

Aus dem Diffusionsverhalten beider Ionen lassen sich Rückschlüsse auf den Diffusionsschritt ziehen, der im einzelnen diskutiert wird. Der Austausch der Alkaliionen eines Natrium-Kalium-Mischglases mit den Lithiumionen einer Salzschnmelze führt für die einzelnen Alkaliionen zu sehr unterschiedlichen Konzentrationsgradienten, die sich außerdem mit dem Alkaliverhältnis des Mischglases sehr stark ändern. Es ergaben sich für solche Mischgläser bei der Einwanderung von Lithiumionen Überlagerungen zweier verschiedener Diffusions-

vorgänge, nämlich die Platzwechsel Natriumionen-Lithiumionen und Kaliumionen-Lithiumionen, die weitgehend unabhängig verlaufen und durch die ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten der Natriumionen und Kaliumionen vorgegeben sind.

Der Verfasser dankt dem Vorstand der A. G. der Gerresheimer Glashüttenwerke, vorm. Ferd. Heye, für die Genehmigung zur Durchführung und Veröffentlichung dieser Arbeit.

Der Dank gebührt außerdem dem Leiter des Hauptlaboratoriums, Herrn Dr. Ing. RIEDEL sowie allen an den Messungen beteiligten Kolleginnen und Kollegen.

5. Schrifttum

- [1] LE CLERC, P.: Caractères de diffusion des ions mobiles dans le réseau vitreux. In: Travaux du IV^e Congrès international du Verre. Paris 1956. (Erschienen: Paris 1957.) S. 331–335. [Ref. Glastechn. Ber. 32 (1959) S. 24.]
EVSTROP'EV, K. K.: Study of the diffusion of certain alkali-metal ions in silicate glasses with the aid of radioactive isotopes. In: The structure of glass. Proceedings of the third all union conference on the glassy state. Leningrad 16. bis 20. 11. 59 (Engl. Übers.) New York: Consultants Bureau 1960. S. 237–240.
- [2] JOHNSON, J. R.: Photo-density method of determining the relative penetration of diffused sodium 24 tracer into glass. J. appl. Phys. 20 (1949) S. 129–131.
BLAU, H. und JOHNSON, J. R.: Untersuchungen des glasigen Zustandes der Materie mittels radioaktiver Indikatoren. Glastechn. Ber. 23 (1950) S. 181–183.
- JOHNSON, J. R., BRISTOW, R. H. und BLAU, H. H.: Diffusion of ions in some simple glasses. J. Amer. ceram. Soc. 34 (1951) S. 165–172. [Ref. Glastechn. Ber. 25 (1952) S. 26.]
- [3] SENDT, A.: Ionenaustausch und Diffusionsvorgänge im Glas. In: Advances in Glass Technology. New York: Plenum Press 1962. S. 307–332. [Ref. Glastechn. Ber. 36 (1963) H. 4, S. 134.]
- [4] MATANO, C.: On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals. (The nickel-copper-system). Jap. J. Physics 8 (1933) S. 109 bis 113.
- [5] EHRMANN, P., DE BILLY, M. und ZARZYCKY, J.: Migration des ions H⁺ dans les verres. Verr. et Réfract. 15 (1961) S. 63–72, 131–139. [Ref. Glastechn. Ber. 36 (1963) S. 75.] (39385)

Über quecksilberoxydhaltige Gläser

Von ADOLF DIETZEL, Würzburg

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

Wegen Krankheit von Herrn Professor Dr.-Ing. ADOLF DIETZEL erscheint die Arbeit erst in einem der nächsten Hefte der Glastechnischen Berichte.

DK 616-089.853:578.686:666.11.01:666.1.053.2:539.27:537.533.35

Über Ultramikrotom-Schnitte von Silikatgläsern

Von FRIDA OBERLIES, Würzburg

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

(Eingegangen am 5. Dezember 1963)

Als neue Methode zur elektronenmikroskopischen Untersuchung von Silikatgläsern in Durchstrahlung wurden Ultramikrotom-Schnitte herangezogen. Die zu beachtenden Erfordernisse beim „Schneiden“ von Glas werden besprochen und Ultradünnschnitte von einem Li-Ba-Silikatglas und einem Blei-Silikatglas in Vergleich zu Abdruck-Aufnahmen dieser Gläser gestellt. Die Ultradünnschnitte konnten wiederholt mit HF und HNO₃ geätzt und anschließend mit Alkohol gereinigt werden. Die so behandelten Schnitte lassen weitere Rückschlüsse auf den mikroheterogenen Aufbau dieser Gläser zu.

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Gläsern in Durchstrahlung wurden bisher abgesplitterte, ungleichmäßig dicke Proben verwendet, die nur an kleinsten Randpartien durchstrahlbar waren, oder auch dünne, ausgeblasene und damit im Glasaufbau verformte Häutchen. Die von J. ZARZYCKI und R. MEZARD [1] benutzte klassische Untersuchungsmethode, bei der im Elektronenmikroskop mit Hilfe eines Mikroofens und einer Ziehvorrichtung dünnste Glasfasern hergestellt und anschließend in Durchstrahlung untersucht wurden, ist leider nicht allgemein und ohne größeren Aufwand realisierbar. Die nachstehend beschriebene Präparation von Glasschnitten, um die man sich seit einiger Zeit bemüht, zielt ebenfalls darauf ab, mit Hilfe dieser Methode zusätzliche Erkenntnisse über den mikroheterogenen Aufbau von Silikatgläsern zu gewinnen. Ultradünnschnitte von Glas würden den Vorteil bringen, größere Gebiete — elektronenmikroskopisch gesehen — beobachten und (bei der geringen Dicke der Schnitte von einigen 100 Å) bei kleiner Strahlbelastung ohne Schädigung untersuchen und gegebenenfalls chemische Reaktionen an ihnen verfolgen zu können.

Für das „Schneiden“ von Glas mit einem Ultramikrotom müssen kleine Glasstückchen in Kunststoff

(z. B. Vestopal, Methacrylat, Araldit) eingebettet werden. Hierbei ergab sich die Schwierigkeit, daß die Glasproben, deren Anschnittfläche kleiner als 0,2 × 0,2 mm sein soll, nicht fest genug mit dem Einbettungsmaterial verbunden waren und beim „Schneiden“ herausgerissen wurden. Dieser Schwierigkeit konnte dadurch begegnet werden, daß man die Glasproben vor dem Einbetten mit einem Haftmittel überzog, das einerseits mit den OH-Gruppen der Glasoberfläche eine chemische Bindung eingeht, zum anderen mit dem Kunststoff eine Kopolymerisation. Solche Haftmittel sind Chrommethacrylat-Komplexverbindungen oder auch verschiedenartige Silane, die von der Verarbeitung der Glasfasern mit Kunststoffen her bekannt sind [2].

Bei der Herstellung der Ultradünnschnitte ist man zunächst an die Gegebenheiten des zur Verfügung stehenden Ultramikrotoms gebunden. Für die Versuche wurde das Ultramikrotom nach H. STREIT benutzt. Bei diesem Gerät wird die eingebettete Glasprobe einem feststehenden Diamanten durch eine Parallelogrammführung in kreisender, nahezu elliptischer Bahn zugeführt, so daß der Schnitt bei den kleinen Probeausmaßen fast senkrecht erfolgt. Zunächst wurde ein Diamantmesser mit einem Schneidwinkel von 45° (wie für biolo-

gisches Material geeignet) benutzt, obwohl für harte Substanzen ein größerer Schneidwinkel von 50 bis 60° günstiger sein soll. Die Schnittgeschwindigkeit wurde bei den Glasschnitten auf 2,5 mm/sec. reduziert und der durch Erhitzen eines Kupferstabes bewirkte thermische Vorschub auf 400 Å eingestellt.

Die anfallenden Schnitte werden üblicherweise in einem hinter dem Diamantmesser befindlichen Sammelbecken auf einer Wasseroberfläche aufgefangen. Wegen des hydrolytischen Angriffes war die Berührung der Glasschnitte mit Wasser zu vermeiden, es wurde daher über die Wasseroberfläche eine oberflächenaktive Flüssigkeit gespreitet. Als geeignet erwies sich Isopropylalkohol, eine oberflächenaktive Substanz, die bei der erforderlichen Benetzung der Diamantschneide durch die Badflüssigkeit nachweislich die aus einem wachsartigen Kunststoff bestehende Diamanteinkittung nicht löste. Die auf der Badflüssigkeit schwimmenden Schnitte werden zweckmäßig mit befilmten Netzen von oben vorsichtig abgenommen, wobei ein Eintauchen der Netze in das Wasser unbedingt zu vermeiden ist.

Unter diesen Bedingungen wurden an einem Li-Ba-Silikatglas Schnitte in einer Dicke von 200 bis 600 Å, in einer Länge bis zu 10 µm und einer Breite von 3 bis 4 µm erhalten, d. h. längliche Glaslamellen (Bild 1). Diese zeigten nun in Schnittrichtung in auffällender Weise Schneidriefen (Messermarken), die bei einer Schnittserie bei allen Schnitten in gleichen Abständen auftraten. Diese Schneidriefen geben Hinweise auf den Schneidvorgang. Es ist anzunehmen, daß als erstes durch den Diamanten eine Schnittkerbe gesetzt wird, das Glas dann seitlich aufmuschelt, die hierbei entstandenen dünnen Glaslamellen jedoch erst abmuscheln, wenn die Diamantschneide bis zum Ende der jeweiligen Lamelle vorgedrungen ist, so daß sich Messerscharten über die Breite der Glaslamellen markieren können. Dies würde in Übereinstimmung damit stehen, daß bei mikroskopischer Beobachtung des „Schneidvorganges“ die Schnitte ganz plötzlich auf die Badoberfläche abgeschleudert werden, d. h. unter großem Energieverbrauch beim Abmuscheln. Ähnliche Beobachtungen wurden von R. RAMSAUER [3] früher beschrieben. Ein solcher Schneidvorgang weist nun darauf hin, daß man bei der Herstellung von Glasschnitten mit einem Ultramikrotom möglichst solche Bedingungen zu wählen hat, die das Glas zum Aufmuscheln veranlassen, wobei die Überschichtung der Badflüssigkeit mit einer gegen Glas aktiven Flüssigkeit, wie Isopropylalkohol, sogar von Vorteil ist (s. auch R. RAMSAUER). Ob im vorliegenden Falle ein bestimmter, günstiger Schneidwinkel von großer Bedeutung ist, müssen weitere Versuche ergeben.

Daß die Glasschnitte in länglichen Lamellen quer zur Schneidrichtung anfielen, könnte durch sogenannte Chatter bedingt sein. Solche entstehen häufig bei biologischem Material durch Mikrovibrationen, die Wellen im Schnitt erzeugen und durch eine Verringerung der Schnittgeschwindigkeit zu beheben sind. Bei unseren Versuchen wird eine weitere wesentliche Verringerung der Schnittgeschwindigkeit erst nach dem vorgesehenen Umbau des Ultramikrotoms möglich sein.

Beim „Schneiden“ von Glas mit einem Ultramikrotom stehen somit noch einige Fragen offen.

Für unsere ersten Schneidversuche wurden Gläser gewählt, die nicht sehr hart sind und elektronenmikro-

skopisch im Abdruck deutlich Inhomogenitätsbezirke erkennen ließen. Dies war einmal ein Li-Ba-Silikatglas der ternären eutektischen Zusammensetzung 67 Mol-% SiO₂, 12 Mol-% BaO, 21 Mol-% Li₂O, an dem auch M. COENEN [4] bei Messung der Schwingungsdämpfung eine Aufspaltung des Dämpfungsmaximums gefunden hat, das ebenfalls auf das Nebeneinanderbestehen von Bereichen verschiedener Zusammensetzung hinweist. Zum anderen wurden die von L. MERKER [5] hergestellten und von ihm eingehend untersuchten Blei-Silikatgläser mit Halogeniden (PbF₂, PbCl₂, PbBr₂, PbJ₂) genommen.

Einen mikroheterogenen Aufbau erkennt man elektronenmikroskopisch daran, daß Bruchflächen solcher

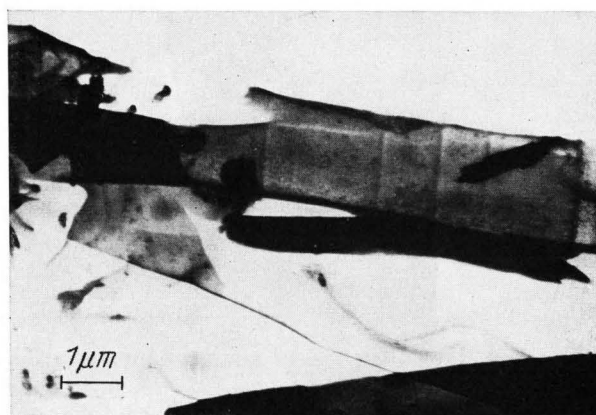


Bild 1. Ultradünnschnitt eines Li-Ba-Si-Glases mit Schneidriefen.

(8500:1)

Gläser tröpfchenartige Gebilde aufweisen, die dadurch entstanden sind, daß sich bei unterschiedlicher Oberflächenspannung der einzelnen Glasoxyde diejenigen mit einer höheren Oberflächenspannung in gewissen Bereichen aggregieren, d. h. zu einer Schwarm- bzw. Clusterbildung führen. Solche Aggregationen im Glasaufbau sind aber dann nicht mehr in dieser Form zu erkennen, wenn die Oberflächenspannung der beteiligten Glasoxyde gleich groß ist. Es sollte daher versucht werden, zu prüfen, ob man solche glasigen Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung in Ultradünnschnitten wird unterscheiden können, u. U. mit Hilfe von Ätzungen oder sonstigen chemischen Reaktionen.

Es hatte sich nämlich gezeigt, daß solche Ultradünnschnitte verhältnismäßig stabil sind und sich bei jeweiliger Reinigung der Schnitte mit Alkohol zur Entfernung der gebildeten Reaktionsprodukte des öfteren ätzen lassen. Außerdem waren die Ultradünnschnitte, z. B. von dem Li-Ba-Silikatglas, nicht sehr anfällig gegen Verwitterung. Aufbewahrt in einer Petrischale, ließen sie nach einem halben Jahr noch keinerlei Verwitterungserscheinungen erkennen.

Betrachtet man die von A. DIETZEL [6] berechneten Wirkungsfaktoren der Oberflächenspannung für das Li-Ba-Silikatglas, so liegen diese für SiO₂ bei 3,4, für Li₂O wie auch BaO bei 4, jeweils für 1 Mol-%. Man hat folglich mit Li₂O- bzw. BaO-angereicherten Bezirken in einem SiO₂-Grundglas zu rechnen, wie dies elektronen-

mikroskopisch im Abdruck auch zu erkennen ist (Bild 2), ohne jedoch diese Erscheinungen den einzelnen Glasoxiden zuordnen zu können. Ultradünnschnitte dieses

Nach einer zunächst vorgenommenen und mehrmals durchgeführten Ätzung mit 5 bis 10%iger HF wurde dieses Li-Ba-Silikatglas ganz gleichmäßig bis zu einem

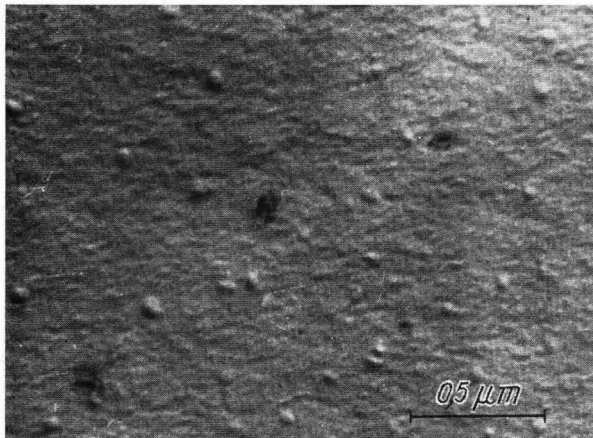


Bild 2. C-Pt-Abdruck eines Li-Ba-Si-Glases.
(37000:1)

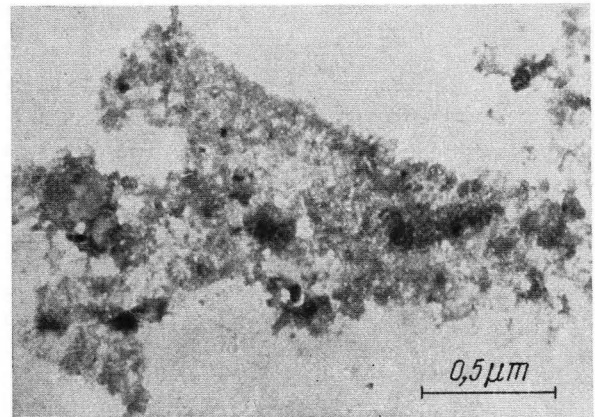


Bild 5. Ultradünnschnitt eines Li-Ba-Si-Glases, mehrmals mit 10%iger HNO_3 geätzt.
(37000:1)

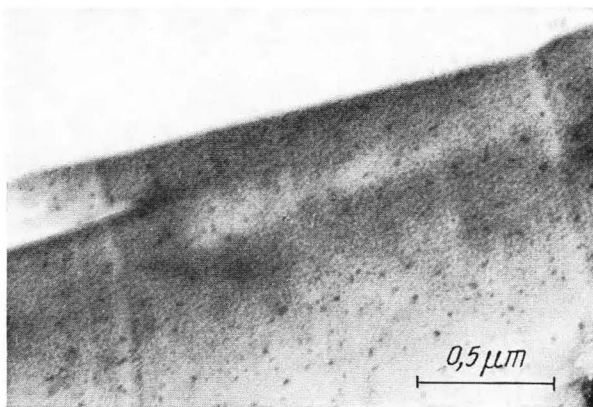


Bild 3. Ultradünnschnitt eines Li-Ba-Si-Glases.
(37000:1)

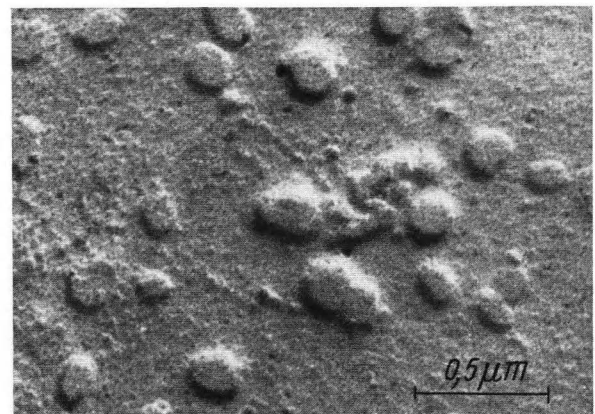


Bild 6. C-Pt-Abdruck eines Pb-Silikatglases.
(37000:1)

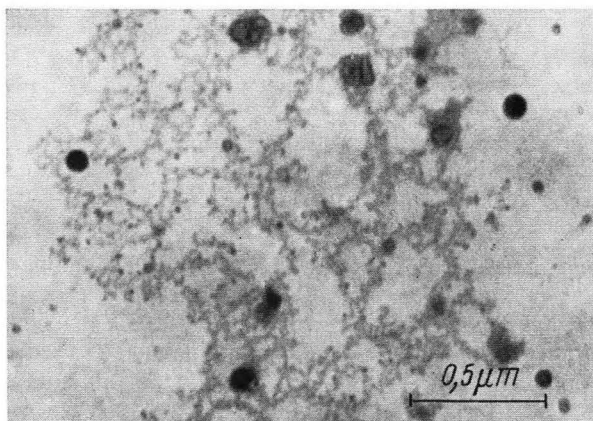


Bild 4. Ultradünnschnitt eines Li-Ba-Si-Glases, mehrmals mit 10%iger HF geätzt.
(37000:1)

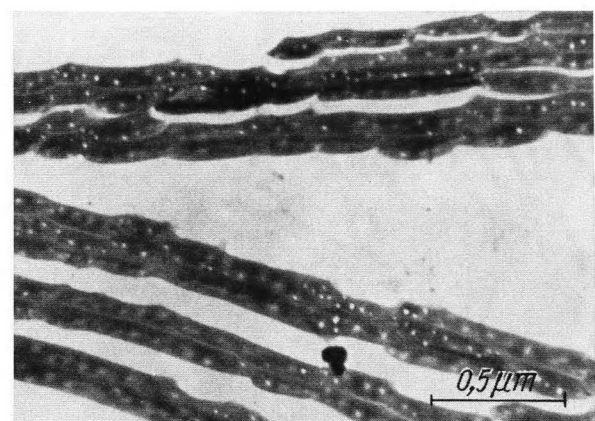


Bild 7. Ultradünnschnitt eines Pb-Silikatglases.
(37000:1)

Glases zeigen die Aggregationsbezirke ebenfalls, jedoch in feinerer Art (Bild 3), wobei sich schwerer durchstrahlbare Bezirke abheben, die den BaO-angereicherten zuzusprechen sein werden (Atomgew. für Si = 28,06; Li = 6,94; Ba = 137,36).

netzartigen Glasgerüst abgeätzt (Bild 4), das wiederum rundliche, schwerer durchstrahlbare Bezirke in der Größenordnung von 80 bis 150 Å zeigte, d. h. die BaO-angereicherten Bezirke. Die auf oder neben dem Glasgerüst liegenden größeren Substanzteilchen sind Reak-

tionsprodukte, die bei der Reinigung mit Alkohol nicht entfernt wurden. Ätzt man andererseits Schnitte dieses Glases mit 5 bis 10%iger Salpetersäure, so ist die Abtragung bei Entstehung von rundlichen Löchern ebenfalls in der Größenordnung von 80 bis 150 Å von spezifisch anderer Art (Bild 5). Bei dieser Ätzung werden die BaO-, aber auch Li₂O-reichen Bezirke angegriffen.

Grundsätzlich anders verhielten sich beim „Schneiden“ unter den gleichen Bedingungen die Pb-Silikatgläser. Die Ultradünnschnitte dieser Gläser fielen in viel schmäleren, länglichen Lamellen quer zur Schneidrichtung an. Auch auf ihnen waren Messermarken in Schneidrichtung zu sehen. Diese Blei-Silikatgläser zeigten im Abdruck (Bild 6) verschiedene Inhomogenitätsbezirke. Dabei hat man gemäß den molaren Wirkungsfaktoren¹⁾ für die Oberflächenspannung der Glasoxyde (3,4 für SiO₂ und -3,4 für PbO) anzunehmen, daß sich SiO₂-reiche Bezirke in einem PbO-reichen Grundglas ausscheiden, wenn man zunächst von der Wirkung der Halogenide absieht.

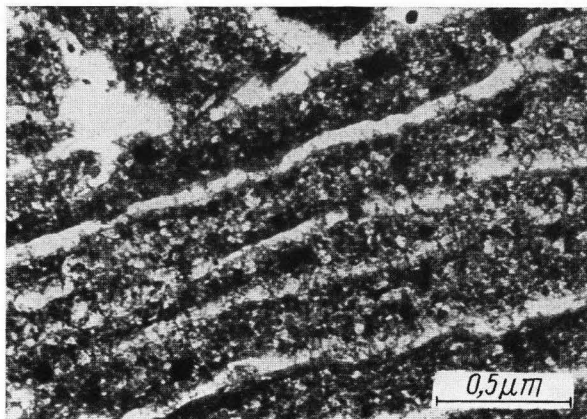


Bild 8. Ultradünnschnitt eines Pb-Silikatglases, mehrmals mit 10%iger HF geätzt.
(37000:1)

Bringt man nun diese Schnitte unter den Elektronenstrahl, so kann man verfolgen, wie sich in diesen Lamellen einzelne Bezirke mehr und mehr aufhellen, bis sich schließlich bei weiterer Bestrahlung Löcher mit Durchmessern von etwa 100 Å bilden (Bild 7). Durch Elektronenbeugung konnte nachgewiesen werden, daß diese Pb-Silikatgläser unter dem Elektronenstrahl im

¹⁾ Die Oberflächenspannung σ eines Glases setzt sich additiv aus den Teilbeiträgen der einzelnen Oxyde zusammen:

$$\sigma = p_1 \cdot F_1 + p_2 \cdot F_2 + \dots$$

worin p die „reduzierten“ Molprozent der einzelnen Oxyde und F deren Wirkungsfaktoren sind [6].

Vakuum bis zu metallischem Blei reduziert worden waren.

Beim Ätzen unbestrahlter Schnitte mit 5 bis 10%iger HF wurden an den Glaslamellen rundliche Bezirke herausgelöst, wobei ein schwerer durchstrahlbares Gerüst in Form der ursprünglichen Schnitte zurückblieb (Bild 8). Nach längerer Bestrahlung zeigte auch dieses die Interferenzen von metallischem Blei. Es dürften somit die SiO₂-reiche Bezirke bei der Ätzung mit HF allein abgetragen worden sein. Im Gegensatz hierzu ließ eine Ätzung mit 5 bis 10%iger Salpetersäure ein sehr viel feiner ausgebildetes Gerüst in Form der ursprünglichen Schnitte (Bild 9) zurück. Eine Reduzie-

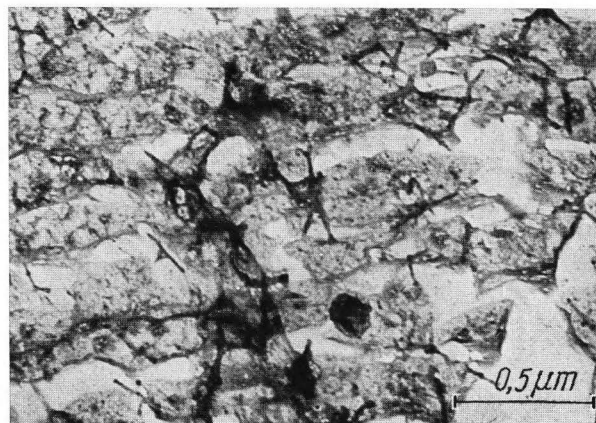


Bild 9. Ultradünnschnitt eines Pb-Silikatglases, mehrmals mit 10%iger HNO₃ geätzt.
(37000:1)

rung zu metallischem Blei war an diesen Lamellen nicht mehr festzustellen, so daß das PbO-reiche Grundglas bei längerem oder wiederholtem Ätzen mit HNO₃ fast restlos entfernt worden ist.

An weiteren Silikatgläsern sollen Ätzverfahren dieser Art mit verschiedenen Reagenzien noch erprobt werden. Die bisherigen Ergebnisse dürften bereits darauf hinweisen, daß man mit Hilfe dieser Ätzmethoden an Ultradünnschnitten von Gläsern und beim Vergleich mit Abdruck-Aufnahmen elektronenmikroskopisch weitere Aufschlüsse über den mikroheterogenen Aufbau von Silikatgläsern wird erhalten können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Dr. med. C. SONNENSCHNIG, Vorstand des Institutes für Hygiene und Mikrobiologie der Universität Würzburg, danke ich für die Ermöglichung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen. Bestens danken möchte ich Herrn Dr. med. J. JÄGER und Fr. Ch. SOJKA für ihre experimentelle Hilfe.

Schrifttum

- [1] ZARZYCKI, J. und MEZARD, R.: A direct electron microscope study of the structure of glass. *Phys. and Chem. Glasses* **3** (1962) S. 163—166.
- [2] SCHMIDT, K. A. F.: Das Grenzflächenproblem bei glasfaserverstärkten Kunstharzen. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) H. 1, S. 1—15.
- [3] RAMSAUER, R.: Über Schneidversuche an Glas und die Wirkung der Schneidflüssigkeit. *Glastechn. Ber.* **26** (1953) S. 296.
RAMSAUER, R.: Freie Grenzflächenenergie und Spannungsauslösung an spröden Körpern. *Naturwiss.* **40** (1953) S. 336.
- [4] COENEN, M.: Mechanische Relaxation von Silikatgläsern eutektischer Zusammensetzung. *Z. Elektrochem.* **65** (1961) S. 903—908.
- [5] MERKER, L.: Zum Verhalten von Halogeniden in Bleigläsern. Vortrag auf der 37. Glastechn. Tagung in Münster, Mai 1963.
- [6] DIETZEL, A.: Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Struktur von Glasschmelzen. *Kolloid-Z.* **100** (1942) S. 368—380. [Ref. *Glastechn. Ber.* **21** (1943) S. 17.]
DIETZEL, A.: Praktische Bedeutung und Berechnung der Oberflächenspannung von Gläsern, Glasuren und Emails. *Sprechsaal* **75** (1942) S. 82—85. [Ref. *Glastechn. Ber.* **20** (1942) S. 119.] (40041)