DK 539.213.1:546.33'185:666.189.21

Untersuchung von Metaphosphat-Glasfasern

Von Bhupati Kumar Banerjee, Calcutta (z. Z. Dist. Dhanbad)

(Mitteilung aus der Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur/Calcutta)

(Eingegangen am 20. März 1959)

Mit Hilfe der magnetischen Anisotropie-Analysenmethode wurde das Problem der Identifizierung orientierter, sich wiederholender Bauelemente in gezogenen Na-Metaphosphat-Glasfasern behandelt. Die Metaphosphat-Glasfaser zeigt eine magnetische Anisotropie, wenn auch in geringerem Maß als B_2O_3-Glasfasern. Diese Beobachtung wird gedeutet durch die Anwesenheit orientierter, wiederkehrender Bauelemente und eine Kettenstruktur, die Neigung zur Streckung unter Ausrichtung der Glieder besitzt. Nach längerem Erhitzen, während 24 Stunden auf 375°C, zeigen sie keine Anisotropie mehr.

1. Einleitung

In früheren Arbeiten [1 und 2] zeigte der Verfasser die Anwesenheit orientierter, sich wiederholender Baueinheiten in der Borsäure-Glasfaser durch Röntgen- und magnetische Anisotropie-Untersuchungen. Die Untersuchung wurde nun auf Natrium-Metaphosphat-Glasfasern ausgedehnt. Nach den modernen Ansichten über den Aufbau der Gläser bestehen Phosphat-Gläser aus einem Netzwerk von verknüpften PO_4-Tetraedern, in dessen Lücken Kationen wie Na^+ untergebracht sind. Einer ausführlichen Untersuchung von Biscoe, Pincus, Smith und Warren [3] über den Aufbau von Calcium-Metaphosphat-Glas entnimmt man einen P-O-Abstand von 1,57 Å; dieser ist ungefähr gleich dem im kristallisierten Phosphat, wo 1,55 Å als Mittelwert gefunden wurde. Es ist seit langem bekannt, daß ähnliche glasbildende PO_4-Tetraeder auch in Gläsern entsprechend der Zusammensetzung $Na_2O \cdot P_2O_5$ vorkommen [4]. Einen zusammenfassenden Überblick über frühere Arbeiten gaben Karbe und Jander [5]. In den letzten Jahren berichtete van Wazer [6] über einige interessante Beobachtungen an Phosphaten, einschließlich Metaphosphat-Gläsern. Er untersuchte die strukturellen Beziehungen des Phosphat-Glases vom Standpunkt der Polymeren her und wies darauf hin, daß Phosphat-Ionen in einem polymeren Zustand vorliegen unter Bildung von Kettenmolekülen. Dies läßt erwarten, daß in gezogenen Metaphosphat-Glasfasern diese Ketten in der Dehnungsrichtung orientiert sein könnten und so eine magnetische Anisotropie verursachen.

2. Experimentelle Untersuchungen

Das Metaphosphat-Glas wurde aus p. a. NaH_2PO_4 (Natrium-Dihydrogenphosphat) durch Erhitzen im Platintiegel auf 1000°C hergestellt. Die Faser wurde von Hand gezogen, wie im Falle der schon früher beschriebenen [1] B_2O_3- und Borat-Gläser. Die magnetische Anisotropie jeder Faserprobe wurde unter den gleichen Bedingungen nach der bekannten Torsionsmethode von Krishnan, Guha und Banerjee [7] bestimmt. Man beobachtet dabei, daß die Längsachse jeder Faser in einem homogenen, magnetischen Feld von 2450 Gauß sich parallel zur Horizontalen einstellt und daß jede Faser Anisotropie zeigt.

Die magnetische Anisotropie in der Horizontalen ist gegeben durch die Beziehung:

$$\Delta\varkappa = \frac{2\,MC}{mH^2}\left(\alpha_c - \frac{\pi}{4}\right),$$

wobei m = Masse der Probe,
M = Mol-Gewicht,
H = magnetische Felstärke,
α_c = kritischer Torsionswinkel,
C = Torsionskonstante des Aufhängefadens
bedeutet.

Die experimentell festgestellten Anisotropien sind in Einheiten von $\frac{\Delta\varkappa}{M}$ eingetragen, da der Molgewichtsfaktor „M" im Fall einer glasigen Substanz wie Metaphosphat-Glas nicht mit Sicherheit angegeben werden kann. Es wurden drei Messungen an jeder Faser durchgeführt; die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1. Meßergebnisse an den hergestellten Glasfasern

Prob. Nr.	Masse d. Prob. in g	Radius d. Prob. in mm	Drehung in Graden	Torsionskonstante des Aufhängefadens	Anisotropie in $\Delta\varkappa/M \times 10^{-6}$
1	0,0100	0,380	159,7	$6{,}510 \cdot 10^{-4}$	0,02788
2	0,0150	0,475	162,8	dto.	0,01890
3	0,0171	0,493	179,0	dto.	0,01870
4*)	0,0100	0,380	Geringe Andeutung einer Drehung	dto.	sehr schwache Anisotropie
5*)	0,0065	0,287	keine Andeutung einer Drehung	dto.	isotrop

*) 24 Stunden bei 375°C getempert.

3. Zusammenfassung

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß gezogene Metaphosphat-Glasfasern magnetische Anisotropie zeigen. Sie ist klein verglichen mit der von B_2O_3-Glasfasern, wo die Anisotropie zwischen $0{,}3311 \cdot 10^{-6}$ und $0{,}369 \cdot 10^{-6}$ schwankt. Die Änderung der Anisotropie im Bereich zwischen $0{,}02738 \cdot 10^{-6}$ und $0{,}01870 \cdot 10^{-6}$ in Metaphosphat-Glasfasern kann wahrscheinlich durch Unterschiede in den Ziehbedingungen gedeutet werden. Soweit die vorliegenden Beobachtungen zeigen, scheint kein systematischer Zusammenhang zwischen Anisotropie und Faserdurchmesser zu bestehen.

Metaphosphat-Glas ist diamagnetisch und seine Massen-Suszeptibilität liegt bei $-0{,}390 \cdot 10^{-6}$. Eine kompakte Probe des Glases ist isotrop, während daraus hergestellte Fasern, wie eben gezeigt, deutliche, wenn auch geringe magnetische Anisotropie zeigen, sobald sie mit ihrer Längsachse parallel zur Horizontalen in einem homogenen Feld von 2450 Gauß aufgehängt werden. Das anisotrope Verhalten kann in der Faser durch gerichtete Bauelemente im Glas entstanden sein, während im kompakten Glas die Bauelemente willkürlich verteilt sind. Dies steht in ausgesprochenem Gegensatz zum isotropen Verhalten anderer Glasfasern wie Kieselglas, Borosilikatglas usw. Der Unterschied hängt möglicherweise mit Einzelheiten der Struktur

des Glases zusammen, d. h. mit der Natur und der Anordnung der glasbildenden Bausteine. Die PO_4-Tetraeder-Gruppen sind die glasbildenden Bausteine aller Phosphat-Gläser im Zusammensetzungsbereich zwischen P_2O_5 und $Na_2O \cdot P_2O_5$ (steigendem Na_2O-Gehalt). Die Bindungsart des PO_4-Tetraeders und seine Anordnung unterliegt jedoch einer Änderung mit der Zusammensetzung. Abweichend vom SiO_2-Glas gehören im P_2O_5-Glas nicht alle Sauerstoffatome gleichzeitig benachbarten PO_4-Tetraedern an, da das Kation-Sauerstoff-Verhältnis im P_2O_5 1:2,5 beträgt. Dies deutet darauf hin, daß im P_2O_5-Glas einige einseitig gebundene Sauerstoffatome vorliegen. Dieses Kation-Sauerstoff-Verhältnis wird mit steigendem Alkalioxyd-Einbau in das System noch weiter erniedrigt; so z. B. ist es im Metaphosphat-Glas $NaPO_3$ 1:3. Dies läßt den Schluß zu, daß im Metaphosphat-Glas im Mittel von 4 Sauerstoff-Atomen des PO_4-Tetraeders zwei einseitig gebunden sind.

Die Einzelheiten des strukturellen Aufbaus von Metaphosphat-Glas sind von großem theoretischem Interesse gewesen. Man nimmt an, daß Metaphosphat Isopolysäure-Anionen von einer Art aufbaut, die sich von denen der Molybdän-, Wolfram- und Vanadinsäure unterscheiden. Das monomere Metaphosphat-Anion PO_3^- kann nicht als solches existieren; Metaphosphat liegt daher in polymerisierter Form vor. Tatsächlich wurden alle strukturchemischen Eigenschaften von Metaphosphat-Glas durch seine polymere Struktur gedeutet [6]. Die vorherrschenden Struktureinheiten im Metaphosphat-Glas sind kettenähnliche Moleküle, ähnlich wie im Diopsid, der aus polymerisierten Metasilikationen SiO_3^{2-} besteht, wie Bild 1 zeigt.

Ferner ist im Metaphosphat-Glas das Vorhandensein einiger weniger verzweigter Ketten zusätzlich zu den geraden Ketten nicht unwahrscheinlich, wie dies von VAN WAZER [6] gefordert wurde.

Die einleuchtendste Erklärung für die Anisotropie der Metaphosphat-Glasfaser wäre daher, daß während des Ziehens die Kettenstruktur gestreckt wird und daß die Einzelglieder gegeneinander in der Richtung der Dehnung ausgerichtet werden. Entsprechend der ursprünglich ungeordneten Struktur des kompakten Glases ist dieses magnetisch isotrop, während die Faser anisotrop wird. Demzufolge besteht ein deutlicher Hinweis auf die Anwesenheit gerichteter, sich wiederholender Baueinheiten. Der niedrige Anisotropiewert der Faser kann entweder auf ungünstigen Ziehbedingungen beruhen, die eine nicht ausreichende Zahl von ausgerichteten Bauelementen liefern, oder auf einem

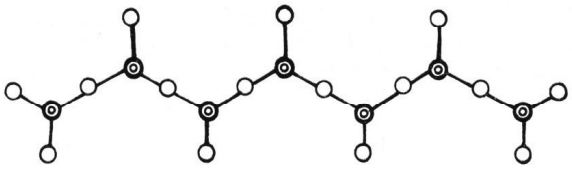

Bild 1. Kettenähnliche Moleküle.

hohen Vernetzungsgrad der Ketten; im letzteren Fall können die Ketten nicht leicht gestreckt werden. Abgesehen davon, ist der molekulare Anisotropiewert von PO_4^{3-}-Gruppen selbst klein.

Die Wirkung des Erhitzens auf die Anisotropie der Faser, die 24 Stunden auf 375°C getempert wurde, kann man der Tabelle entnehmen. Man beobachtet, daß die Anisotropie vollständig verschwunden ist (Probe 4 und 5 in der Tabelle). Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Erhitzen die Spannung herabsetzt und gleichzeitig die willkürliche Orientierung begünstigt, wodurch die isotrope Natur des Glases wiederhergestellt wird.

Ich danke den Herren Prof. K. BANERJEE, Prof. A. BOSE und S. DUTTA ROY für ihr lebhaftes Interesse an dieser Arbeit.

4. Schrifttum

[1] BANERJEE, B. K.: X-ray studies of glass fibers. J. Amer. ceram. Soc. **36** (1953) S. 294–298. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 114.]

[2] BANERJEE, B. K.: Nat. Inst. Sc., Symposium on crystal physics. 1958, S. 7.

[3] BISCOE, J., PINCUS, A. G., SMITH, S. S. und WARREN, B. E.: X-ray study of lime-phosphate and lime-borate glass. J. Amer. ceram. Soc. **24** (1941) S. 116–119. [Ref. Glastechn. Ber. **21** (1943) S. 265.]

[4] GRAHAM, T.: Researches on the arseniates, phosphates, and modifications of phosphoric acid. Phil. Trans. Roy. Soc. **123** (1833) S. 253–284.

[5] KARBE, K. und JANDER, G.: Die Metaphosphate. Kolloid-Beih. **54** (1942) S. 1–146.

[6] VAN WAZER, J. R. und HOLST, K. A.: Structure and properties of the condensed phosphates. I. Some general considerations about phosphoric acids. J. Amer. chem. Soc. 72 (1950) S. 639–644.
VAN WAZER, J. R.: II. A theory of the molecular structure sodium phosphate glasses. J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) S. 644–647.
VAN WAZER, J. R.: III. Solubility tractionation and other solubility studies. J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) S. 647 bis 655.
VAN WAZER, J. R. und CAMPANELLA, D. A.: IV. Complex ion formation in polyphosphate solution. J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) S. 655–663.

[7] KRISHNAN, K. S., GUHA, B. C. und BANERJEE, S.: IX. Investigations on magnocrystallic action. III-Further studies on organic crystals. Phil. Trans. Roy. Soc. **234** (1935) S. 265–298. (32844)