GLASTECHNISCHE BERICHTE 279

Zeitschrift für Glaskunde

Herausgegeben von der

DEUTSCHEN GLASTECHNISCHEN GESELLSCHAFT E.V.

Nachdruck nur mit ausdrücklicher Genehmigung der Schriftleitung gestattet
Die Herstellung einzelner Fotokopien für wissenschaftliche Zwecke ist erlaubt

39. Jahrgang | Juni 1966 | Heft 6

DK 541.123.2:546.33'284:546.212:666.11.01:539.213.1

Untersuchungen an Gläsern und Schmelzen im System Na_2SiO_3-H_2O

Von Horst Scholze und Georg Gliemeroth, Berlin

(Mitteilung aus dem Institut für Glas, Keramik und Bindemittel der Technischen Universität Berlin)

(Eingegangen am 1. Dezember 1965)

Durch Erhitzen von $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ entstehen Schmelzen mit geringeren Wassergehalten, die beim Abkühlen glasig erstarren, bei Zimmertemperatur aber bereits erweichen. An Gläsern bzw. Schmelzen der Zusammensetzung $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$ mit n = 2,5 bis 9 wurden Viskosität, Dichte und Brechungsindex gemessen und daraus Sauerstoffvolumen und Refraktion berechnet. Diese Werte werden im Zusammenhang mit bekannten Werten des Systems Na_2SiO_3-H_2O diskutiert. Der Strukturvorschlag von Bertaut [1] für $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$ als $Na_2[Si(OH)_6]$ ist mit den Meßergebnissen verträglich und konnte durch Ultrarot- und Röntgenfluoreszenzmessungen bewiesen werden. Die Glasbildung ist auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen.

Na_2SiO_3 kann man durch schnelles Abschrecken glasig erhalten. Mehreren Verfassern gelang auch die Herstellung der glasigen Form des H_2O, wobei hier nur auf die Arbeit von Pryde und Jones [2] verwiesen sei, die die Transformationstemperatur des glasigen H_2O zu etwa —130 °C bestimmen konnten. Vor kurzem berichtete Bertaut [1] über Untersuchungen an Schmelzen der Zusammensetzung $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$ mit n = 2 bis 4, die beim Abkühlen unter den Nullpunkt ebenfalls glasig erstarren, aber bei Zimmertemperatur bereits erweichen. Diese tiefen Erweichungstemperaturen sind für Natriumsilicatgläser, auch wenn sie stark wasserhaltig sind, auffallend. Noch bemerkenswerter ist der Strukturvorschlag von Bertaut, der dem Glas der Zusammensetzung $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$ in Analogie zum $Na_2[SiF_6]$ die Struktur $Na_2[Si(OH)_6]$ zuordnet, ohne genauere Beweise dafür zu erbringen.

Dieser Vorschlag fällt in doppelter Hinsicht aus dem üblichen Rahmen der Strukturvorstellungen über Gläser. Bisher war man gewohnt, dem Silicium die Koordinationszahl (KZ) 4 zuzuschreiben und Glasbildung nur bei KZ $\leq$ 4 anzunehmen. Beides trifft für den Bertautschen Vorschlag nicht zu. Es sind aber auch schon andere Ausnahmen bekannt. So steht seit längerem fest, daß das Si in einigen Si-organischen Verbindungen in der KZ 6 auftritt, wobei diese KZ durch eine bestimmte Konfiguration der organischen Komponente stabilisiert wird, z. B. durch Sauerstoffatome in Ortho-Stellung in aromatischen Verbindungen. Auch durch hohen Druck ist die KZ 6 zu erreichen, wie sie in der SiO_2-Modifikation Stischowit [3] vorliegt. Diese Substanzen bilden aber keine Gläser. Jedoch hat Brady [4] gefunden, daß in Gläsern auf TeO_2-Basis das Te in KZ 6 vorliegt. Auf Grund seines viel größeren Ionenradius ist das Te-Ion aber nicht mit dem Si-Ion vergleichbar.

Es ist deshalb das Ziel dieser Arbeit, die Struktur des $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$-Glases aufzuklären, wobei der Wassergehalt variiert wird, um Aussagen über das ganze System Na_2SiO_3-H_2O machen zu können. Dazu werden zunächst die klassischen Methoden der Messung der Viskosität und der Refraktion (aus Dichte und Lichtbrechung) herangezogen, die dann durch ergänzende Ultrarot- und Röntgenfluoreszenzmessungen vervollständigt werden.

1. Meßergebnisse und deren Diskussion

Als Ausgangssubstanz diente kristallines $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ der Firma Roth, Karlsruhe. Die Analyse ist in einer früheren Arbeit [5] angegeben. Beim Erhitzen beginnt diese Substanz ab 50 °C zu schmelzen, ab 80 °C bildet sich eine klare Schmelze und bei 102 °C beginnt das Sieden. Durch den dabei eintretenden Wasserverlust steigt die Siedetemperatur weiter an. Die Einstellung bestimmter Siedetemperaturen ermöglicht die Herstellung von Schmelzen mit definiertem Wassergehalt. Der quantitative Zusammenhang ist in [5] ebenfalls dargestellt. Eine Siedetemperatur von 129,8 °C entspricht der Zusammensetzung $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$. Für die folgenden Versuche wurden $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$-Schmelzen mit n = 2,5 bis 9 hergestellt. Beim Abkühlen auf —40 °C erstarren die Schmelzen mit Wassergehalten n < 5 glasig.

Zur besseren Einordnung der Versuchsergebnisse in das System Na_2SiO_3-H_2O erfolgt die Kennzeichnung der Wassergehalte durch den Molenbruch x_{H_2O}, der sich aus der Molzahl n nach $x_{H_2O} = n:(n + 1)$ ergibt.

1.1. Viskosität

Die Transformationstemperaturen konnten in einer früheren Arbeit [5] durch Dampfdruckmessungen bestimmt werden. Die Bestätigung dieser Werte erfolgte mit dem von Lehmann und Ohnemüller [6] beschriebenen Frostdilatometer. Geringere Viskositäten wurden durch Messen der Fallgeschwindigkeit von Edelstahlkugeln in den Schmelzen bestimmt. Die Größenverhältnisse waren dabei so gewählt worden, daß die Auswertung nach der einfachen Stokesschen Formel möglich war.

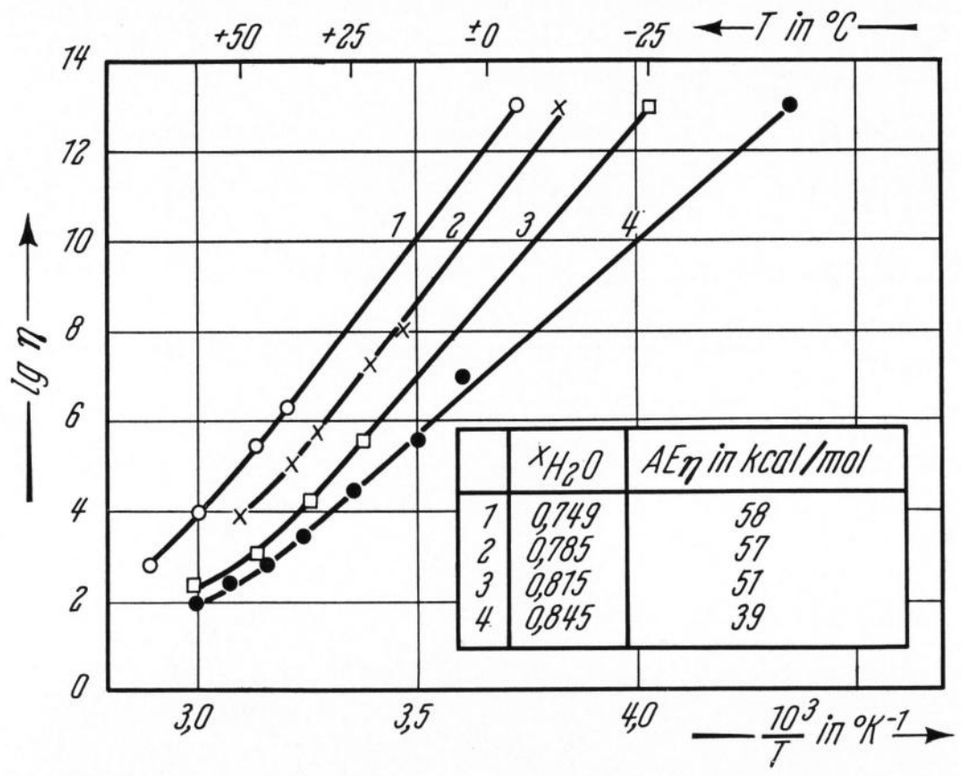

Bild 1. Viskositätsverlauf einiger Schmelzen im System Na_2SiO_3-H_2O.

Bild 1 zeigt die sich daraus ergebenden Viskositätskurven einiger Zusammensetzungen, die demnach bei Raumtemperatur im schmelzflüssigen Zustand vorliegen. Für die Zusammensetzung $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$ ($x_{H_2O} = 0{,}75$) liegt die Transformationstemperatur bei —4,7 °C. Mit Ausnahme dieser verhältnismäßig tiefen Temperatur zeigen die Viskositätskurven einen normalen Verlauf, so daß diese Messungen allein keine weitere Aussage gestatten.

1.2. Refraktion

Die Dichte wurde bei den Schmelzen geringer Viskosität mit einem Aräometer und bei den Schmelzen hoher Viskosität nach der Auftriebsmethode in Xylol mit einer Genauigkeit von ± 0,01 g/cm³ bestimmt. Die Brechungsindizes wurden mit einem Jelly-Refraktometer (Genauigkeit ± 0,001) gemessen.

Tabelle 1 bringt die Dichtewerte für 20 °C, die im hier untersuchten Bereich $x_{H_2O} = 0{,}725$ bis 0,889 mit

Tabelle 1. Dichten und spezifische Sauerstoffvolumina einiger Schmelzen im System Na_2SiO_3-H_2O

x_{H_2O}	ϱ 20 °C in g·cm⁻³	V_O in cm³	Bemerkungen
0,000	2,566	15,85	ϱ berechnet nach [7]
0,010	2,575	15,76	extrapoliert nach [8]
0,725	2,037	14,76	
0,758	1,992	14,61	
0,773	1,979	14,47	
0,785	1,957	14,43	
0,816	1,896	14,35	
0,839	1,823	14,42	
0,852	1,782	14,48	
0,867	1,740	14,45	
0,879	1,696	14,52	
0,889	1,660	14,57	
0,958	1,150	17,94	nach [9]
0,982	1,066	17,99	nach [9]
1,000	0,998	18,04	

steigendem H_2O-Gehalt monoton abnehmen. Aus früheren Untersuchungen [8] ist bekannt, daß in Silicatgläsern geringe Wassergehalte zu einer Dichteerhöhung führen. Diese Werte sind zugleich mit Messungen an Lösungen ebenfalls in Tabelle 1 aufgenommen worden. Im Gesamtsystem muß danach auf der Na_2SiO_3-Seite ein Dichtemaximum vorhanden sein.

Bessere Aussagen sind möglich, wenn man das Volumen der Sauerstoffionen berechnet, die im wesentlichen die Raumerfüllung bestimmen. Dieses spezifische Sauerstoffvolumen ergibt sich nach

$$V_O = \frac{\overline{M}}{\varrho} \cdot \frac{1}{\Sigma x_i y_i} \tag{1}$$

(mit den Größen $\overline{M}$ = mittleres Molekulargewicht, ϱ = Dichte, x_i = Molenbruch der Komponente i und y_i = Zahl der Sauerstoffe der Komponente i).

Tabelle 1 und besonders Bild 2 lassen die Ausnahmestellung der hier untersuchten Gläser erkennen. Bei $x_{H_2O} = 0$, also im Na_2SiO_3-Glas, liegen $[SiO_4]$-Tetraeder vor. Die normalerweise darin gelösten Wassermengen sind in Form von OH-Gruppen eingebaut. In den wäßrigen Lösungen (nahe $x_{H_2O} = 1$) sind vorwiegend H_2O-Moleküle vorhanden, während die Silicatkomponente größere Anionen durch Zusammenlagern mehrerer $[SiO_4]^{4-}$-Ionen bildet. Nach MARKHASEV und SEDLETSKII [10] sollen diese Komplexe beim Metasilicat aus etwa 4 $[SiO_4]$-Tetraedern bestehen. Die Schmelzen um $x_{H_2O} = 0{,}8$ zeigen dagegen viel geringere V_O-Werte, also eine wesentlich dichtere Packung, die mit der Annahme des Auftretens von $[Si(OH)_6]$-Gruppen in Einklang steht.

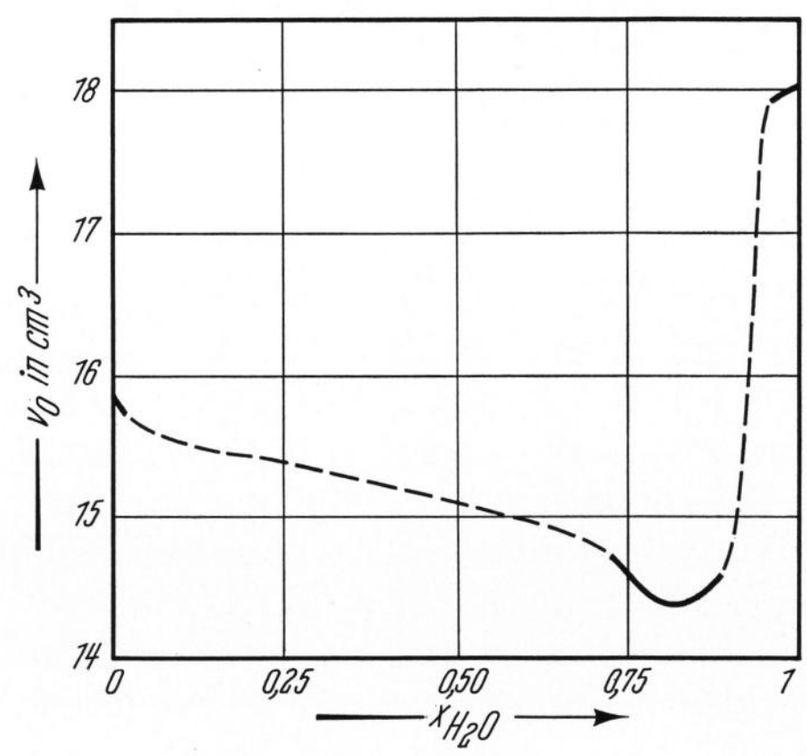

Bild 2. Spezifische Sauerstoffvolumina für 20 °C im System Na_2SiO_3-H_2O.

Zur Berechnung der Molrefraktion nach

$$\mathfrak{R} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\overline{M}}{\varrho} \tag{2}$$

wurden die Brechungsindizes n bei 20 °C an einer größeren Zahl von Zusammensetzungen gemessen, woraus die in Tabelle 2 enthaltenen Werte interpoliert

Tabelle 2. Brechungsindizes, Gesamtmolrefraktionen und H_2O-Teilrefraktionen für 20 °C im System Na_2SiO_3-H_2O

x_{H_2O}	ϱ in g·cm⁻³	n_D	$\mathfrak{R}$ in cm³	$\mathfrak{R}_{H_2O}$ in cm³	Bemerkung
0,010	2,575	—	—	3,20	nach [8]
0,725	2,037	1,493	6,65	—	
0,750	2,008	1,490	6,34	3,20	
0,775	1,973	1,485	6,01	3,12	
0,800	1,928	1,478	5,70	3,16	
0,825	1,868	1,471	5,42	3,46	
0,850	1,792	1,462	5,15	3,58	
0,875	1,710	1,449	4,86	3,40	
0,900	1,610	1,433	4,57	3,43	
1,000	0,998	1,333	3,71	3,71	

wurden. Diese Tabelle enthält außerdem noch die interpolierten Dichtewerte, die Molrefraktionen und die

H_2O-Teilrefraktionen. Letztere Werte stellen den Beitrag des „Wassers" an der Gesamtrefraktion dar. Sie ergeben sich aus den Gesamtrefraktionen $\mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}_2$ zweier Zusammensetzungen mit $x_{H_2O,1}$ bzw. $x_{H_2O,2}$ nach

$$\mathfrak{R}_{H_2O} = \frac{\mathfrak{R}_1 (1 - x_{H_2O,2}) - \mathfrak{R}_2 (1 - x_{H_2O,1})}{x_{H_2O,1} - x_{H_2O,2}}. \qquad (3)$$

Durch die Differenzenbildung zeigen die $\mathfrak{R}_{H_2O}$-Werte eine große Fehlerbreite von $\pm$ 0,14 cm³. Trotzdem läßt Tabelle 2 erkennen, daß bis etwa $x_{H_2O} = 0{,}8$ die $\mathfrak{R}_{H_2O}$-Werte mit 3,2 nahezu konstant bleiben, um sich dann dem Wert des reinen Wassers zu nähern. In [8] konnte gezeigt werden, daß der geringe $\mathfrak{R}_{H_2O}$-Wert von 3,2 durch im Glas vorhandene gebundene OH-Gruppen bedingt ist. Nimmt man für $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$ die Struktur $Na_2[Si(OH)_6]$ an, dann ist derselbe $\mathfrak{R}_{H_2O}$-Wert zu erwarten und wird auch nach Tabelle 2 beobachtet. Bei noch höherem x_{H_2O} ist wieder mit H_2O-Molekülen zu rechnen, so daß die $\mathfrak{R}_{H_2O}$-Werte dem des reinen H_2O zustreben.

1.3. Ultrarotspektrum

Die Ergebnisse der bisherigen Messungen sind zwar mit dem Strukturvorschlag $Na_2[Si(OH_6)]$ verträglich, sind aber kein Beweis dafür. Mit der Ultrarotspektroskopie kann man nun unterscheiden, ob das „Wasser" in einer Substanz in Form von H_2O-Molekülen oder OH-Gruppen vorliegt [11] und auch Aussagen über die Koordinationszahl machen.

Die entsprechenden Messungen wurden mit einem Ultrarotspektrograf der Firma Leitz, Wetzlar, mit NaCl-Prisma durchgeführt. Dazu wurde die Substanz zwischen zwei Mikroskopdeckgläschen gebracht, deren Eigenabsorption durch Einbringen einer entsprechenden Anordnung in den Vergleichsstrahlengang kompensiert wurde. Mit Hilfe eines Kühlmantels wurden die Proben auf —40 °C gekühlt. Einleiten von getrockneter Luft in den Probenraum verhinderte ein Beschlagen der Proben.

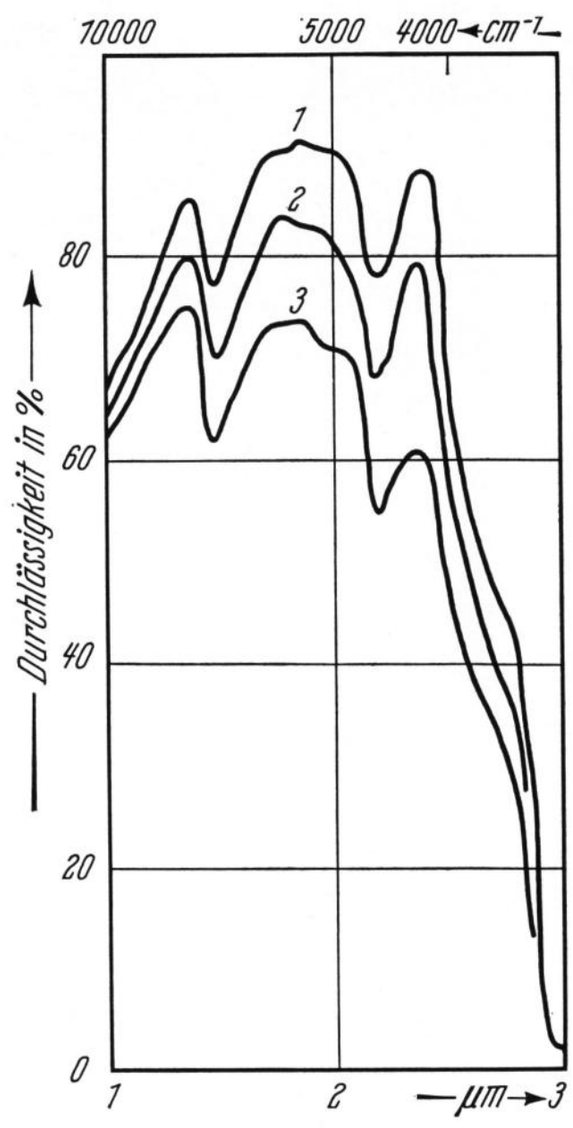

Bild 3. Ultrarotspektren einiger Gläser des Systems Na_2SiO_3-H_2O. (T = 40 °C, d = 10 μm). Kurve 1: $x_{H_2O} = 0{,}750$, Kurve 2: $x_{H_2O} = 0{,}776$, Kurve 3: $x_{H_2O} = 0{,}780$.

Bild 3 zeigt einige Spektren im nahen Ultrarot. Durch den hohen Wassergehalt tritt im Bereich der normalen OH-Bande bei 3 μm fast vollständige Absorption ein. Bei 1,5 μm ist die erste Oberschwingung dieser Bande zu erkennen, die keine weitere Aussage erlaubt. Wichtig ist dagegen der Bereich von 1,9 bis 2,2 μm, in dem die Kombinationsschwingungen aus OH-Valenz- und H_2O- bzw. Si-OH-Deformationsschwingung liegen. Nach [11] zeigt eine Bande bei 1,9 μm das Vorliegen von H_2O-Molekülen, eine Bande bei 2,2 μm das von Si-OH-Gruppen an. Aus Bild 3 ergibt sich damit eindeutig, daß bei $x_{H_2O} = 0{,}75$ nur Si-OH-Gruppen vorhanden sind, was die Formel $Na_2[Si(OH)_6]$ bestätigt. Mit steigendem H_2O-Gehalt beginnt die Bande bei 1,9 μm aufzutreten, d. h. zusätzliches Wasser liegt in Form von H_2O-Molekülen vor.

Die höhere Koordinationszahl des Si muß sich im anschließenden UR-Spektrum bemerkbar machen. Den Wellenlängenbereich von 6 bis 15 μm zeigt Bild 4, das

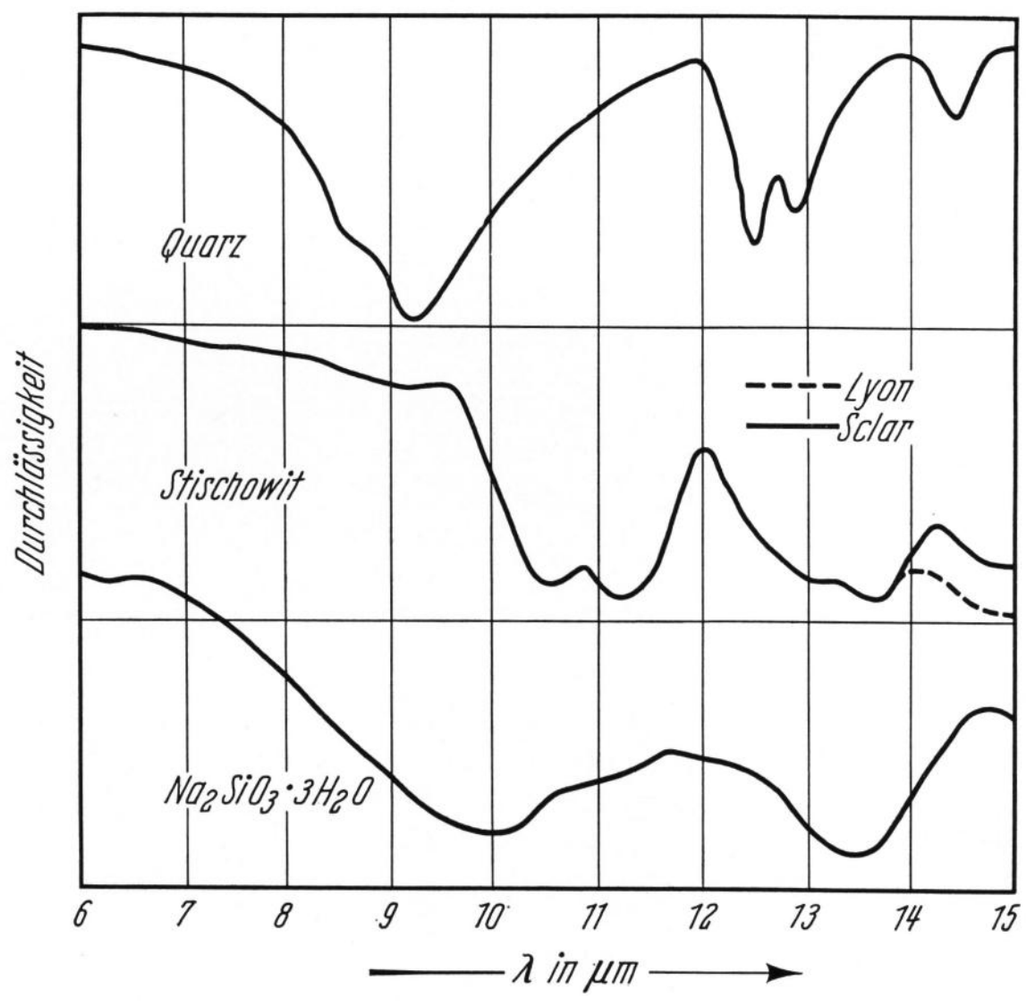

Bild 4. Ultrarotspektren von Quarz, Stischowit und $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$.

zum Vergleich noch die Spektren von Quarz und Stischowit enthält. Letzteres Spektrum wurde den Arbeiten von Lyon [12] und Sclar, Carrison und Schwartz [13] entnommen. Die bei dieser SiO_2-Modifikation — für die die KZ 6 gesichert ist — auftretenden Banden sind auch im Spektrum des $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$ zu erkennen. Auffallend ist in letzterer Probe die starke Bande bei 10 μm, die der in diesem Bereich liegenden Si-OH-Deformationsschwingung zugeordnet werden kann.

Das UR-Spektrum ist also auch mit der Annahme des Vorliegens von $[Si(OH)_6]$-Gruppen verträglich. Da die Zuordnung noch nicht aller auftretenden Banden restlos gesichert ist, wurde eine weitere Untersuchungsmethode herangezogen.

1.4. Röntgenfluoreszenz

Bei der Bestrahlung einer Substanz mit harten Röntgenstrahlen wird die Eigenstrahlung der darin enthaltenen Elemente angeregt, wobei charakteristische Fluoreszenzspektren entstehen. Die Wellenlängen dieser Strahlung sind weitgehend unabhängig von der Umgebung des betreffenden Elements. Mit empfindlichen Geräten ist aber eine Verschiebung bei z. B. unterschiedlicher Koordinationszahl zu erkennen, die um so deutlicher zu beobachten ist, je leichter das Element ist. Gegenüber metallischem Si fanden z. B. Léonard, Suzuki, Fripiat

und De Kimpe [14] eine Verschiebung der Kα-Linie beim Quarz von 2,4 XE und beim K_2SiF_6 von 3,6 XE.

Zur Messung der Röntgenfluoreszenzspektren diente eine Vakuum-Spektralanalysen-Einrichtung der Firma C. H. F. Müller, Hamburg, (Mikro 111, PW 1540). Die Abweichung des Kα-Dubletts verschiedener Si-Verbindungen wurde jeweils gegenüber dem Kα-Dublett des reinen Si-Metalls gemessen. Zur Anregung diente W-Strahlung. Mit Hilfe eines Zähl- und Registrierwerkes war es möglich, die Kα-Dubletten schrittweise abzutasten (Schrittabstand 0,01 °Θ). Als Analysatorkristall diente ein synthetischer EDDT-Kristall mit einem 2d-Wert von 8826 XE. Die Ungenauigkeit in der Verschiebung $\Delta\lambda$ beträgt etwa $\pm$ 10%.

Zu Vergleichszwecken wurde für das Si in KZ 4 neben Quarz und Kieselglas ein Invertglas der Zusammensetzung in Mol-%: 50 SiO_2, 25 Na_2O, 12,5 K_2O und 12,5 BaO herangezogen. Si in KZ 6 findet man in Stischowit und Na_2SiF_6, darüber hinaus in einigen Si-organischen Verbindungen. Für die Röntgenfluoreszenzmessungen wurde die Verbindung $[Si(CH_3 \cdot CO \cdot CH{:}CO \cdot CH_3)_3]Cl \cdot HCl$ verwendet.

Tabelle 3 bringt die entsprechenden Meßergebnisse. Deutlich ist die Unterscheidung zwischen den Verbindungen mit Si in KZ 4 oder KZ 6 zu erkennen. (Bei den Verbindungen mit KZ 6 zeigt sich noch eine weitere Differenzierung durch die Art der Koordinationspartner.) Auf Grund dieser Werte ist in der Zusammensetzung $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$ das Si eindeutig in KZ 6 vorhanden, während bei wesentlich höheren H_2O-Gehalten die Verschiebung zurückgeht, also wieder eine Umwandlung in KZ 4 eintritt. Damit ist auch die noch offene Frage nach der Koordinationszahl im Strukturvorschlag $Na_2[Si(OH)_6]$ beantwortet.

Tabelle 3. Verschiebung des Kα-Dubletts verschiedener Si-Verbindungen gegenüber Si-Metall

Substanz	KZ	$\Delta\lambda$ [XE]
Quarz	4	1,9
Kieselglas	4	1,7
Invertglas	4	2,0
Stischowit	6	2,9
Na_2SiF_6	6	4,0
Si-org. Verbindung	6	3,6
$Na_2SiO_3 \cdot 3\,H_2O$	x	3,8
$Na_2SiO_3 \cdot 6{,}8\,H_2O$	x	2,6

2. Weitere Betrachtungen

Die Möglichkeit der zwischenzeitlichen Bildung von $[Si(OH)_6]$-Gruppen bei der Kondensation der Kieselsäure $Si(OH)_4$ zum SiO_2-Gel wurde schon früher von Weyl auf Grund seiner Abschirmtheorie diskutiert. Die OH^--Ionen sind weniger polarisierbar als die O^{2-}-Ionen, weshalb zur vollständigen Abschirmung des Si^{4+}-Ions sechs OH^--Ionen benötigt werden. Durch H_2O-Abspaltung bilden sich die leichter polarisierbaren O^{2-}-Ionen, von denen vier zur Abschirmung ausreichen. Aus ähnlichen Überlegungen sprechen sich auch beim $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$ Weyl und Marboe [15] für die Struktur $Na_2[Si(OH)_6]$ aus.

In [5] wurde gezeigt, daß die auf die Transformationstemperaturen bezogenen Dampfdrücke im Bereich um $Na_2[Si(OH)_6]$ ein ausgeprägtes Maximum zeigen. Beim reinen Na_2SiO_3 ist die verdampfende Komponente Na_2O, dagegen H_2O beim $Na_2[Si(OH)_6]$. Der hohe relative Dampfdruck letzterer Zusammensetzung im Vergleich zum reinen H_2O läßt sich nicht allein durch die niedrige Transformationstemperatur des H_2O erklären, sondern auch das oben erwähnte Bestreben, von der Oktaederkonfiguration unter H_2O-Abspaltung in die Tetraederkonfiguration überzugehen, hat einen Einfluß.

Mit der Beantwortung der Frage nach der Struktur von $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$ als $Na_2[Si(OH)_6]$ ist aber noch nicht geklärt, warum diese und ähnliche Zusammensetzungen beim Abkühlen so leicht Gläser bilden. Bei den Silicatgläsern ist die Ursache der Glasbildung die dreidimensionale Verknüpfung der $[SiO_4]$-Tetraeder. Das ist bei der Zusammensetzung Na_2SiO_3 schon nicht mehr gegeben. Hier muß man in der Schmelze lange Ketten aus $[SiO_4]$-Tetraedern annehmen, die aber nicht geordnet sind, weshalb man beim schnellen Abschrecken auch diese Substanz als Glas erhalten kann. Die andere Grenzkomponente des Systems, H_2O, bildet ebenfalls nur unter extremen Abkühlungsbedingungen ein Glas, wobei eine ungeordnete Struktur aus H_2O-Molekülen entsteht, die über Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Wasserstoffbrückenbindungen — jetzt zwischen benachbarten OH-Gruppen — sind auch für die Glasbildung von $Na_2[Si(OH)_6]$ verantwortlich, indem sie die $[SiO_6]$-Oktaeder miteinander verbinden. Auch viele organische OH-haltige Verbindungen zeigen glasiges Erstarren, und zwar um so leichter, je mehr OH-Gruppen sie enthalten. So hat n-Propylalkohol eine Transformationstemperatur von —172 °C und Glyzerin eine solche von —88 °C [2]. Da die Wasserstoffbrücken verhältnismäßig schwache Bindungen darstellen, liegen die Transformationstemperaturen sehr tief. Sie steigen nicht nur mit der Zahl dieser Bindungen, sondern auch mit der Größe der dadurch verbundenen Komplexe, so daß beim $Na_2[Si(OH)_6]$ eine Transformationstemperatur nahe dem Nullpunkt beobachtet wird.

Die schwachen Wasserstoffbrückenbindungen bedingen die geringen Viskositäten, die jedoch wesentlich höher als beim H_2O oder den Alkoholen sind, da beim $Na_2[Si(OH)_6]$ größere und deshalb schwerer bewegliche Struktureinheiten vorliegen.

Der Strukturvorschlag $Na_2[Si(OH)_6]$ von Bertaut hat sich somit als richtig erwiesen. Im ganzen System Na_2SiO_3-H_2O sind bis jetzt jedoch nur drei Teilbereiche untersucht worden. Es wäre sicher interessant, auch die weiteren Lücken zu schließen.

3. Schrifttum

[1] Bertaut, E. F.: Compatibility of hydrated sodium metasilicate glasses with inorganic and organic compounds. J. Amer. ceram. Soc. **45** (1962) S. 56—59. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 294.]

[2] Pryde, J. A. und Jones, G. O.: Properties of vitreous water. Nature **170** (1952) S. 685—688.

[3] Preisinger, A.: Struktur des Stishovits, Höchstdruck-SiO_2. Naturwiss. **49** (1962) S. 345.

[4] Brady, G. W.: Structure of tellurium oxide glass. J. chem. Phys. **27** (1957) S. 300—303. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 287.]

[5] Scholze, H. und Gliemeroth, G.: Dampfdruckmessungen an $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$-Gläsern. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 11—14.

[6] Lehmann, H. und Ohnemüller, W.: Bestimmung der Frostempfindlichkeit poröser keramischer Werkstoffe

mit Hilfe physikalischer Meßgrößen. Tonind.-Ztg. **84** (1960) S. 457–471.

[7] HUGGINS, M. L. und SUN, K.-H.: Calculation of density and optical constants of a glass from its composition in weight percentage. J. Amer. ceram. Soc. **26** (1943) S. 4–11.

[8] 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 bis 426.

[9] MAIN, R. V.: The viscosity of aqueous solutions of the silicates of soda. J. phys. Chem. **30** (1926) S. 535–561. [Ref. Glastechn. Ber. **4** (1926/27) S. 186.]

[10] MARKHASEV, B. I. und SEDLETSKII, I. D.: Die Struktur der anionischen Komplexe in wäßrigen Natriumsilicatlösungen. Dokl. Akad. Nauk SSSR **154** (1964) S. 604 bis 606.

[11] SCHOLZE, H.: Zur Frage der Unterscheidung zwischen H_2O-Molekeln und OH-Gruppen in Gläsern und Mineralen. Naturwiss. **47** (1960) S. 226–227. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 225.]

[12] LYON, R. J. P.: Infra-red confirmation of 6-fold co-ordination of silicon in stishovite. Nature **196** (1962) S. 266 bis 267.

[13] SCLAR, C. B., CARRISON, L. C. und SCHWARTZ, C. M.: Relation of infrared spectra to coordination in quartz and two high-pressure polymorphs of SiO_2. Science **138** (1962) S. 525–526.

[14] LÉONARD, A., SUZUKI, S., FRIPIAT, J. J. und DE KIMPE, C.: Structure and properties of amorphous silicoaluminas. I. Structure from X-ray fluorescence spectroscopy and infrared spectroscopy. J. phys. Chem. **68** (1964) S. 2608 bis 2617.

[15] WEYL, W. A. und MARBOE, E. CH.: The constitution of glasses. A dynamic interpretation. Vol. II: Constitution and properties of some representative glasses. New York, London, Sydney: Willey 1964. S. 601. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 386.] (43137)

DK 541.123.2:546.284.273:666.11.01:539.213.1

Physikalisch-chemische Untersuchungen im System B_2O_3-SiO_2

Von ROLF BRÜCKNER, Würzburg, und JOSÉ FERNÁNDEZ NAVARRO, Madrid*)

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

(Eingegangen am 4. Januar 1966)

An sorgfältig und sehr homogen erschmolzenen Gläsern und Schmelzen des Systems B_2O_3-SiO_2 (2 bis 60 Mol-% SiO_2) werden die Ergebnisse der Untersuchung folgender Eigenschaften mitgeteilt: Viskosität im Temperaturbereich 300 bis 1100 °C, thermische Ausdehnung von Raumtemperatur bis zu den Einfriertemperaturen, Dichte, Molvolumen und Partialvolumina bei 20 °C, Lichtbrechung und Refraktion, Infrarotspektren im Wellenlängenbereich 2,5 bis 25 μm und die Löslichkeit der Gläser in Wasser. Die Ergebnisse lassen sich widerspruchslos deuten und führen zu einem geschlossenen Bild über den Zusammenhang zwischen Eigenschaftswerten und strukturellem Aufbau der Gläser dieses Glassystems.

Das System B_2O_3-SiO_2 ist insofern interessant, als die beiden Komponenten zu den oxidischen Hauptglasbildnern gehören. Es ist daher eine gute Fähigkeit zur Glasbildung zu erwarten und auch nachgewiesen worden [1]. Nach den Feldstärkeregeln von DIETZEL [2] ist in diesem System keine Verbindungsbildung möglich, da der Feldstärkeunterschied der beiden Kationen nicht groß genug ist. In der Literatur sind zahlreiche, in ihrer Gesamtschau (Struktur und Eigenschaften) sich größtenteils widersprechende Ansichten und Untersuchungsergebnisse zu finden. So glaubte WATERTON [3], aus den Ergebnissen von COUSEN und TURNER [1] mit Hilfe einer empirischen Beziehung für reine Lösungen eine Verbindung $B_2O_3 \cdot SiO_2$ begründen zu können. Desgleichen folgerte JENCKEL [4] aus der Nichtlinearität einiger Eigenschaften der B_2O_3-SiO_2-Gläser, daß bei etwa 42 Mol-% SiO_2 eine Verbindung liegen müsse. Auch DERTEV und CHUDJAKOVA [5] vermuteten auf Grund der von ihnen festgestellten Löslichkeitsminima, daß bei 20 und 30 Gew.-% SiO_2 chemische Verbindungen existieren müßten. In einer erst vor kurzem erschienenen Arbeit von ROCKET und FORSTER [6] wird dagegen festgestellt, daß im System B_2O_3-SiO_2 weder eine chemische Verbindung noch eine stabile Entmischung zu finden ist. LEONTJEWA [7] bestimmte mit einem Kugelfallviskosimeter die Viskosität im Temperaturbereich 530 bis 800 °C bei Konzentrationen von 2 bis 22 Gew.-% SiO_2, desgleichen die Dichte [8] als Funktion der Temperatur im Bereich 500 bis 1300 °C von Gläsern des gleichen Systems, die 2 bis 15 Gew.-% SiO_2 enthielten. Er schloß aus den in seinen Ergebnissen enthaltenen Minima, daß eine Dissoziation in den Schmelzen zu einer Abnahme der Koordinationszahl (von welchem Kation wird nicht angegeben) bei etwa 5 Mol-% SiO_2 führe. BISCOE, ROBINSON und WARREN [9] untersuchten mittels Röntgenbeugung vier Borosilicatgläser (15 bis 60 Gew.-% SiO_2) auf ihre Struktur und Koordinationsverhältnisse. Hiernach tritt keine Änderung der Koordinationszahl der beiden Kationen ein. In einer kürzlich erschienenen Arbeit teilt RIEBLING [10] Ergebnisse über Dichte- und Viskositätsmessungen an B_2O_3-SiO_2-Glasschmelzen bei 1300 °C mit und stellt Betrachtungen über die Struktur an, die bei dieser Temperatur vorliegt.

Bei der Durchsicht der genannten Literatur fällt auf, daß im Höchstfall zwei Eigenschaftswerte in diesem System von einem Verfasser bzw. einer Verfassergruppe gemessen wurden und daß zahlreiche Widersprüche direkter und indirekter Art zu finden sind. Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es, mit Hilfe einer Reihe sich in ihrer Aussagekraft ergänzender physikalischer Eigenschaften ein zuverlässiges Bild über diese Eigenschaftswerte und den strukturellen Aufbau dieses Glassystems zu erhalten.

1. Erschmelzen der Gläser und ihre Analyse

Die Herstellung homogener Gläser bereitet wegen der sehr geringen Auflösungsgeschwindigkeit des Quarzsandes in der B_2O_3-Schmelze einige Schwierigkeiten und erfordert besondere Sorgfalt. Vorgeschmolzenes B_2O_3 (Merck p. A. 99,92% B_2O_3) und Sand (99,66% SiO_2, Korngröße 0,1 bis 0,2 mm) wurden in einem 80 g fassenden Platintiegel im Gasofen bei Temperaturen von 1350 bis 1500 °C geschmolzen und mit einem in [11] bereits beschriebenen intensiv durchmischenden Flügelrührer aus Platin homogenisiert. Die homogenisierende Wirkung dieses Rührers ist wesentlich

*) Instituto de Ceramica y Vidrio C. C. I. C., Madrid.