser)

Stationen und Namen zur Glasforschung

Erste Versuche:	Ägypten vor 4000 Jahren Kronglas ($\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{K}_2\text{O})_2 \cdot \text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2$)
Beginn Glasforschung:	Fraunhofer (~1800), Harcourt (~1870)
Technische Gläser:	<u>Otto Schott (1851-1935)</u> <u>Ernst Abbe (1840-1905)</u>
Optische Gläser:	Otto Schott, Ernst Abbe, Carl Zeiss
Glasstruktur:	<u>G. Tamman</u> (unterkühlte Flüssigkeit, 1903) A.A. Lebedev (Kristallittheorie, 1921) V.M. Goldschmidt (Radienverhältnisse $r_K:r_A \approx 0.2 - 0.4$, 1926) <u>W.J. Zachariasen</u> und B.E. Warren (Netzwerktheorie, 1932/1933)

Glastypen und Glasbestandteile

Glas kann 1-10 verschiedene Oxide, Chalkogenide, Halogenide enthalten (Mono-, Mehr- und Vielkomponentensysteme) → **Eigenschaften**

- Quarz- oder Kieselglas (SiO_2 , HT-fest, UV-durchlässig)
- Alkalisilikatgläser (Wasserglas, Ionenleiter)
- Alkali-Erdalkalisilikatgläser ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ etc. $n = 0.6-1.8$, Normal-, Fenster-, Tafel-, Flaschen-, Spiegel-; Kristall-; Kron-, Thüringer Glas)
- Bleikaligläser (Pb statt Ca, Bleikristall-, Flint-, Strassglas, optische Gläser)
- Borat-, Borosilikatgläser ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, Pyrex, Vycor, HT-fest)
- Bor-Tonerdegläser (Jenaer Glas, Duran, T-Wechsel-fest, chemisch resistent)
- Spezialgläser (für optische Anwendungen, Ionenleiter etc.) mit div. Oxiden/ Chalkogeniden von Ge, Ti, V, N, P, As, Sb, Bi, Te und Fluoriden von Be, Zr

Gläser enthalten ungeordnete, dreidimensionale Netzwerke aus Oxiden etc., die kleine, leicht verbrückende, polyedrische Baueinheiten bilden:

Netzwerkbildner (sauer): B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2S_3 , BeF_2 etc. (KZ = 3,4)

Netzwerk wandler (basisch): Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , BaO etc. (KZ ≥ 6)

Zwischenoxide: Al_2O_3 , MgO , ZnO , PbO , BeO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 etc. (KZ = 4-6)

Glastypen und Glasbestandteile

Optische Gläser

und ihre Lage im

Abbe-Diagramm (n_e vs. v_e)

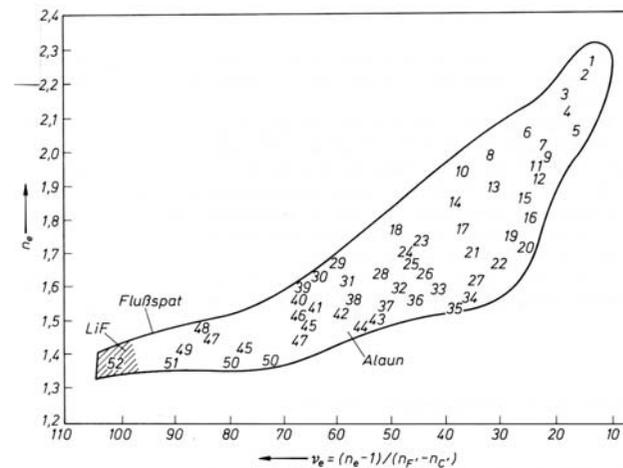
n_e : Brechungsindex

v_e : Abbesche Zahl

(reziproke Streuung)

$v_e = (n_e - 1) / (n_F - n_C)$

$n_F - n_C$: mittlere Dispersion



- | | |
|--|---|
| 1 $\text{TeO}_2 - \text{PbBr}_2$ | 30 $\text{CaF}_2 - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ |
| 2 $\text{TeO}_2 - \text{PbO} - \text{PbOCl}_2$ | 31 $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ |
| 3 $\text{TeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ | 32 $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZnO} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ |
| 4 $\text{TeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SrO} - \text{BaO} - \text{ZnO}$ | 33 $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ |
| 5 $\text{PbO} - \text{CdO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ | 34 $\text{NaPO}_3 - \text{Sr}(\text{PO}_3)_2 - \text{K}_2\text{TiF}_6$ |
| 6 $\text{TeO}_2 - \text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - \text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ | 35 $\text{KF} - \text{PbF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{NaPO}_3 - \text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ |
| 7 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$ | 36 $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ |
| 8 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{ThO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$ | 37 $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ |
| 9 $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ | 38 $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ |
| 10 $\text{ThO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$ | 39 $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ |
| 11 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ | 40 $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 12 $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ | 41 $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ |
| 13 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ | 42 $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ |
| 14 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{ThO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ | 43 $\text{KF} - \text{AlF}_3 - \text{K}_2\text{TiF}_6 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ |
| 15 $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ | 44 $\text{NaF} - \text{KF} - \text{PbF}_2 - \text{BeF}_2 - \text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ |
| 16 $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ | 45 $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{F}$ |
| 17 $\text{ZnO} - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3 - \text{CdO} - \text{B}_2\text{O}_3$ | 46 $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - (\text{Al}_2\text{O}_3)$ |
| 18 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{ThO}_2 - \text{CdF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ | 47 $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF} - \text{ZnF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{BaF}_2$ |
| 19 $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ | 48 $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{MgF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{BaF}_2$ |
| 20 $\text{NaF} - \text{TiO}_2 - \text{GeO}_2$ | 49 $\text{NaF} - \text{LaF}_3 - \text{CeF}_3 - \text{BeF}_2 - \text{Be}(\text{PO}_3)_2$ |
| 21 $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ | 50 $\text{NaF} - \text{BaF}_2 - \text{BeF}_2 - \text{NaAlF}_6$ |
| 22 $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ | 51 $\text{NaF} - \text{BaF}_2 - \text{BeF}_2 - \text{NaPO}_3$ |
| 23 $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$ | 52 $\text{KF} - \text{AlF}_3 - \text{BeF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{SrF}_2$ |
| 24 $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{ThO}_2$ | |
| 25 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{ThO}_2 - \text{BaO} - \text{CaO} - \text{MgO}$ | |
| 26 $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ | |
| 27 $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ | |
| 28 $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ | |
| 29 $\text{CaF}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ | |

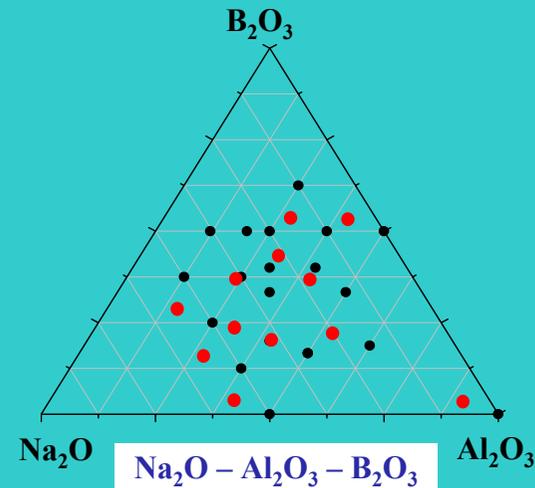
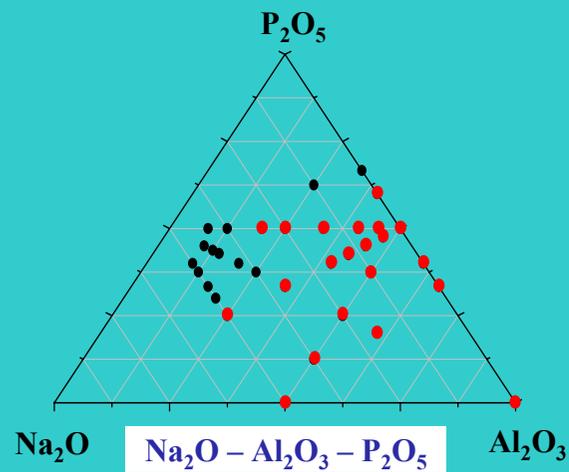
Glastypen und Glasbestandteile

Technische Borosilikatgläser

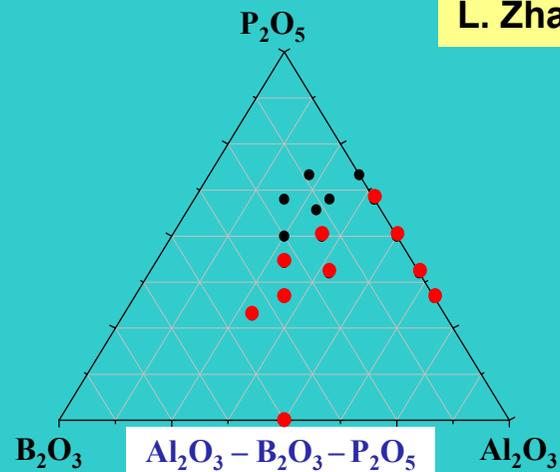
Zusammensetzung in Masse-%	Jenaer Geräteglas 20	Jenaer Du- ranglas	Jenaer Rasothermglas	Pyrexglas (USA)
SiO ₂	76	74	78	80,8
B ₂ O ₃	7	14	12,5	12,0
Na ₂ O	6,5	4,5	5,5	4,3
BaO	4,0	3,0	–	–
Al ₂ O ₃	4,5	3,5	3,0	2,2
Fe ₂ O ₃ , CaO, As ₂ O ₃ , F, K ₂ O	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Thermische Ausdehnung				
$\alpha \cdot 10^7 \text{ grad}^{-1}$	$\alpha_{20-100} = 46$	$\alpha_{20-100} = 38$	$\alpha_{20-100} = 33$	$\alpha_{20-300} = 33$
Tg-Wert in °C	550	534	527	560

Potentielle Glassysteme und Zustandsbereiche mit Glasbildung

L.Zhang, H.Eckert, et al, *Z. Phys. Chem.*, 219,71-87, 2005.



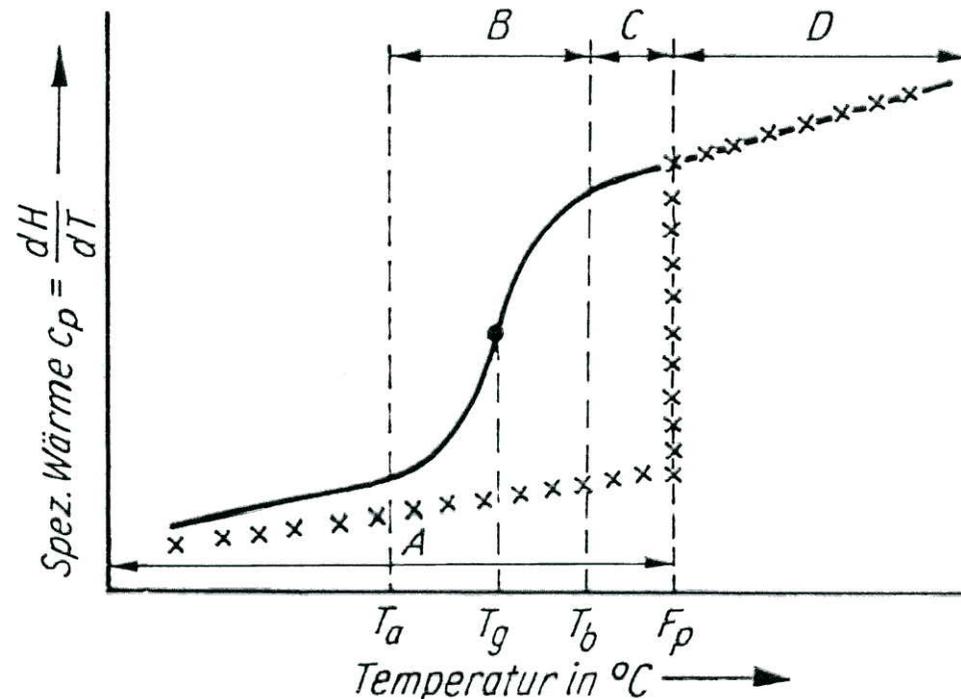
L. Zhang, C.C.Araujo, H. Eckert, *PCG (submitted)*



L. Zhang, H. Eckert, *J. Mater. Chem.*, 15, 1640-1653 (2005)

Physikalisch-chemische Kriterien des Glaszustandes

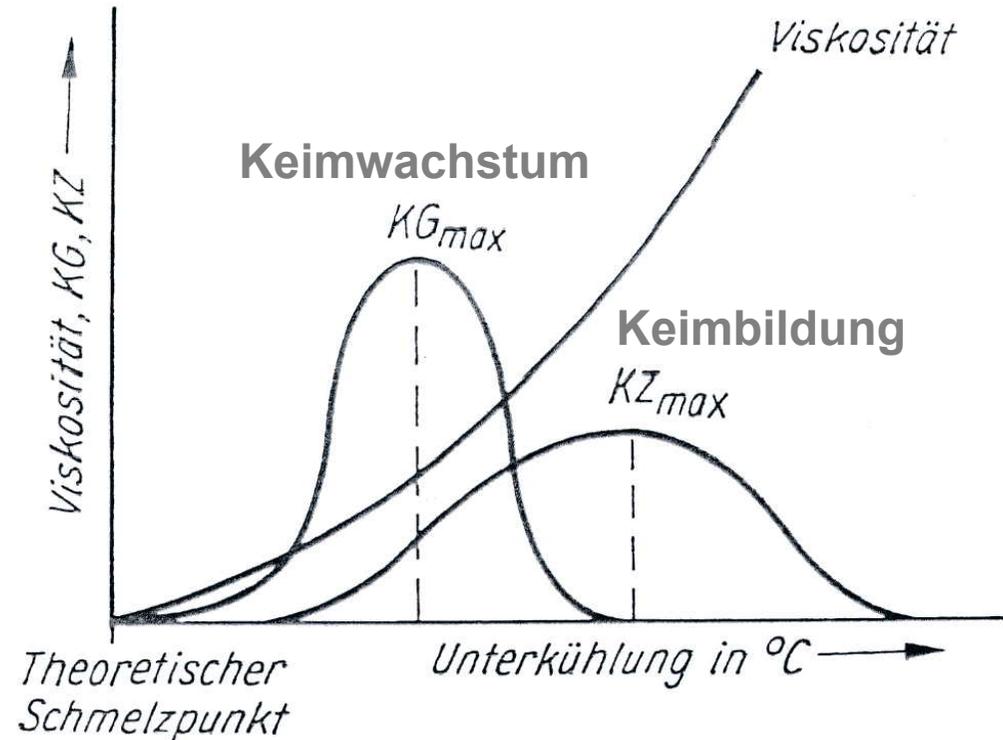
Änderung der spezifischen Wärme am Schmelzpunkt (F_p , Kristalle)
und am Transformationspunkt (T_g , Gläser)



**A: Kristalliner Festkörper, B ($T_a - T_b$): Erweichungsintervall/plastischer Bereich,
C ($F_p - T_b$): unterkühlte flüssige Glasschmelze, D: Flüssige Schmelze
 $T_g - T_a$: spröde, $T_b - T_g$: elastisch**

Physikalisch-chemische Kriterien des Glasszustandes

Keimbildungs- (KZ), Keimwachstumsrate (KG), Viskosität vs. Unterkühlung

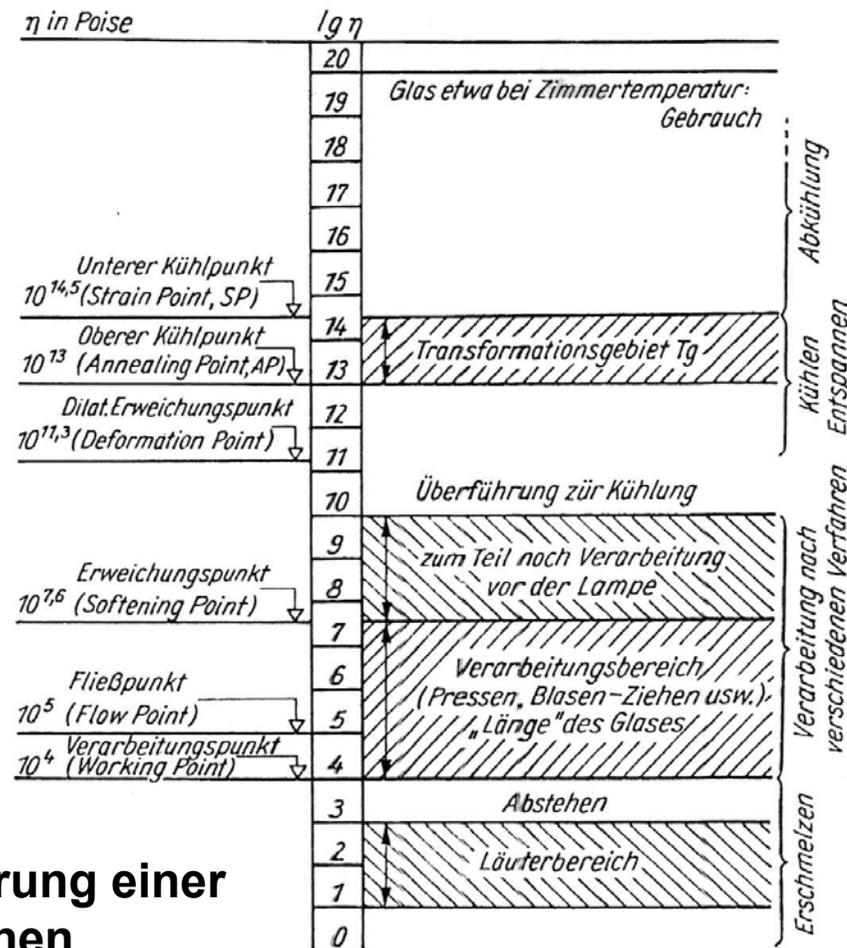


$1/ KG_{max}$: Glasigkeit
Glasbildungstendenz

$KZ_{max} - KG_{max}$
klein → Kristall, groß → Glas

Physikalisch-chemische Kriterien des Glasszustandes

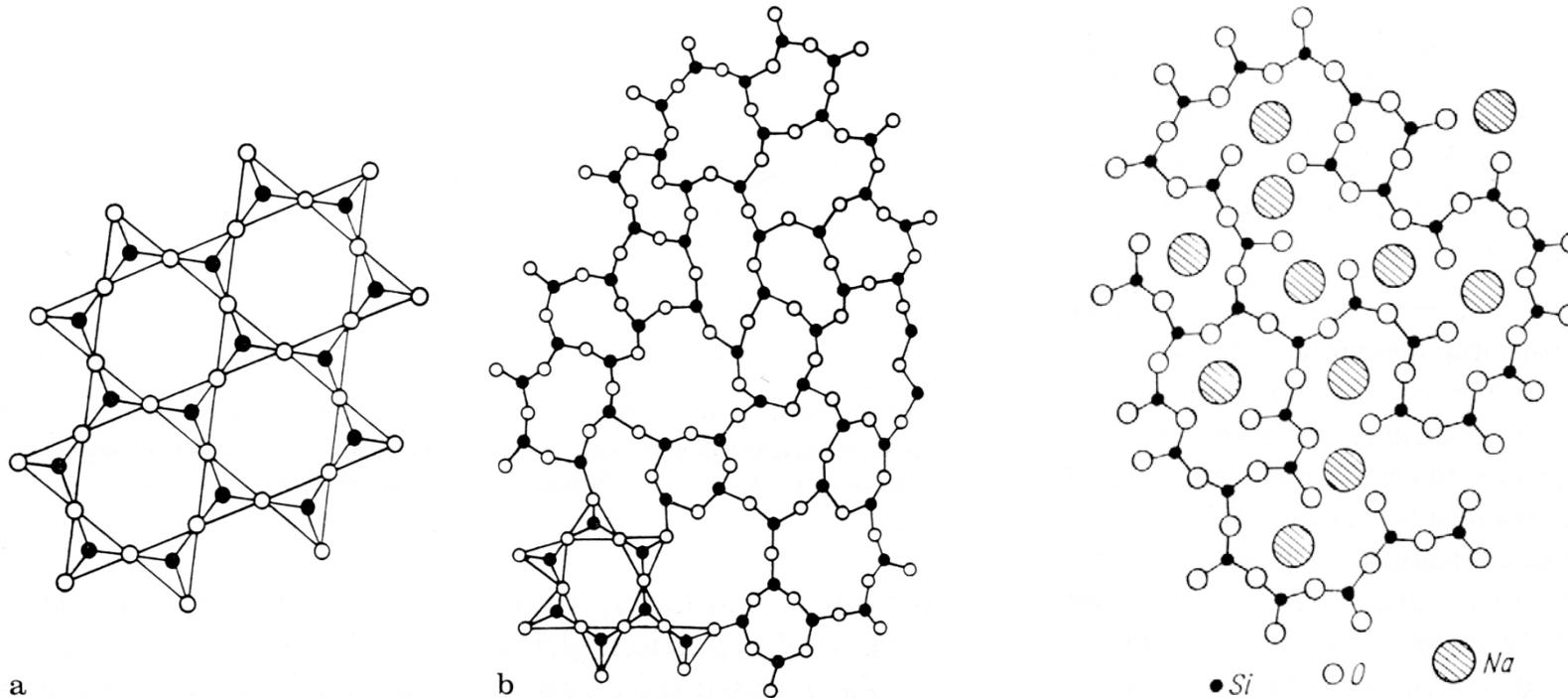
Änderung der Viskosität η (1 Poise = 10^{-1} Pa s) beim Erstarren einer Schmelze



Fixpunkte bei der glasigen Erstarrung einer Schmelze nach Viskositätsbereichen

Strukturelle Beschreibung von Gläsern

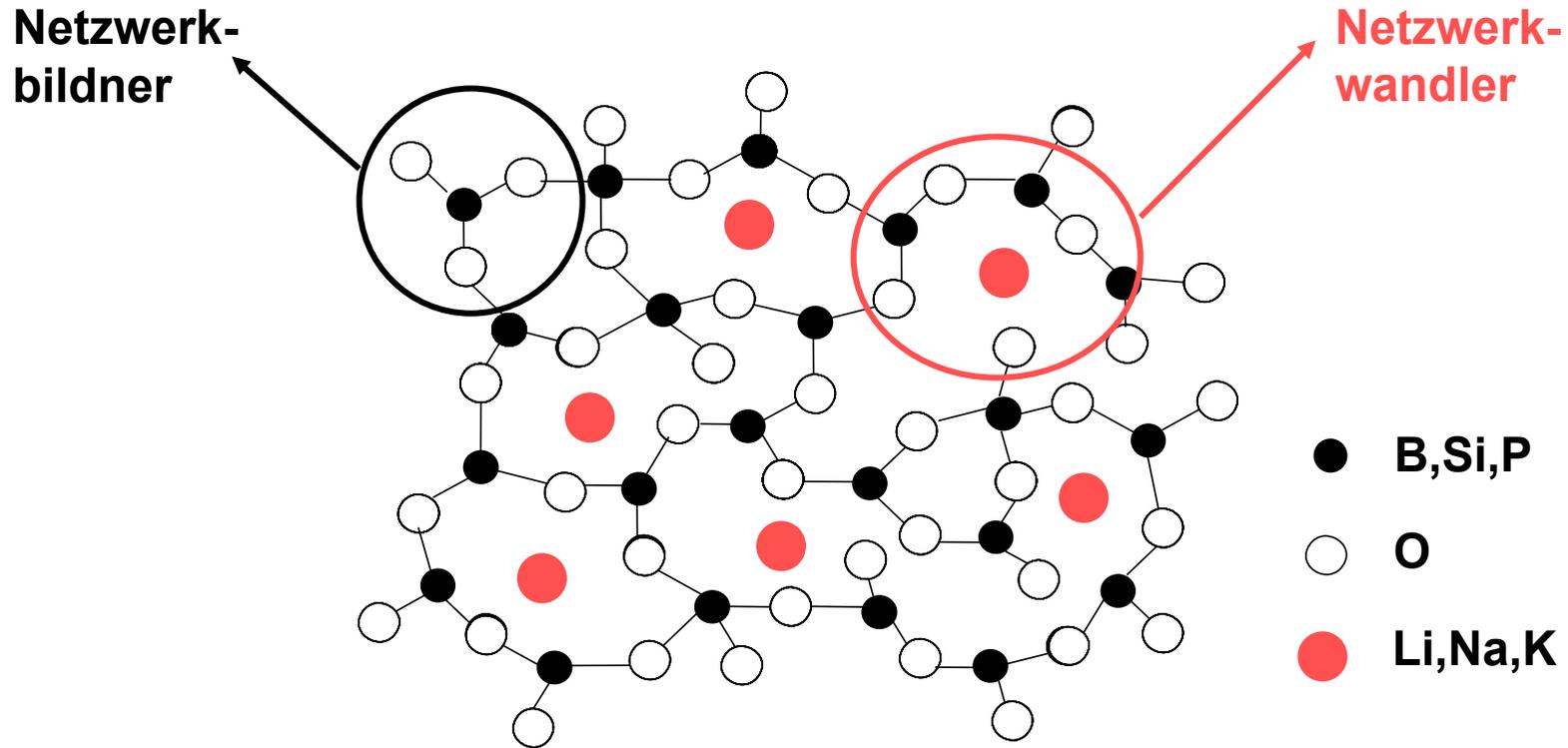
Bildung von Polyeder-Netzwerken und Einbau von Kationen



Tetraederverknüpfung in kristalliner (a) und amorpher (b) Kieselsäure

Anordnung der Atome und Ionen in einem Natronsilikatglas

Strukturelle Beschreibung von Gläsern



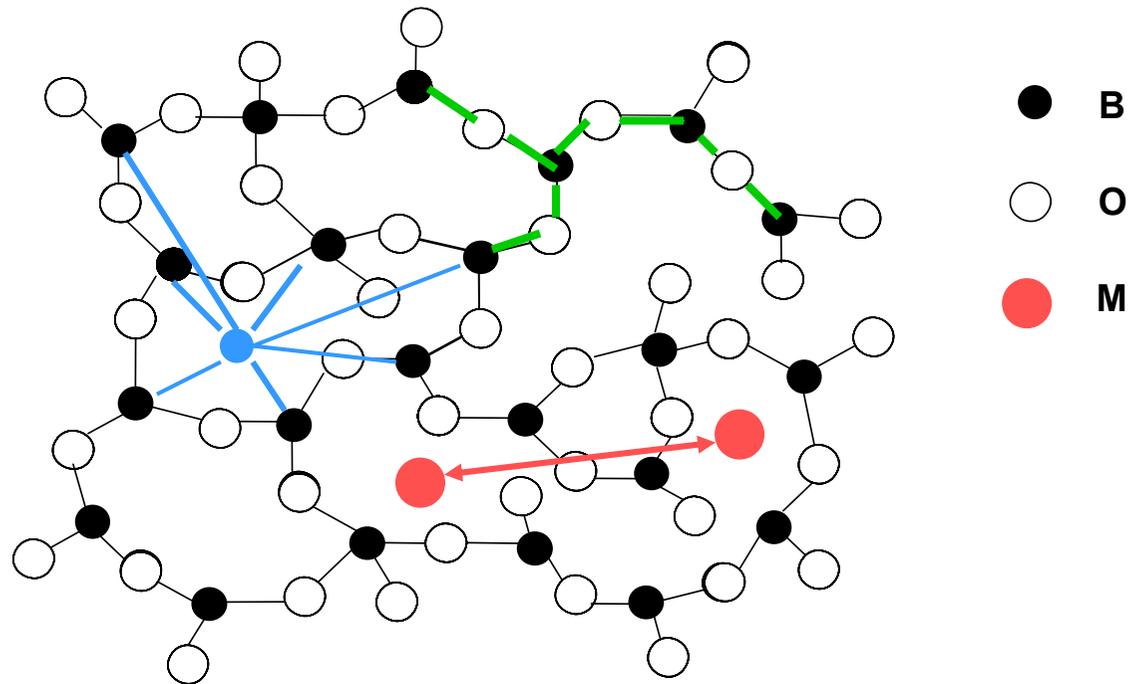
→ Bindungspartner

→ Koordinationszahlen und Symmetrien

→ Verteilung lokaler Strukturen

} Short-range order
0.1- 0.3 nm

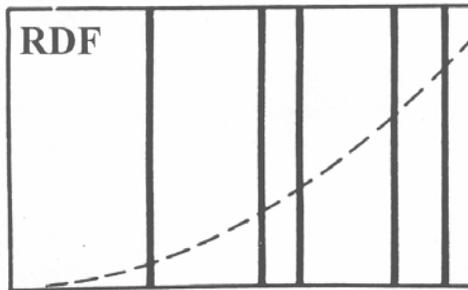
Strukturelle Beschreibung von Gläsern



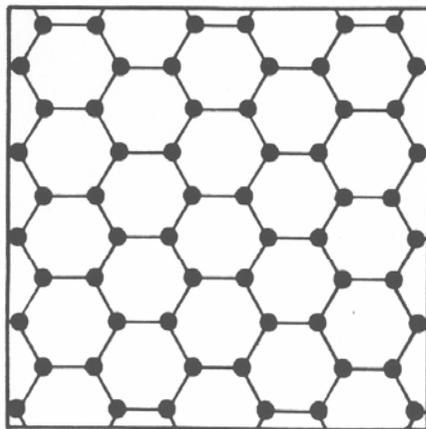
- **Netzwerkbildner-Verknüpfung**
 - **Netzwerkbildner-Netzwerk wandler-Korrelation**
 - **Räumliche Kationenverteilung**
- } **Medium-range order**
0.3 – 0.6 nm

Abstandsverteilung (RDF) und Zustandsformen

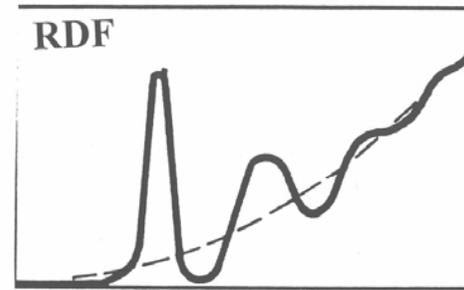
(a) Kristall



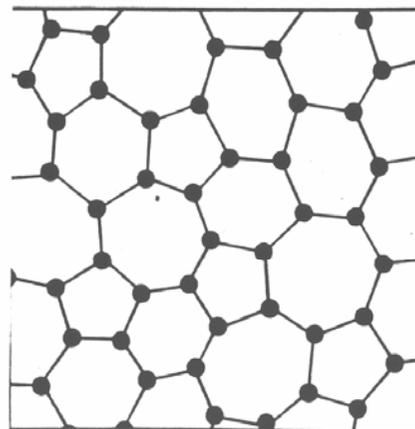
Abstand



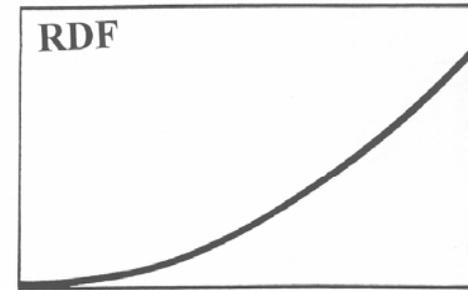
(b) Glas



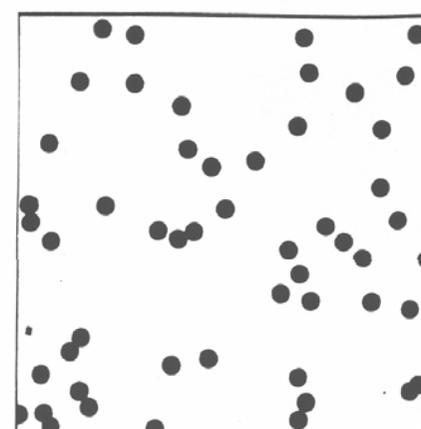
Abstand



(c) Gas

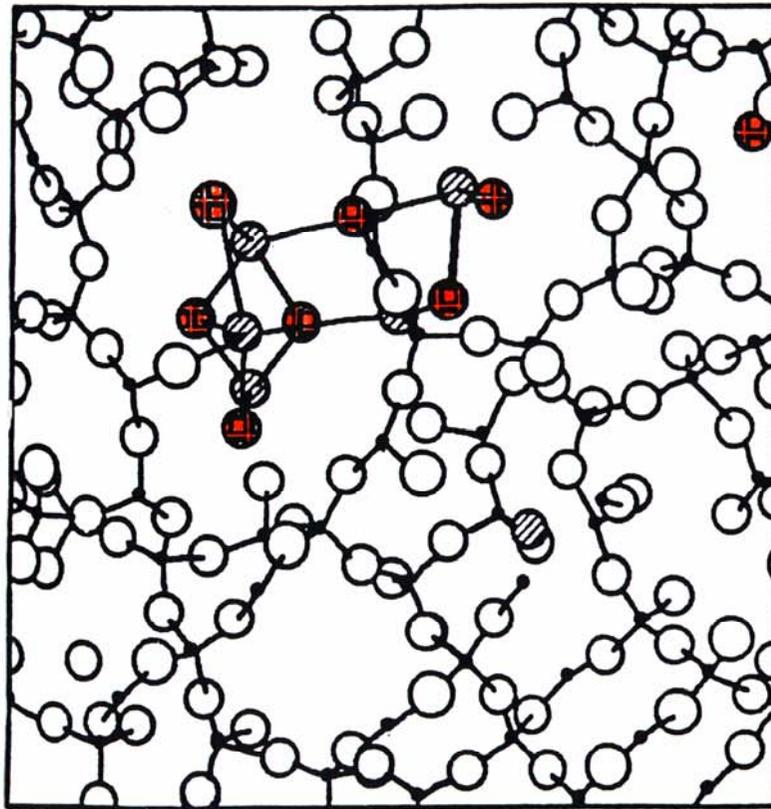


Abstand

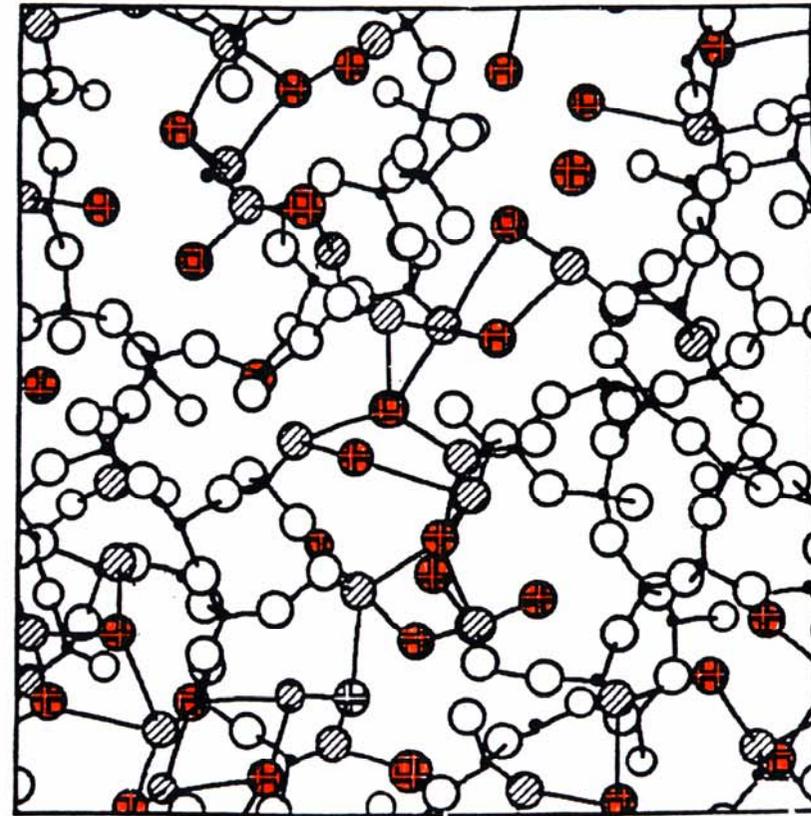


Kationenverteilung in Silikatgläsern

Ergebnisse von MD-Simulationen



BO K NBO Si

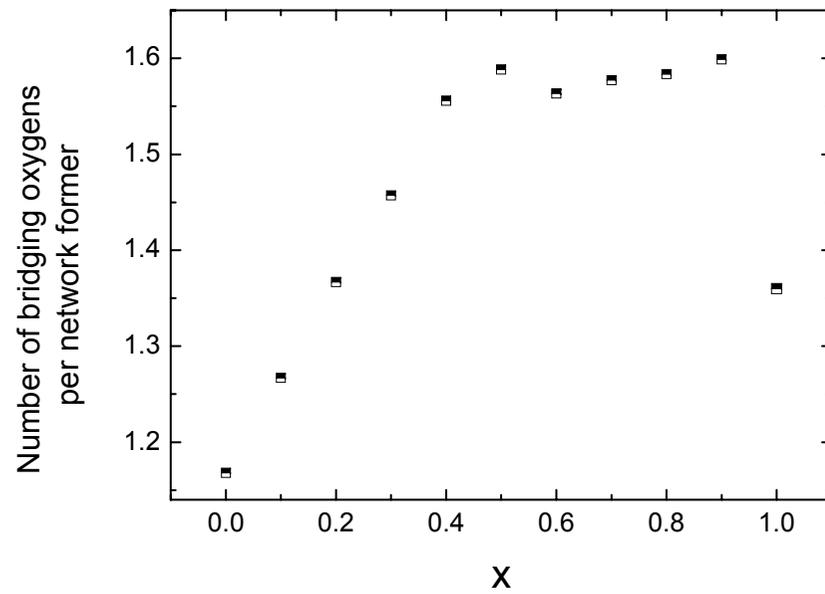


BO K NBO Si

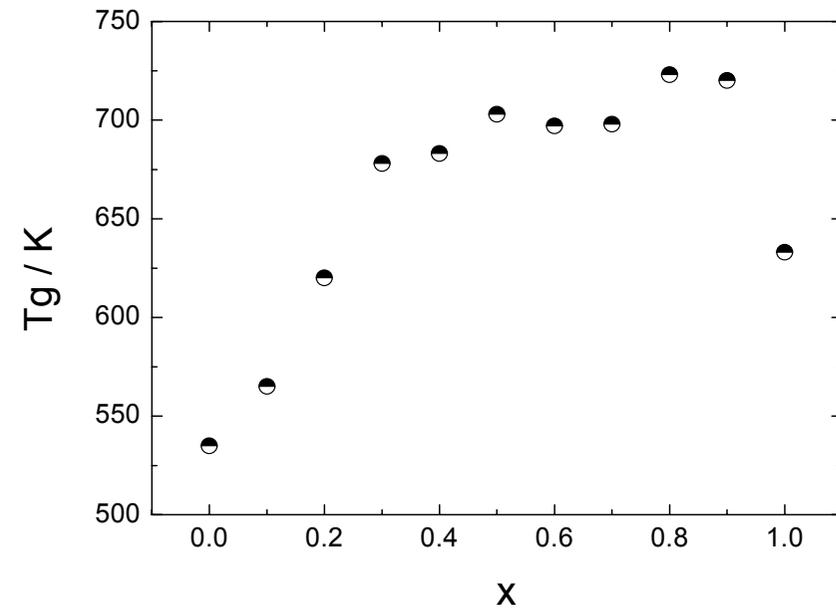
Huang and Cormack, J. Chem. Phys. 1990 BO, NBO: gebundene, nichtgebundene O

Struktur-Eigenschafts-Korrelation

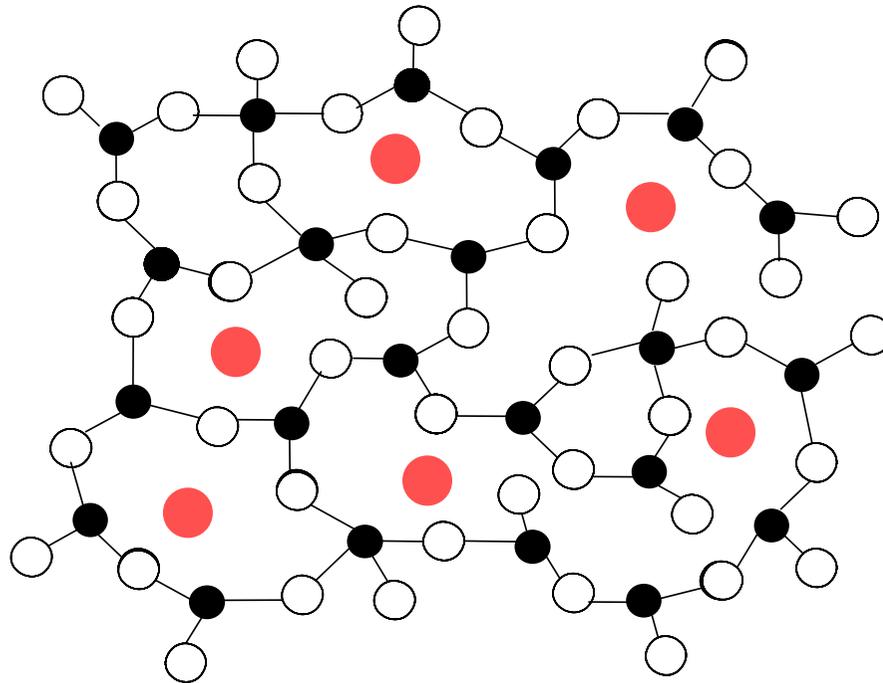
Anzahl der Brücken-Sauerstoffatome



Glas-Transformationstemperatur



Ionenleitende Gläser



Netzwerkbildner:

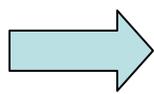
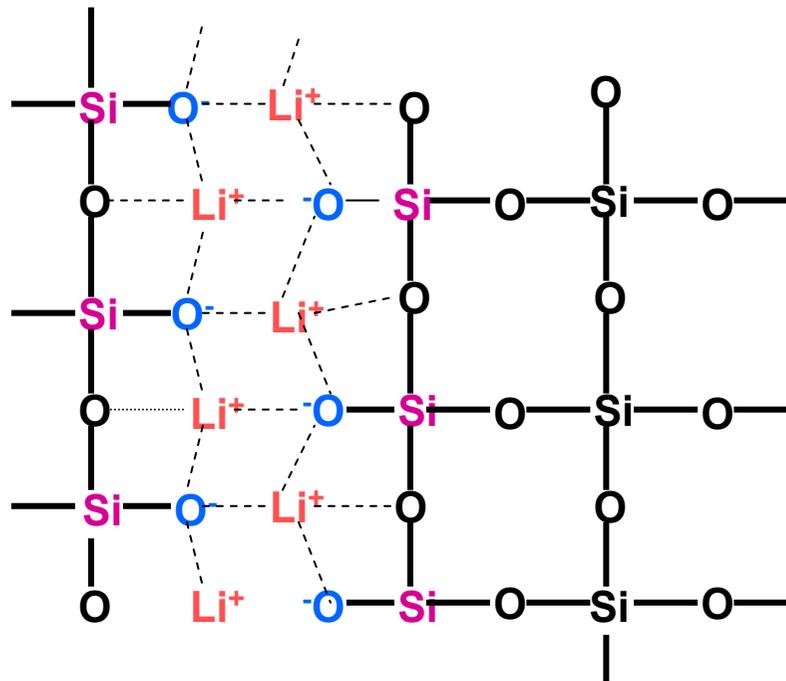
$\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3$

Netzwerkmodifizierer:

Alkali-, Erdalkali-, oder Silberoxide

Kation-Kluster in Silikatgläsern

.....beinhaltet auch nbo-clustering
und starke Kation-nbo-Wechselwirkungen



$Q^{(3)}$ – Li-Wechselwirkungen: stark
 $Q^{(4)}$ – Li-Wechselwirkungen: schwach

Gläser und Glasbildung

Literatur/Lehrbücher

Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter

Werner Vogel, *Glaschemie*, Springer-Verlag

Christian Rüssel und Doris Ehrt, *Neue Entwicklungen in der Glaschemie*,
Chemie in unserer Zeit, 32, 126 (1998)