DK 666.117.4:666.113.2.45'36'28:666.113.2.47'36'28:666.113.2.821'36'28:620.193.23

# Hydrolytische Resistenz von Caesiumsilicatgläsern *)

Von Otto-Eberhard Klinger und Ludvik Žagar, Aachen

(Mitteilung aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde, Abteilung Glaskunde und Glashüttenkunde, der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen)

(Eingegangen am 14. April 1975)

In den ternären Systemen $SiO_2$–$Cs_2O$–BeO, $SiO_2$–$Cs_2O$–ZnO und $SiO_2$–$Cs_2O$–$TiO_2$ wurden Gläser gefunden, die bei hohem Caesiumgehalt gute Wasserbeständigkeit und günstige Schmelz- sowie Verarbeitungseigenschaften besaßen. In diesen Grundsystemen wurden zahlreiche mehrkomponentige Kombinationen untersucht, wobei sich als zusätzlich stabilisierende Komponenten $ZrO_2$ und $SnO_2$, einzeln und gemeinsam eingeführt, bewährten. Die Schmelzeigenschaften der außerordentlich viskosen berylliumhaltigen Gläser ließen sich durch $Li_2O$-Zusätze verbessern, ohne daß dabei die Wasserbeständigkeit entscheidend gelitten hätte. Als günstigstes erwies sich im System $SiO_2$–$Cs_2O$–BeO–$Li_2O$–$ZrO_2$ ein Glas mit 35,36 Gew.-% Caesium, das bei einer Auslaugung nur 0,015 % der im Glas vorhandenen Caesiummenge abgab. Diese relativen Auslaugungswerte wurden auch in den anderen Grundsystemen erreicht, allerdings nur bei Gläsern mit nur 25 bis 27 Gew.-% Caesium. Die Auslaugbarkeit der Gläser wurde zunächst orientierungsmäßig nach dem Verfahren DIN 12111 und später genauer durch flammenfotometrische Untersuchungen beurteilt.

## Hydrolytic resistance of caesium silicate glasses

Glasses of high caesium content but having good chemical durability, melting characteristics and working properties can be found in the systems $SiO_2$–$Cs_2O$–BeO, $SiO_2$–$Cs_2O$–ZnO and $SiO_2$–$Cs_2O$–$TiO_2$. Numerous multi-component glasses based on these systems with $ZrO_2$ and $SnO_2$ as stabilizers, separately or in conjunction, have been investigated. The melting properties of the unusually viscous glasses containing beryllium can be improved by the use of $Li_2O$ without thereby impairing durability. Thus a glass with 35,36 wt. % Cs in the system $SiO_2$–$Cs_2O$–BeO–$Li_2O$–$ZrO_2$ released only 0,015 % of the caesium present in the glass. Similar leaching behaviour was attainable in the other systems but only with glasses having 25 to 27 wt. % Cs. The durability of the glasses was first estimated approximately according to DIN 12111 and later more precisely by flame photometry.

## Résistance hydrolytique de verres de silicate de césium

Dans les systèmes ternaires $SiO_2$–$Cs_2O$–BeO, $SiO_2$–$Cs_2O$–ZnO et $SiO_2$–$Cs_2O$–$TiO_2$, on a trouvé des verres à haute teneur en césium possédant une bonne résistance hydrolytique et des propriétés de fusion et de façonnage favorables. Dans ces systèmes de base, on a étudié de nombreuses combinaisons à plusieurs composants dans lesquelles les composants additionnels $ZrO_2$ et $SnO_2$, introduits séparément ou ensemble, exerçaient une action stabilisatrice. Les propriétés de fusion des verres de béryllium à haute viscosité peuvent être améliorées par des additions de $Li_2O$ sans que la résistance hydrolytique de ces verres n'ait à en souffrir notablement. Dans le système $SiO_2$–$Cs_2O$–BeO–$Li_2O$–$ZrO_2$, le verre le plus favorable se révèle être un verre à 35,36 % pondéraux de césium: au cours d'une lixiviation, il ne cède que 0,015 % du césium présent dans le verre. Ces valeurs relatives de lixiviation sont également atteintes dans les autres systèmes de base, mais uniquement pour des verres ne comportant que 25 à 27 % pondéraux de césium. L'altérabilité des verres a d'abord été appréciée à titre indicatif par la méthode DIN 12111 et a été déterminée ensuite d'une manière plus précise par des études par photométrie de flamme.

Waterton und Turner [1] waren anscheinend die ersten, die sich mit caesiumhaltigen Gläsern befaßt haben. Gläser mit bis 15 Mol-% $Rb_2O$ konnten erschmolzen werden, während Gläser mit der äquivalenten Menge an $Cs_2O$ selbst bei 1650 °C nicht zu erschmelzen waren.

Kühne [2 und 3] hat sich vom theoretischen Standpunkt aus mit caesiumhaltigen Gläsern beschäftigt. In bestimmten Grundgläsern wurde unter anderen Alkalien auch der Einfluß von $Cs_2O$ auf die Dichte, Lichtbrechung, Längenausdehnung und auf den elektrischen Widerstand untersucht. Durch steigenden Gehalt an $Cs_2O$ stiegen auch die entsprechenden Eigenschaftswerte dieser Gläser an. Bezborodov und Bobkova [4] haben folgende Systeme untersucht: $Cs_2O$–$SiO_2$; $Cs_2O$–CaO–$SiO_2$; $Cs_2O$–$Na_2O$–$Al_2O_3$–$SiO_2$. Der Gehalt an $Cs_2O$ variierte bei binären Gläsern in den Grenzen von 8 bis 20 Mol-%. Die Gläser wurden bei 1380 °C erschmolzen und deren Lichtbrechung ermittelt. In einer Fortsetzung dieser Untersuchungen [5] wurden auch Gläser aus dem System $Cs_2O$–PbO–$B_2O_3$ herangezogen.

Brosset [6] hat eine Reihe von Gläsern aus dem System $SiO_2$–$Cs_2O$ röntgenografisch untersucht und deren Dichte gemessen. Der $Cs_2O$-Gehalt bewegte sich in Grenzen von 4 bis 11 Mol-%. Die Ergebnisse wurden im Zusammenhang mit der möglichen Struktur der $Cs_2O$–$SiO_2$-Gruppen im Glas diskutiert. Schließlich ist die Arbeit von Shmidt und Alekseeva [7] zu erwähnen. In dieser Veröffentlichung wird über glasige Silicate von Kalium, Rubidium und Caesium berichtet. Es wurden Messungen der Lichtbrechung und der Dichte an Gläsern im System $SiO_2$–$Cs_2O$ durchgeführt. Der Gehalt dieser Gläser an $Cs_2O$ wurde von 4 bis 36 Mol-% variiert.

Aus dieser Übersicht geht hervor, daß man sich schon früher eingehend mit caesiumhaltigen Gläsern befaßt hat. Es handelt sich jedoch größtenteils um Dreistoff- und Zweistoffsysteme. Über den Einfluß weiterer möglicher Komponenten auf physikalische und technologische Eigenschaften von Caesiumgläsern ist nichts bekannt geworden. Auf die Notwendigkeit derartiger Erweite-

*) Auszug aus der von der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der Rhein-.Westf. Technischen Hochschule Aachen genehmigten Dissertation von Otto-Eberhard Klinger (1974).

rungen haben schon Bezborodov und Bobkova [5] hingewiesen. Man hat sich auch lediglich auf einige physikalische Eigenschaften der Gläser konzentriert. Nur bei Bezborodov und Bobkova [5] findet man eine Bemerkung, daß die chemische Beständigkeit der Gläser im System $SiO_2$–PbO–$Cs_2O$ bei hohen Caesiumgehalten sehr schlecht ist. Aus der aufgeführten Literatur geht auch hervor, daß die Erweichungstemperatur der untersuchten Gläser sehr niedrig ist und daß man $Cs_2O$ als ein wirksames Flußmittel betrachten kann.

## 1. Problemstellung

Die Notwendigkeit einer Erweiterung der Kenntnisse über caesiumhaltige Gläser ergab sich — ähnlich wie bei den Strontiumgläsern [8] — aus der Kerntechnik und Radiologie. Das radioaktive Isotop Caesium-137 wird als Strahlenquelle für technische und medizinische Bestrahlungsanlagen eingesetzt. Es wird in Mengen von etwa 2 bis 3 MCi jährlich aus Spaltproduktlösungen, wie sie bei der Aufarbeitung verbrauchter Brennelemente von Reaktoren anfallen, isoliert. Dieses radioaktive Caesiumisotop ist neben Strontium-90 der bedeutendste langlebige Strahler unter den Spaltprodukten mit einer Halbwertzeit von 30,1 Jahren. Es entsteht bei der durch Neutronenstrahlung ausgelösten Kernspaltung von ${}_{92}U^{238}$ über das kurzlebige ${}_{53}J^{137}$ und das ebenfalls kurzlebige ${}_{54}Xe^{137}$. Caesium-137 gibt $\beta$-Strahlung ab und geht in ${}_{56}Ba^{137}$ über. Bei 94,6% der Zerfallsakte entsteht zunächst ein angeregtes Barium, das unter Aussendung von Gammastrahlung nach einer Halbwertzeit von 156 s in den Grundzustand übergeht.

Für ${}_{55}Cs^{137}$ wird folgendes Zerfallsschema angegeben:

$$
\begin{array}{l}
{}_{55}Cs^{137} \nearrow \beta^- \; 1{,}18 \text{ MeV } (5{,}4\%) \rightarrow {}_{56}Ba^{137} \\
\qquad\quad \searrow \beta^- \; 0{,}52 \text{ MeV } (94{,}6\%) \rightarrow {}_{56}Ba^{137m} \rightarrow \\
\qquad\qquad\quad \gamma \; 0{,}66 \text{ MeV} \rightarrow {}_{56}Ba^{137}
\end{array}
$$

Die strahlende Substanz muß für die medizinische oder technische Anwendung in eine chemisch stabile, für Kontaminationen ungefährliche Form überführt werden. Eine der Möglichkeiten, dies zu erreichen, besteht im Einbau des Caesiums in ein Glas. Es ergibt sich also die Frage, wie sich caesiumhaltige Gläser verhalten, speziell hinsichtlich ihrer chemischen Resistenz und ganz besonders gegenüber dem Wasserangriff, der ja bei allen alkalihaltigen Gläsern eine Abgabe von Alkali aus dem Glas an das Wasser bewirkt. Über diese Untersuchungen soll im folgenden auszugsweise berichtet werden [9].

## 2. Auswahl und Herstellung der Versuchsgläser

Als Einengung für die Auswahl der möglichen Gläser bestehen noch einige Forderungen: Die für die Herstellung erforderliche Schmelztemperatur sollte möglichst niedrig liegen. Während des Schmelzprozesses soll möglichst wenig Caesium in die Dampfphase übergehen. Die fertigen Gläser sollen bei möglichst guter Resistenz einen möglichst hohen Massenanteil an Caesium enthalten. Die Absorption der auftretenden Strahlung soll gering sein. Diese Forderungen widersprechen sich teilweise, und so ist es erforderlich, Kompromißlösungen zu suchen. Die Entwicklung von geeigneten Gläsern kann aus verständlichen Gründen zunächst nicht mit aktivem Material erfolgen, sondern wird mit stabilem natürlichem Caesium durchgeführt.

Caesium gilt als seltenes Element. Sein Anteil an der Erdrinde wird mit $10^{-7}$ angegeben [10]. Entsprechend seiner Stellung in der ersten Spalte des Periodischen Systems ist es streng einwertig. In den meisten Verbindungen ist es gut wasserlöslich bis stark hygroskopisch. CsOH ist die stärkste bekannte Base. Cs hat mit 71 $cm^3$ das größte Grammatomvolumen aller Elemente und mit 2,74 Å den größten Atomradius. Der Ionenradius ist mit 1,67 Å zumindest als sehr groß zu bezeichnen. Das Ionisationspotential ist mit 3,9 eV das niedrigste aller Elemente. Der Ionenabstand zu Sauerstoff beträgt 3,09 Å. Die Bindung Cs–O hat extremen Ionenbindungscharakter mit 81%. Die Feldstärke (nach Dietzel) schließlich nimmt den minimalen Wert von 0,1 an.

Demnach ist $Cs_2O$ der extreme Netzwerkwandler für ein Silicatglas und müßte zu recht unbeständigen, speziell wasserempfindlichen Gläsern führen. Bei der Suche nach passenden Glassystemen wurde von ternären Gläsern ausgegangen. Die binären Caesiumsilicatgläser sind alle mehr oder weniger gut wasserlöslich, und man kann aus den Ergebnissen an binären Gläsern keine Schlüsse auf das Verhalten von ternären Gläsern ziehen. An erster Stelle war also eine Entscheidung hinsichtlich der Auswahl der dritten Komponenten zu treffen. Diese Komponenten bestimmen ganz entscheidend das chemische Verhalten des Glases. Ihre Bedeutung wird auch durch ihren hohen Anteil im Glas unterstrichen, der etwa 20% beträgt. Grundsätzlich käme als dritte Komponente jedes Alkali-, Erdalkali- oder andere Metalloxid in Frage. Jedoch wurde durch Vorversuche mit einer großen Anzahl von Oxiden ermittelt, daß neben den Erdalkalioxiden lediglich $TiO_2$ noch in hinreichender Menge in ein Caesiumsilicatglas eingebaut werden kann.

Bei der Herstellung der Gläser wurde von analysenreinen Ausgangssubstanzen ausgegangen. Verwendet wurden vorwiegend die Oxide oder die Carbonate der Komponenten. Die Schmelzen wurden im Platintiegel in einem elektrisch beheizten Kammerofen an Luft, also in oxidierender Atmosphäre, durchgeführt. Zur Senkung der Verdampfung von Caesiumoxid während der Schmelze wurden die Gemenge zuvor unterhalb von 1000 °C gesintert. Mit Rücksicht auf die Verdampfung wurden die Schmelztemperaturen möglichst niedrig gehalten und die Schmelzzeiten so kurz wie möglich angesetzt. Danach wurden die Glasschmelzen ausgegossen und konnten bei Zimmertemperatur rasch auskühlen. Der Einfluß verschiedener Schmelztemperaturen und unterschiedlicher Kühlgeschwindigkeiten wurde in Kontrollversuchen ermittelt. Durch Wägung des Gemenges vor und nach dem Sintern und des Glases nach der Schmelze wurden genaue Angaben über die Gewichtsverluste erhalten.

## 3. Untersuchungsverfahren

Grundlegendes Untersuchungsverfahren der erhaltenen Gläser war die Wasserauslaugung von Glasgrieß bei 98 °C über 1 h Dauer in enger Anlehnung an die DIN 12111. Die ausgelaugten Mengen wurden durch Titration oder durch flammenfotometrische und fotometrische Analyse bestimmt. Teilweise wurden ergänzend gravimetrische Bestimmungen der ausgelaugten Mengen durchgeführt.

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Variation der dritten Komponente

Tabelle 1 vermittelt einen Überblick darüber, welch großen Bereich der Resistenz man überstreichen kann durch Variation der dritten Komponente einerseits und der prozentualen Zusammensetzung andererseits. Die angegebenen Zusammensetzungen sind bereits im Hinblick auf die Resistenz günstige Lösungen. Geringere MeO-Anteile führen zu weniger beständigen Gläsern, höhere MeO-Anteile sind nicht mehr in allen Systemen ohne Schwierigkeiten in der Schmelze löslich. $Cs_2O$-Gehalte über 16 Mol-% ergeben indiskutabel schlecht beständige Gläser, während andererseits bei Gehalten unter 10% die Forderung nach hohem Caesiumgehalt der Gläser nicht mehr erfüllt wird.

Die angegebenen Variationen der Zusammensetzung bewirken Veränderungen der Auslaugung bis zu einem Faktor 100 für das cadmiumstabilisierte Glas. Variationen der dritten Komponente führen zu Unterschieden der Auslaugung bis zu einem Faktor 85 für prozentual gleich zusammengesetzte Gläser.

Den Ergebnissen der Tabelle 1 folgend, ist die Auswahl geeigneter dritter Komponenten leicht zu treffen: BeO und ZnO. Eine weitere geeignete dritte Komponente ist $TiO_2$, das in der Tabelle nicht enthalten ist.

In Bild 1 ist die Auslaugung von Caesiumsilicatgläsern mit Zinkoxid als dritter Komponente angegeben. Der Zinkoxidgehalt wurde einmal mit 18, einmal mit 24 Mol-% konstant gehalten, während $SiO_2$ durch steigende $Cs_2O$-Gehalte ersetzt wurde. Aufgetragen ist das Titrationsergebnis der Auslaugungsflüssigkeit entsprechend DIN 12111 über dem Caesiumgehalt. Außerdem sind die in dieser Norm festgesetzten hydrolytischen Klassen angegeben. Es ist daraus zu ersehen, daß einige dieser Gläser den Forderungen der hydrolytischen Klasse 1 genügen.

Tabelle 1. Vergleichsserien ternärer Caesiumsilicatgläser mit Erdalkalioxiden: Glasgrießauslaugung in ml $^n/100$ HCl pro g Grieß

| Serie: | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| BeO | 0,88 | 0,14 | 0,07 |
| MgO | 2,56 | 0,90 | 0,63 |
| CaO | 2,14 | 1,33 | 1,28 |
| ZnO | 1,40 | 0,25 | 0,06 |
| SrO | 4,8 | 2,3 | 2,4 |
| CdO | 12,9 | 0,65 | 0,12 |
| BaO | 51 | 4,3 | 5,1 |

Zusammensetzung in Mol-%:
Serie 1: 64 $SiO_2$, 16 $Cs_2O$, 20 MeO
Serie 2: 70 $SiO_2$, 12 $Cs_2O$, 18 MeO
Serie 3: 70 $SiO_2$, 9 $Cs_2O$, 21 MeO

Für den Einsatz des Glases als Träger einer radioaktiven Komponente interessiert vor allem, welcher Anteil des eingebauten Isotops in Lösung geht. In Bild 2 wurde daher die analytisch ermittelte ausgelaugte Menge bezogen auf die ursprünglich im Glas vorhandene Menge an $Cs_2O$ bzw. $SiO_2$. Diese Angabe erhält natürlich erst dann einen Sinn, wenn sie auch auf eine bestimmte Oberfläche bezogen wird. Die Oberfläche betrug für die nach DIN 12111 hergestellten Grieße 140 $cm^2$ für 0,4 $cm^3$ Glas. Bild 3 gibt die entsprechenden Werte für Caesiumsilicatgläser mit Berylliumoxid als dritter Komponente wieder. Bei diesem System erfolgt der Übergang vom flachen zum steilen Kurventeil erst bei 13 Mol-% $Cs_2O$, jedoch der grundsätzliche Verlauf der Auslaugung in Abhängigkeit vom Caesiumgehalt ist dem der zinkoxidhaltigen Gläser sehr ähnlich.

Bei Ersatz von $SiO_2$ durch steigende Mengen der dritten Komponente unter Beibehaltung des Caesiumoxidgehaltes verringern sich die Auslaugungsraten. In Bild 4 sind Beispiele für 12 und für 15 Mol-% Caesiumoxid angeführt. Oberhalb von 20 Mol-% der dritten

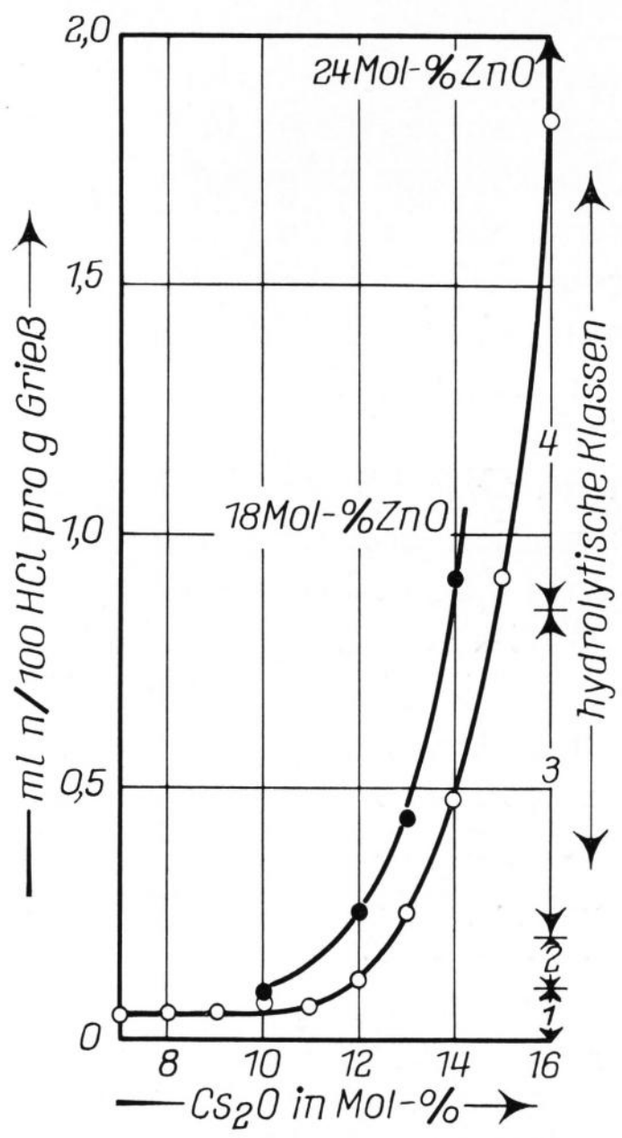


Bild 1. Glasgrießauslaugung an Gläsern des Systems $SiO_2$–$Cs_2O$–ZnO; Ersatz von $SiO_2$ durch $Cs_2O$.

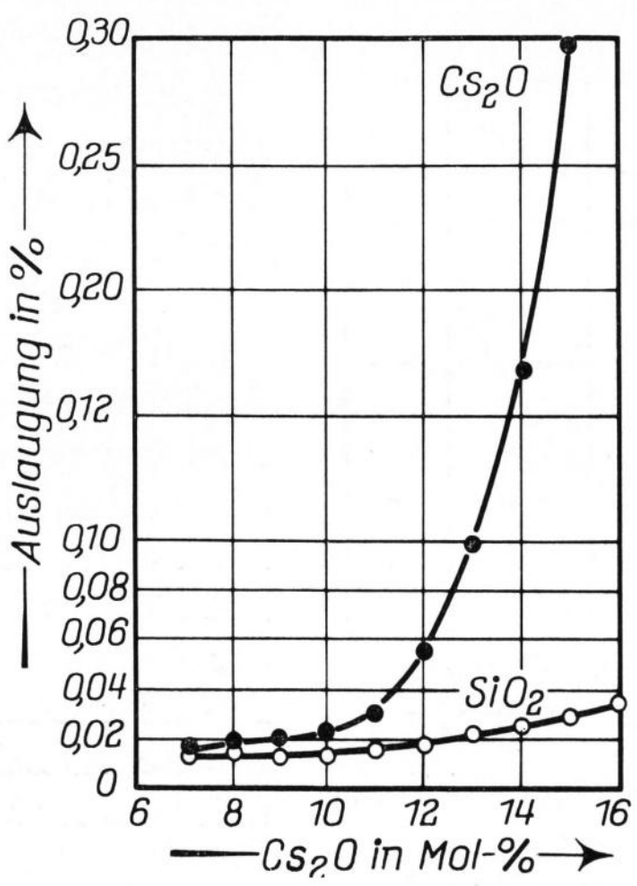


Bild 2. Relative Auslaugung von $Cs_2O$ und $SiO_2$, bezogen auf die im Glas vorhandenen Oxidmengen an Gläsern des Systems $SiO_2$–$Cs_2O$–ZnO mit 24 Mol-% ZnO; Ersatz von $SiO_2$ durch $Cs_2O$.

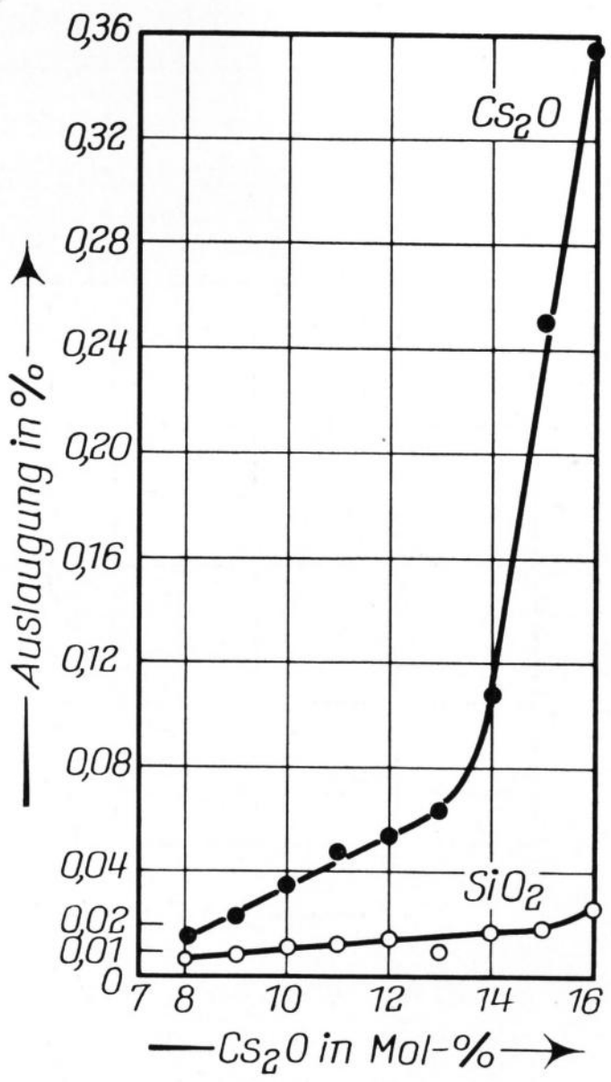


Bild 3. Relative Auslaugung von $Cs_2O$ und $SiO_2$, bezogen auf die im Glas vorhandenen Oxidmengen an Gläsern des Systems $SiO_2$–$Cs_2O$–BeO mit 21 Mol-% BeO; Ersatz von $SiO_2$ durch $Cs_2O$.

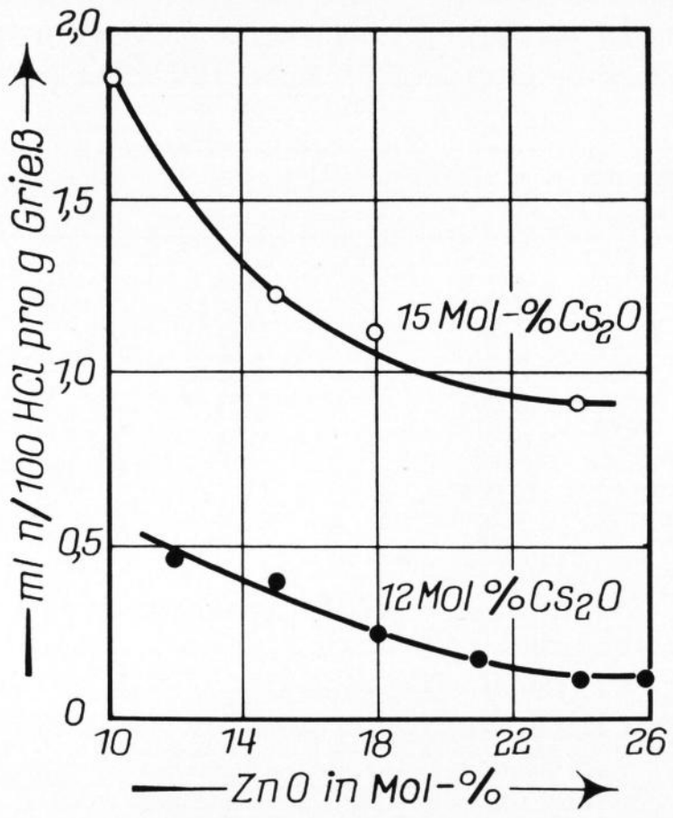


Bild 4. Glasgrießauslaugung an Gläsern des Systems $SiO_2$–$Cs_2O$–ZnO; Ersatz von $SiO_2$ durch ZnO.

Komponente flacht die Kurve stark ab. Zinkoxidgehalte zwischen 22 und 26% sind demnach optimal.

### 4.2. Einführung weiterer Komponenten

Nach Kenntnis der ternären Systeme und Definition beständiger Glaszusammensetzungen innerhalb dieser Systeme bleibt noch die Frage zu untersuchen, ob durch Einführung weiterer Komponenten die ausgelaugten Mengen weiter vermindert werden können. Grundsätzlich ist das möglich, allerdings nicht durch Verwendung von $Al_2O_3$, das sich in diesen Glasschmelzen in nur sehr geringen Mengen lösen läßt; auch nicht mit Hilfe von $B_2O_3$, das in der Caesiumsilicatschmelze die Verdampfung von Caesiumborat bedingt. Am besten eignet sich als vierte Komponente $ZrO_2$ in Mengen von optimal 4 Mol-%. Bild 5 zeigt den Verlauf der Auslaugung beim Ersatz von $SiO_2$ durch steigende Mengen $ZrO_2$ für ein bereits sehr beständiges Ausgangsglas an der oberen Grenze der hydrolytischen Klasse 1. Andere Oxide wie $SnO_2$ oder $Fe_2O_3$ können ebenfalls eingesetzt werden, wirken sich jedoch in geringerem Maße günstig aus. Insgesamt sind die so gegebenen Möglichkeiten nicht sehr bedeutend. Erreicht wurde im Beispiel des Bildes 5

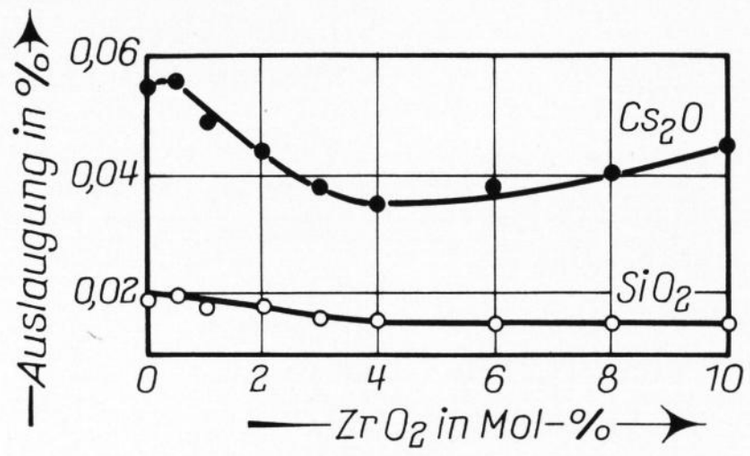


Bild 5. Relative Auslaugung an Gläsern des Systems $SiO_2$–$Cs_2O$–ZnO–$ZrO_2$ mit 24 Mol-% ZnO und 12 Mol-% $Cs_2O$; Ersatz von $SiO_2$ durch $ZrO_2$.

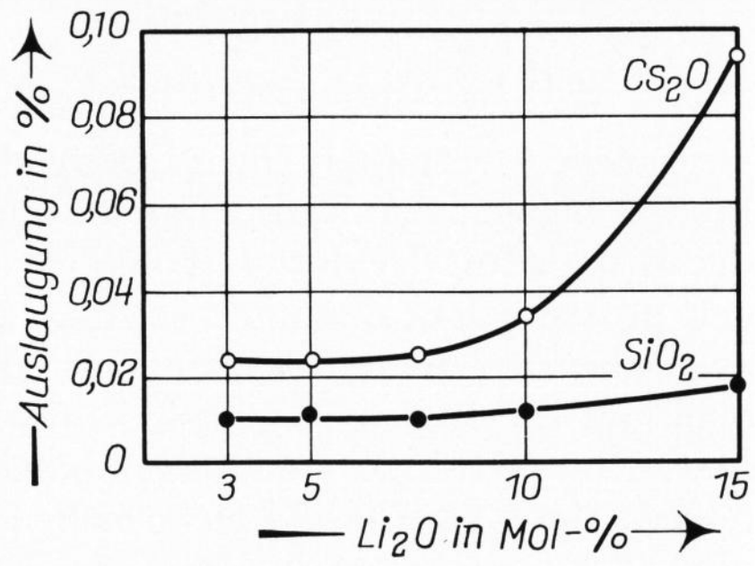


Bild 6. Relative Auslaugung an Gläsern des Systems $SiO_2$–$Cs_2O$–BeO–$Li_2O$ mit 10 Mol-% $Cs_2O$ und 21 Mol-% BeO; Ersatz von $SiO_2$ durch $Li_2O$.

eine Senkung auf minimal 63% der Auslaugung des ternären Grundglases. Dafür müssen dann allerdings gleichzeitig Nachteile, wie die Erhöhung der Viskosität und der Schmelztemperatur, hingenommen werden. Auch die Einführung von gleichzeitig zwei oder drei weiteren Komponenten bewährte sich nicht.

Ganz allgemein kann festgestellt werden, daß Gläser hoher Beständigkeit, speziell berylliumoxidhaltige Gläser, hohe Schmelztemperaturen von 1550 bis 1600 °C erfordern und selbst dann noch hochviskos sind. Es wurde daher versucht, durch Zusatz einer weiteren Komponente die Viskosität der Schmelze bei hohen Temperaturen zu senken, ohne die chemische Beständigkeit des fertigen Glases zu beeinträchtigen. Für diesen Zweck wurde nur eine geeignete Komponente gefunden: Lithiumoxid. Aus Bild 6 ist ersichtlich, daß die Auslaugungswerte eines hochresistenten Glases bei Ersatz von $SiO_2$ durch $Li_2O$ bis zu 7 Mol-% nicht merklich ansteigen. Andererseits konnten durch Zusätze von 5% $Li_2O$ Senkungen der Schmelztemperatur um bis zu 100 °C erreicht werden.

### 4.3. Minimalwert der Auslaugung

In Bild 7 ist für 11 ausgewählt resistente Glassysteme und für optimal zusammengesetzte Gläser innerhalb dieser Systeme die ausgelaugte Menge in Prozent von der im Glas vorhandenen Menge aufgetragen über dem Gewichtsprozentsatz von Caesium im Glas. Aus dieser Darstellung geht hervor, daß ein gewisser Minimalwert der relativen Auslaugung nicht mehr unterschritten werden kann, daß wohl durch geeignete Wahl der Systeme und Zusammensetzungen verschieden hohe Konzentrationen von Caesium im Glas bis zu dieser optimalen Resistenz stabilisiert werden können. Diese minimale Auslaugung beträgt etwa 0,01%. Das bedeutet, daß bei der Auslaugung bei 98 °C über 1 h das Alkali aus einer 3 nm dicken Oberflächenschicht in die Lösung übergeht. Die Erklärung für das Bestehen dieser unteren Grenze der Auslaugung kann aus Bild 2 entnommen werden: In dieser Größenordnung liegt die aus dem Netzwerk gelöste Kieselsäuremenge. Auch die Kieselsäure löst sich in einer 3 nm dicken Schicht.

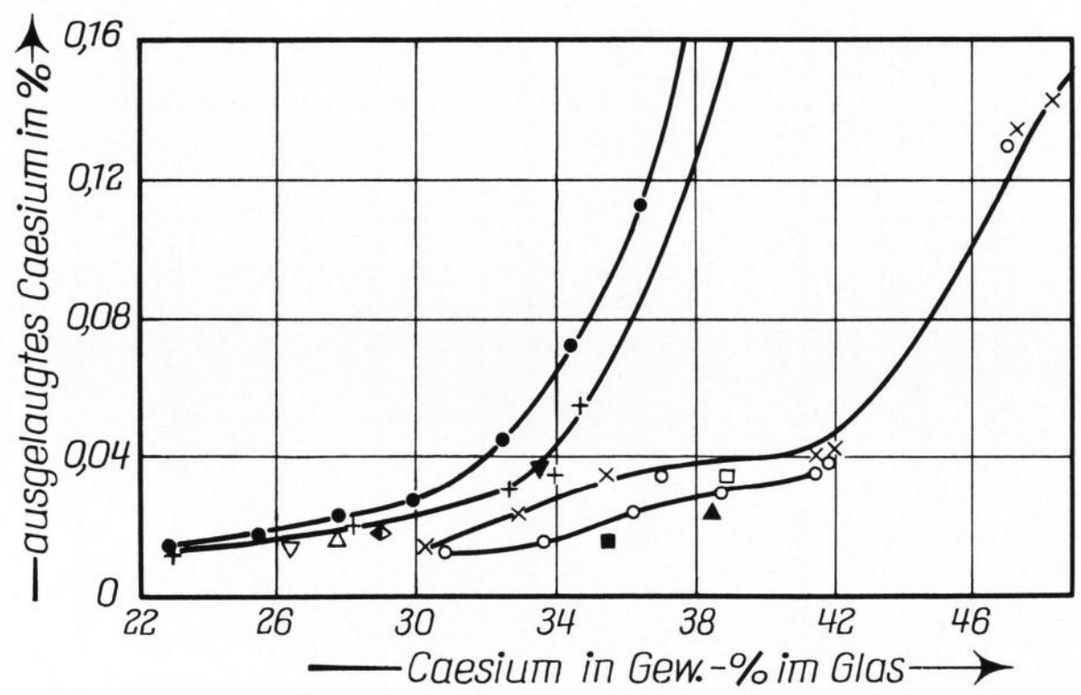


Bild 7. Relative Auslaugung optimaler Gläser verschiedener Systeme.

○ : $SiO_2$–$Cs_2O$–BeO–$Li_2O$;
● : $SiO_2$–$Cs_2O$–$TiO_2$;
× : $SiO_2$–$Cs_2O$–BeO;
+ : $SiO_2$–$Cs_2O$–ZnO;
▽ : $SiO_2$–$Cs_2O$–ZnO–$ZrO_2$–$SnO_2$;
△ : $SiO_2$–$Cs_2O$–ZnO–$SnO_2$;
◇ : $SiO_2$–$Cs_2O$–ZnO–$Al_2O_3$;
□ : $SiO_2$–$Cs_2O$–BeO–$ZrO_2$;
■ : $SiO_2$–$Cs_2O$–BeO–$Li_2O$–$ZrO_2$;
▲ : $SiO_2$–$Cs_2O$–BeO–ZnO–$Li_2O$–$ZrO_2$;
▼ : $SiO_2$–$Cs_2O$–$TiO_2$–$ZrO_2$.

---

Die vorliegende Arbeit ist ein Teil des Forschungsvorhabens, das vom Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft, Bonn, finanziert wird. Die Autoren danken insbesondere Herrn Ministerialrat Dr. K. Giese für seine Anregungen und für sein stets förderndes Interesse an diesem Forschungsprojekt.

## 5. Literatur

[1] Waterton, S. C. und Turner, W. E. S.: Some properties of mixed alkali-lime-silica glasses containing lithia, soda, potash and rubidia. J. Soc. Glass Technol. **18** (1934) S. 268 – 285.

[2] Kühne, K.: Untersuchungen über die Eigenschaften hochkieselsäurehaltiger Gläser bezüglich der ins Glas eingebauten Ionen und deren Stellung im periodischen System der Elemente. Silikattechn. **6** (1955) S. 190 – 200. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 330.]

[3] Kühne, K.: Systematische Untersuchungen an Gläsern bezüglich ihrer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Stellung der ins Glas eingebauten Ionen im System der Elemente. Silikattechn. **7** (1956) S. 451 – 465. [Ref. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 478.]

[4] Bezborodov, M. A. und Bobkova, N. M.: Einfluß von Caesium auf die Lichtbrechung von Silicatgläsern. (Orig. russ.) Dokl. Akad. Nauk SSSR **116** (1957) S. 652 – 655.

[5] Bezborodov, M. A. und Bobkova, N. M.: Caesiumgläser. Silikattechn. **10** (1959) S. 584 – 586. [Ref. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 267.]

[6] Brosset, C.: Some aspects on the structure of glasses with high silica content. In: Abh. VIII. Internat. Keram. Kongr., Kopenhagen 1962, S. 15 – 20.

[7] Shmidt, Yu. A. und Alekseeva, Z. D.: Glasartige Silicate von Kalium, Rubidium und Caesium. (Orig. russ.) Ž. prikl. Chim. **37** (1964) S. 2299 – 2303. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 66.]

[8] Žagar, L. und Lüneberg, H.: Untersuchungen von glasigen Systemen mit SrO als Hauptbestandteil. Glastechn. Ber. **44** (1971) S. 345 – 353.

[9] Klinger, O.-E.: Untersuchungen von glasigen Systemen mit Cäsiumoxid als wichtigster Komponente unter besonderer Berücksichtigung der hydrolytischen Resistenz. Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen, Fak. f. Bergbau u. Hüttenwes., Dr. rer. nat.-Diss. 1974. [Ref. Glastechn. Ber. **47** (1974) Nr. 6, 74R0852.]

[10] Suess, H. E. und Urey, H. C.: Abundances of the elements. Rev. mod. Phys. **28** (1956) S. 53 – 74.

75R1247