

Strukturchemische Aspekte der Keimbildung in Silicatgläsern

Ausgehend von einem Vergleich verfügbarer Strukturdaten stöchiometrisch aufgebauter Silicatgläser und kristalliner Silicate derselben Zusammensetzung werden strukturchemische Argumente gesucht für den experimentell beobachtbaren Tatbestand, daß für einen Teil solcher Gläser (CaO.SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O.SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$, $\text{BaO}.2\text{SiO}_2$, $\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) homogene Keimbildung möglich ist, während andere Silicatgläser (PbO.SiO_2 , $\text{CaO.MgO}.2\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O.TiO}_2.3\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O.Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$) nur über heterogene Keimbildung zur Kristallisation gebracht werden können oder ($\text{CaO}.2\text{SiO}_2$) als homogene kristalline Phase nicht existieren.

Als Basis der Glasstrukturen wurden vor allem röntgendiffraktometrische, EXAFS- und Festkörper-NMR-Untersuchungen (-das Verzeichnis der verwendeten Literatur kann bei E.M. angefordert werden-) verwendet; Daten der kristallinen Silicatstrukturen sind in [1] zu finden.

Eine bisher nur zu wenig beachtete Rolle spielt offenbar die Koordination der Strukturwandler-Kationen. Die in den reinen Oxiden der Strukturwandler-Kationen (M_2O : Antifluoritstruktur \rightarrow tetraedrische Koordination um M^+ ; MO : Kochsalzstruktur \rightarrow oktaedrische Koordination um M^{2+}) realisierten "Idealkoordinationen" der Kationen durch Sauerstoff werden im Mittel durch die Glasstrukturen besser approximiert als in kristallinen Silicaten, in denen zum Erreichen einer periodischen Fernordnung häufig energetische Kompromisse auf Kosten der Strukturwandler-Kationen erforderlich sind, die zu vollkommen unregelmäßig aufgebauten Koordinationspolyedern führen können (Extremfall: beide Modifikationen des Albits!). Die Tendenz zur homogenen Keimbildung ist offensichtlich gering, wenn die Ausbildung der Fernordnung mit signifikanten Verzerrungen dieser im Glas regelmäßiger ausgebildeten Koordinationspolyeder verbunden ist.

Die lokale Optimierung der Kationenkoordination durch die Sauerstoffatome der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder kann im Glas zu Strukturen mittlerer Reichweite führen, die im Hinblick auf eine energetische Gesamtoptimierung bei Ausbildung einer kristal-

linen Fernordnung nicht beibehalten werden können (Alamosit: Aufbau kompliziert gefalteter Zwölferketten mit drei unterschiedlichen Pb-Si-Abständen aus Glas mit einheitlicheren Abständen dieser Art; Diopsid: Bildung einheitlicher Zweierketten unter Aufgabe der kationenspezifischen Teilketten"periodizität" im Glas; Albit: Umbau der im Glas vorliegenden sechsgliedrigen Ringe zu viergliedrigen Ringen der Feldspatstrukturen). Für solche Gläser wird nur heterogene Keimbildung beobachtet. - Hingegen zeigen alle betrachteten Glassysteme mit homogener Keimbildung weitreichende Ähnlichkeiten in den Koordinationspolyedern um die Strukturwandler-Kationen und den Baueinheiten der Struktur mittlerer Reichweite mit den analogen kristallinen Silicatstrukturen.

Die in der Glasstruktur lokal optimierte Kationenkoordination kann so stabil sein, daß der lokale Energiegewinn durch Ausbildung einer einheitlichen Fernordnung nicht mehr kompensiert werden kann: Der hohe Anteil an Silikatketten-Bausteinen in Gläsern in der Nähe der Zusammensetzung $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ermöglicht eine wesentlich günstigere Koordination der Ca^{2+} -Ionen als die eigentlich der Zusammensetzung entsprechenden Baueinheiten aus Q^2 -Gruppen, so daß sie die Ausbildung einer Kristallstruktur " CaSi_2O_6 " verhindern und zur phasengetreunten Kristallisation von CaSiO_3 und SiO_2 führen.

Derartige strukturelle Disproportionierungs-Reaktionen $2\text{Q}^3 + \text{Q}^2 + \text{Q}^4$ sind in ihrem Einfluß auf das Keimbildungsverhalten der Gläser differenziert zu bewerten, da sie bei geringerer Stabilität der im Glas zur Optimierung der Kationenkoordination realisierten Bauelemente mit Q^2 -Gruppen aufgrund der höheren Beweglichkeit solcher kettenartigen Baueinheiten im Vergleich zu schichtartigen Baueinheiten aus Q^2 -Gruppen die Keimbildung offensichtlich erleichtern können ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ im Vergleich mit $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$).

Literatur:

[1] F.Liebau: "Structural Chemistry of Silicates", Springer-Verlag, Berlin 1985

Verfasser: Prof.Dr.E.M., Bergakademie Freiberg, Institut f.Keram.Verstoffe,

G.-Zeuner-Str.3, D-O-9200 Freiberg (Sachsen)

Doz.Dr.K.H., Universität Jena, Otto-Schott-Institut für Glaschemie,

Fraunhoferstr.6, D-O-6900 Jena (Thür.)

Prof.Dr.E.D.Z., Universidade Federal de São Carlos, Depto de Engenharia

de Materiais, 13560 São Carlos - SP, Brasilien