

1.3. Amorphe Festkörper (Gläser)

1. Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen



Caroline Röhr

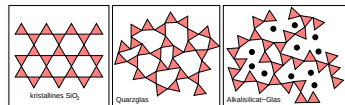
Vorlesung: Festkörper-Chemie, SS 2022

1. **Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen**
 - 1.1. Idealkristalle ✓
 - 1.2. Realkristalle ✓
 - 1.3. Amorphe Festkörper, Gläser ➡
2. **Reaktionen und Synthesen von Festkörpern**
 - 2.1. Thermodynamische Grundlagen, Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - 2.2. Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - 2.3. Thermische Analyse (TA, DTA, DSC, TG)
 - 2.4. Reaktionen/Synthesen von Festkörpern
 - 2.5. Einkristallzüchtung
 - 2.6. Spezielle Verfahren
3. **Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. Übersicht
 - 3.2. Polarisierungseffekte (statischer Response)
 - 3.3. Transporteffekte (dynamischer Response)
 - 3.4. Optische Eigenschaften

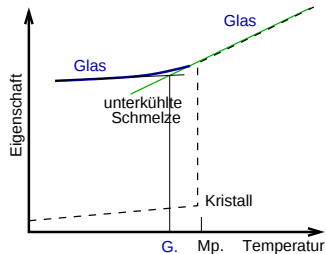
- ▶ R. D. Tilley: Understanding solids: The science of materials, 3. Aufl., Wiley, 2021 (Kap. 4.3.)
- ▶ A. R. West: Solid state chemistry and it's application, Wiley (1984). (nur in der alten Auflage: Kapitel 18)
- ▶ A. Feltz: Amorphous inorganic materials and glasses, Wiley VCH (1993).
- ▶ J. F. Shackelford, R. H. Doremus (Eds.): Ceramic and glass materials, Springer (2008).
- ▶ D. R. Askeland, W. Wright: Science and engineering of materials, 7. Aufl., Cengage Learning, 2021 (Kap. 15.6-15.7)
- ▶ Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Glass, Wiley VCH (2011). (4 sehr gute Artikel)
- ▶ Wikipedia (deutsch) zu Glas

Einleitung: Definition

- ▶ amorphe Festkörper, Strukturen ohne langreichweitige Ordnung
- ▶ $\mapsto$ keine BRAGG-Reflexe (z.B. in Pulverdiagrammen), da nur Nahordnung
- ▶ vergleichbar mit Flüssigkeiten mit extrem hoher Viskosität
- ▶ isotrop
- ▶ kein scharfer Schmelzpunkt T_M , sondern Erweichungs'punkt'/'bereich' (Glastemperatur T_G)
- ▶ kontinuierliche Eigenschaftsänderungen mit T
- ▶ keine Korngrenzen $\mapsto$ i.A. transparent
- ▶ thermodynamisch instabil (metastabil) gegen kristalline Phase, DTA: 'exotherme' Signale (für SiO_2 : nur 12 kJ/mol bei 860 kJ/mol Gitterenergie)
- ▶ langes Tempern $\mapsto$ Rekristallisation, 'Entglasung'



Struktur von Glas, schematisch



- ▶ SiO_2 und Silicate: 'klassisches' Glas
- ▶ auch andere Oxide im selben PSE-Bereich: B, Ge, P, As, Sb, Te
- ▶ Fluorid-Gläser, auf Basis
 - BeF_2 (vgl. Analogie $\text{BeF}_2 - \text{SiO}_2$ und '-ate')
 - ZrF_4 (z.B. ZBLAN: ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3)
- ▶ Sulfide und Selenide dieser Elemente z.B. As-Sulfide, Ge-As-Se
- ▶ TeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)
- ▶ organische Makromoleküle
- ▶ Elemente: S, Se, Te; C
- ▶ Metalle und spezielle Legierungen
 - einfache Metalle: Glasbildung nur bei sehr schnellem (ca. 10^6 K/s) Abkühlen
 - ab ca. 1980: besondere Legierungen: $M +$ kovalenterer Partner X (Si, P, B)
 - z.B.: Au_{30}Si , $\text{Fe}_{83}\text{P}_{17}$, 'Vitalloy' ($\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{B}_{27.5}$), usw.
 - Struktur: Kugelpackung von M , X dazwischen (ca. 20 %) als Netz
 - sehr gute mechanische Stabilität, hohe Härte, hohe Resistenz gegen Korrosion

⇓ klassische Silicat-Gläser ⇓

- ▶ natürliche Gläser, z.B.
 - Obsidian (aus Schmelze: Vulkan, z.B. Teide)
 - Fulgurit (durch Blitzeinschlag)
 - **Opal** (4-9 % H_2O , 150-400 nm Kügelchen, bei dichter Packung $\mapsto$ Beugungseffekte)
- ▶ 3000 v. Chr.: Glasperlen in ägyptischen Grabstätten
- ▶ 2500 v. Chr.: Syrien
- ▶ 1500 v. Chr.: **Ägypten**: Glaspasten (noch keine ausreichende T zum vollständigen Schmelzen)
- ▶ 0: Glasmacherpfeife
- ▶ **Römer**: noch stark verfärbte und blasige Gläser
- ▶ 200 n.Chr.: Glashütten in Deutschland (Wälder zum Befeuern)
- ▶ 900: **Venedig als Hochburg der Glaskunst** (natürliche Soda vorhanden)
- ▶ 1530: G. AGRICOLA (12. Buch von 'De Re Metallica')
- ▶ 1600: größere Spiegel und Linsen
- ▶ 1662: *Ars vitraria experimentalis* ↓

Allgemeine Eigenschaften von Gläsern (+Herstellung und Rohstoffe)

Zitat CHRISTOPHORI MERRETTI (1662) aus: *Ars vitraria experimentalis*

- ▶ Es ist ein zusammengesetzter Körper aus Salz, Sand oder Steinen.
(Rohstoffe: Na-, K-, Ca-Salze; SiO_2 ; ev. Al_2O_3)
- ▶ Durch Kunst bereitet. (natürlich nur selten, z.B. Obsidian)
- ▶ Schmelzet es bei einem großen Feuer.
(je nach Zusammensetzung zwischen 600 bis weit über 1000 °C)
- ▶ Wenn es geschmolzen, so ist es klebrig und zähe und hängt aneinander.
(hohe Viskosität; günstig für Verarbeitung/Formgebung)
- ▶ Wird vom Feuer nicht verzehret.
(kein Zundern oder Verbrennen: ideal fürs Labor; vgl. mit Metall, Holz, Kunststoff)
- ▶ Ist des Feuers äußerster Effekt. (schmilzt ohne Zersetzung/Oxidation)
- ▶ Wenn es geschmolzen, so hängt es an dem Eisen.
(Benetzungsverhalten: wichtig für die Verarbeitung in Glasmacherpfeifen)
- ▶ Läßt sich dehnen, wenss wohl erhitzt worden und nimmt allerlei Figuren an sich: Läßt sich nicht hämmern. (Vor- und Nachteil gegenüber z.B. Metallen)
- ▶ Wenn es sehr dünn und nicht heiß ist, so zerbrichts. (Hauptnachteil)
- ▶ Wenn es kalt ist, so läßt es sich zermahlen, daher unser Sprichwort entstanden: Zerbrechlich wie ein Glas. (spröde)
- ▶ Läßt sich beugen, wenss in Fäden gezogen, so hat es eine gleiche Bewegung.
(Glasfasertechnik, Kunststoffverstärkung usw.; Verbundwerkstoff)

Allgemeine Eigenschaften von Gläsern (+Herstellung und Rohstoffe)

Fortsetzung Zitat aus: *Ars vitraria experimentalis*

- ▶ Läßt sich nur mit dem Diamanten und Schmergel schneiden und arbeiten.
(Mohshärte ca. 9; $C=10$; Al_2O_3 = Korund = 9.5)
- ▶ Ist es gleich wie die anderen Edelsteine, durchsichtig und gefärbt.
(Transparenz: sehr herausragende Eigenschaft, und leicht zu färben)
- ▶ Die sauren Säfte und anderen Dinge bekommen von dem Glas weder Farbe, Geschmack noch andere Qualität.
(absolut Säurebeständig; außer HF; Laugebeständigkeit schlecht!)
- ▶ Es kann poliert oder geschliffen werden. (u.A. Bleiglas)
- ▶ Es verlieret durch vielfältigen Gebrauch nicht an seinem Gewicht.
(bei Ägyptern als Material für Gewichte eingesetzt)
- ▶ Es fördert den Fluß der anderen Metalle und machet solche geschmeidiger.
- ▶ Es nimmt allerlei metallische Farben sowohl innerlich als auch äußerlich an sich, daher ist es zu dem Bemalen vor allen Dingen bequem.
(Farbgebende Ionen/Einschlüsse s.u., z.B. Smalte)
- ▶ Es läßt sich vor allen Dingen in der Welt am besten biegen. (zähflüssige Phase!)
- ▶ Es nimmt keinen Geschmack von Wein, Bier oder anderen Feuchtigkeiten an, verändert auch die Farbe nicht und rostet nicht.
(wichtig als Verpackungsmaterial für Lebensmittel)

- ▶ 1870: SOLVAY-Prozess
- ▶ 1915: Pyrex-Glas (Borosilicate)
- ▶ 1924: IS-Maschine (Flaschenherstellung)
- ▶ 1967: Flachglas nach PILKINGTON (Sn-Schmelze)
- ▶ 1970: Glasfaser-Technik
- ▶ 1978: Polychromatische Gläser
- ▶ 1995: Plasma-Displays
- ▶ 2001: selbstreinigende Fenster
- ▶ 2006: 'Gorilla'-Glas
- ▶ heute:
 - hochbrechende Gläser für Glasfaserkabel (Verluste, Transparenz, n)
 - magnetische Gläser
 - optimierte optische und fotochrome Gläser
 - Glas-Laser
 - Display-Technik (biegbares UTG-Glas, Fa. Schott) ...
 - Glas-Beschichtungen (Wärmeleitfähigkeit, Transparenz etc.)
 -

- ▶ **Bestandteile** der wichtigsten/klassischen Silicat-Gläser 'Glasbildner':
 M -Oxide: im gleichen Bereich des PSE $\mapsto M = \text{Si, Ge, B, P}$
- ▶ **Strukturchemische Parameter**
 - 'Mischung' aus kovalenter und ionischer Bindung
 - nach ZACHARIASEN (1932)
 - CN_M klein (3 oder 4)
 - $\text{CN}_O = 2 \mapsto [\text{MO}_n]$ -Koordinationspolyeder (KKPs) teilen nur Ecken
 - KKPs bilden unregelmässig aufgebaute 3D Netzwerke
 - nach SUN: grosse M -O-Bindungsstärke
 - nach RAWSON:
 - Verhältnis Bindungsstärke/Schmelzpunkt entscheidend
 - niedrig schmelzende Oxide günstiger
 - bei gemischten Systemen $\mapsto$ Glasbildung meist in der Nähe des Eutektikums
- ▶ **Prozesse bei der Glasbildung** aus der Schmelze
 - KKPs in der Schmelze vorgebildet
 - Kondensation beim Abkühlen, zunächst Ketten etc. (erhöhte Viskosität)
 - keine komplette Translationsordnung mehr möglich
- ▶ **Problem: Charakterisierung**
 - Beugung: nur radiale Abstandsverteilungen (PDF)
 - ^{29}Si -MAS-NMR: Tetraederkonnektivität in SiO_2 -basierten Gläsern: 5+6-Ringe aus KKPs/Tetraedern

Netzwerkbildner	$\text{SiO}_2, \text{GeO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{As}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3$
Netzwerk wandler	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$
Zwischenstellung	$\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{4+}, \text{Be}^{2+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Ta}^{5+}$

Einteilung der Kationen

- ▶ **Netzwerkbildner:** Oxide von Si, B, P, Ge, As, Sb (CN 3 und 4)
- ▶ **Netzwerk wandler:**
 - Alkali-, Erdalkali- oder Seltenerd-Metall-Kationen
 - $\text{CN} \geq 6$
 - mehr Kationen $\mapsto$ stärkere Dekondensation des 3D-Netzwerks, damit
 - ... fallende Viskosität
 - ... fallende Schmelzpunkte
 - ... steigende Ionenleitfähigkeit
- ▶ **Zwischenstellung:**
 - Kationen $\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{4+}, \text{Be}^{2+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Ta}^{5+}$
 - CN 4-6
 - Oxide alleine keine Glasbildner, sondern ...
 - ... entweder: Netzwerkbildner (CN 4, verfestigen Netzwerke)
 - ... oder: Netzwerk wandler (CN > 4)

Zusammensetzung technischer Gläser (in Gewichts-%)

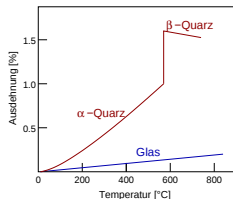
Glassorte	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	MgO	PbO	T _G [°C]	η [Pa s] (T in [K])
Quarzglas	100							1200	1.6×10 ¹¹ (1573)
Pyrexglas	81	2		4	12			550	
Fensterglas	72	1	10	14		2		550	
Glasfasern	54	14	16		10				
Bleiglas	67			6			17	440	
Flint-Glas ¹	50			1			19		
Kron-Glas ²	70			8		10			
B ₂ O ₃					100			250	3

optische Gläser: ¹: mit 13 % BaO, 8 % K₂O, ZnO; ²: mit 2 % BaO, 8 % K₂O

Beispiele für technische Gläser: Quarzglas

► 'Quarz'glas: reines SiO_2

- ⊕ gute IR- und UV-Transparenz
- ⊕ guter elektrischer Isolator, auch bei höherer Temperatur
- ⊕ sehr geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient $\Rightarrow$
 - kristallines SiO_2 (Cristobalit): hoher Schmelzpunkt ($T_M = 1713\text{ }^\circ\text{C}$)
- ⊕ $\mapsto$ Glas mit hohem Erweichungspunkt ($T_G = 1200\text{ }^\circ\text{C}$)
- ⊖ hohe Viskosität, bis kurz unter T_M (Verarbeitung!)
1715 $^\circ\text{C}$: 10^6 Pa s ; 1300 $^\circ\text{C}$: 10^{11} Pa s



dynamische Viskosität η

Material-Scherung zwischen zwei Platten:

$$\eta = \frac{Fd}{Av}$$

d Abstand

v Schergeschwindigkeit

A Fläche

F Kraft

Einheiten: $1 \frac{\text{Ns}}{\text{m}^2} = 1\text{ Pa s} = 10\text{ Poise (P)}$

Beispiele:

Stoff:	H ₂ O	Honig	Glas bei		
			Verarbeitung	Tempern	Raumtemperatur
Wert:	10^{-2}	10^2	10^7	10^{10-13}	10^{20-22}

Beispiele für technische Gläser: Alkali-Gläser

► + Kationen A als Netzwerkbrecher

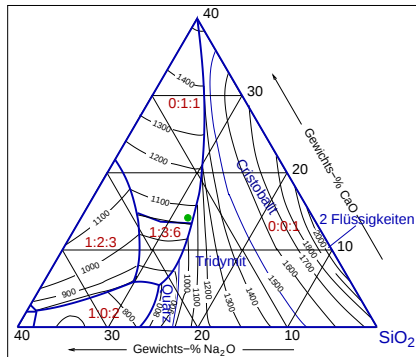
- erniedrigen T_G und η
- +Na z.B. 25 % $\text{Na}_2\text{O} \mapsto T_M \approx 800^\circ\text{C} \mapsto$ Wasserlöslich (= Wasserglas)
- +Ca 'Dom' im PD, $T_M \approx 2000^\circ\text{C} \mapsto 2$ Flüssigkeiten $\mapsto$ trübe Gläser !!

► Standardgläser

- Phasendiagramm $\mapsto$ thermodynamisch stabile Phasen, aber trotzdem relevant, da T_G etwa parallel zur Liquidusfläche
 - binäre Systeme: spinodale Entmischung (2 Glasphasen)
 - praktische Zusammensetzung ●:
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 = 12.5:12.5:75$
- Bez.: Fensterglas, Tafelglas, Flaschenglas, Spiegelglas

► Kali-Kalk-Gläser

- $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 8\text{SiO}_2$
- Bez.: Böhmisches Kristallglas $\mapsto$ schleifbar!



Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

(SiO_2 -Ecke)

(T in $^\circ\text{C}$; $X:Y:Z$: Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$)

► Borat-Gläser

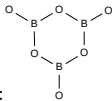
- ca. 13 % B_2O_3 + 7 % Na_2O
- in Chemie/Labor und für Kochgeschirr dominierend

Bez.: Jenaer, Duran, Pyrex, Silex, Resista, Durax

- Eigenschaften:
 - chemisch sehr inert (Säure + Laugen-beständig)
 - hohe Erweichungstemperatur
 - gute Temperatur-Wechselbeständigkeit
 - geringer Ausdehnungskoeffizient

► Grund: Borsäure-Anomalie

- reines $B_2^{[3]}O_3$ -Glas: $CN(B)=3$



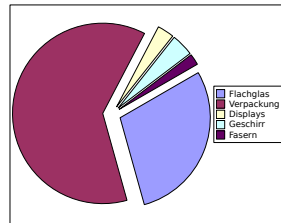
- 'Boroxyl'-Gruppen :  (vgl. Kristallstruktur von $\alpha-B_2O_3$)
- $T_G = 250\text{ }^\circ\text{C}$
- bei Zugabe von Na_2O zu $B_2^{[3]}O_3$
 - bis 16 %: anormale Dichte-Änderung (Dichte steigt statt zu fallen)
 - B mit CN 4: $[BO_2]^- = SiO_2$ (Raumnetz trotz A^+ -Kationen)
- statt Netzwerk-Sprengung → Erhöhung der CN/dichtere Packung, trotz $+A^+$
- gleicher Effekt auch bei B_2O_3 -Zusatz in Silicat-Gläsern (z.B. $Na[BSi_7O_{16}]$)

- ▶ **Blei-Gläser** bis zu 80 % PbO
 - hoher Brechungsindex n
 - hohe Dichte ($\rho=5000 \text{ kg/m}^3$)
 - hohe Absorption von Röntgenstrahlen
- ▶ **optische Gläser I** (Linsen etc.)
 - Flint-Glas: hoher Brechungsindex ($n=1.5-2.0$), Abbe-Zahl < 50 (62 % SiO_2 , 6 % Na_2O , 8 % K_2O , 24 % PbO)
 - Kron-Glas: $n=1.5$, hohe Abbe-Zahl (60) = geringe Dispersion (73 % SiO_2 , 5 % Na_2O , 17 % K_2O , 3% CaO, 2 % Al_2O_3)
- ▶ **GeO₂-haltige Gläser**
 - hoher Brechungsindex n (Glasfasern, s.u.)
- ▶ **Gläser für Displays** (z.B. 'Gorilla'-Glas', Fa. Corning; UTG, Fa. Schott)
 - Herstellung im 'Down-Draw'-Verfahren
 - Dicke: 30 μm bis 1 mm
 - Abbau von Spannungen durch oberflächlichen Ionenaustausch (Behandlung in KNO_3 -Schmelze bei $T=400^\circ\text{C}$)
 - verbesserte Kratzfestigkeit, mechanische Eigenschaften, kleine Biegeradien
- ▶ **Glaskeramik**
 - 'Gläser' mit kristallinem Anteil von $> 50\%$
 - je nach Korngröße der kristallinen Partikel transparent bis weiss

einstellbar durch vielfältige chemische Variationen (vgl. MERRETTI, 1662)

- ▶ elektrische Widerstand, Dielektrizitätskonstante (Halbleiter!)
- ▶ Benetzungsverhalten (Verarbeitung)
- ▶ Erweichungspunkt/Glastemperatur
- ▶ Viskosität $\eta=f(T)$
- ▶ Temperatur-Wechselbeständigkeit
- ▶ thermische Ausdehnung, Wärmeleitfähigkeit (Baustoffe)
- ▶ chemische Beständigkeit (Laborglas)
- ▶ Härte, Kratzfestigkeit (Display)
- ▶ optische Eigenschaften: UV/IR-Transparenz, fototrope Gläser
- ▶ Brechungsindex (für Glasfasern, Winkel für Totalreflexion)
- ▶ Ionenleitfähigkeit (z.B. Glaselektroden)
- ▶ ...

- ▶ ca. 129 000 000 t/a Welt (2018); EU: $36 \cdot 10^6$ t/a (2020)
mehr als alle Chemikalien/Dünger
nur übertroffen von Stahl und Zement
- ▶ ca. 21 % wiederverwendet (2018)
- ▶ **Verfahrensschritte** (Übersicht)
 - ➊ Gemengeherstellung
 - ➋ Schmelzvorgang
 - ➌ Läuterung und Homogenisierung
 - ➍ Formgebung
 - ➎ Kühlen/Nachtempern
 - ➏ Nachbehandlung und -bearbeitung



Einsatzbereiche von Glas

❶ Gemengeherstellung

- ▶ Ausgangsstoffe: Sand SiO_2 ; Na/K/Ca-Feldspäte; Na/K-Carbonate/Nitrate

❷ Schmelzvorgang

- ▶ bis ca. 1550 °C
- ▶ diverse Phasenumwandlung der Ausgangsstoffe, Gasbildung
- ▶ Apparate:
 - Hafenschmelze (z.B. Pt-Gefäß, ca. 1 m Durchmesser; diskontinuierlich, heute nur noch für Spezialgläser)
 - Durchflußwannenschmelzen (kontinuierlich, Heizung von oben mit Gasbrenner)
 - elektrische Schmelzwanne

❸ Läuterung = Austreiben der Restgase, z.B. durch:

- ▶ Viskositätsänderungen
- ▶ Zugabe von Läuterungsmitteln (Sb_2O_3 , S; historisch: As_2O_3 usw.)

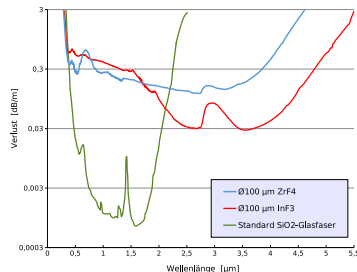
❹ Formgebung

- ▶ Flachglasherstellung ([Video](#))
- ▶ Flaschenherstellung (IS-Maschine) ([Video](#))

❺ Kühlen/Nachtempern

- ▶ langsames Abkühlen (dicke Blöcke bis zu Monaten)
- ▶ 'Ausheilen' von Spannungen usw.

- ▶ Lichtwellenleitung via Totalreflexion (Δn zwischen Kern ('Core') und Umhüllung 'Cladding')
- ▶ Basis aktuell: reines Quarzglas
- ▶ Abscheidung hochbrechender Oxide (z.B. Verbrennen von GeCl_4 etc.) in Quarzrohr
- ▶ Zusammenschmelzen zu Stab ('Preform')
- ▶ Ziehen von Fasern ([Video](#))
- ▶ **single-mode:**
 - Datenstransfer über lange Strecken
 - nur eine Wellenlänge, Streckenverluste (SiO_2 : 0.2-1 dB/km, OH-Banden!)
 - ◉ 10 μm (Kern), 100 μm (Hülle)
- ▶ **multi-mode:**
 - mehrere Wellenlängen, Transparenz = f(λ) $\Rightarrow$
 - aktuell nur $\lambda = 850\text{-}1310$ nm (d.h. im IR)
 - ◉ 50 μm (Kern), 125 μm (Hülle)



Verluste bei ZrF_4 -, InF_3 - und SiO_2 -basierten Glasfasern

► Zusätze zum Färben von Gläsern, 2 Gruppen

① Ionen-gefärbte Gläser

- Übergangsmetall-Ionen (meist HS, in oktaedrischer Koordination)
- wichtig: Redoxchemie in Schmelze
- Tabelle ⇒

② kolloid-gefärbte Gläser

- + ca. 0.01 % Cu-, Ag- oder Au-Salz
- + Reduktionsmittel
- Ausscheidung elementarer Metalle in kolloidaler Form
- Cu/Au: intensiv rot ('Rubinglas')
- Ag: gelb bis braun
- Verwendung: nur für Kunstglas

Rohstoff	Chromo- phor	Glas- färbung
Fe_2O_3	Fe^{3+}	gelbbraun
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fe^{2+}	gelbbraun
$\text{Co}_2\text{O}_3, \text{CoCO}_3$	Co^{2+}	blau
CuO	Cu^{2+}	blau
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Cu^+	rot
Cr_2O_3	Cr^{3+}	grün
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr^{6+}	gelb
$\text{NiO}, \text{Ni}_2\text{O}_3$	Ni^{2+}	grün
MnO_2	Mn^{4+}	schwach gelb
KMnO_4	Mn^{3+}	violett
Ln_2O_3 z.B. Nd_2O_3	Nd^{3+}	violett
CeO_2	Ce^{4+}	farblos - gelb

Ionen zur Glasfärbung

① Silikagel/Kieselgel

- ▶ poröse, gelartige bis feste Trockenmittel ($\rho = 0.7\text{-}1.4 \text{ g/cm}^3$)
- ▶ Herstellung von 'Wasserglas'
 - SiO₂, mit A-Carbonaten aufschmelzen
(z.B. Natronwasserglas: Na₂O·nSiO₂ mit $n \approx 3.5$)
 - wasserlöslich
- ▶ Herstellung ...
 - ... der Perlen: flüssiges Wasserglas in Säure eintropfen
 - ... des Gels: festes Wasserglas in H₂O auflösen (150 °C, 5 bar)
- ▶ Preis: 1000-3000 \$/t

② Aerosil

- ▶ pyrogenes SiO₂, 'fumed silica', 'weißer' Ruß
- ▶ Pulver aus massiven SiO₂ Primärteilchen, $\varnothing = 5\text{-}50 \text{ nm}$
- ▶ Stampfdichte: $\rho = 0.05 \text{ g/cm}^3$
- ▶ hohe innere Oberfläche
- ▶ Herstellung: Verbrennen von SiCl₄ in Knallgasflamme
- ▶ Verwendung:
 - Thixotropisierung/Antiabsatzmittel von Pigmenten
 - Füll- und Verdickungsstoffe für Gummi, Zahnpasta, Kosmetik
- ▶ Preis: 3000-5000 \$/t

③ Aerogel

- ▶ bekannt seit 1930 (S. S. KISTLER)

- ▶ **Herstellung** mittels **Sol-Gel-Prozeß**:

- Sol: Wasserglas (wässrige Lösung von A⁺-Silicaten, s.o.)
- Gel: beim Trocknen (+CO₂) oder Ansäuern mit Salzsäure:
$$4\text{Na}^+ + \text{SiO}_4^{4-} + 4\text{HCl} \longrightarrow \text{Si(OH)}_4 + 4\text{NaCl}$$
$$\text{Si(OH)}_4 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- ⇨ amorphes 'luftiges' Raumnetz, gefüllt mit Wasser und NaCl
- ⇨ keine Schrumpfung ($\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$)
- NaCl auswaschen und H₂O aus Poren ausdampfen unmöglich,
⇨ starke Oberflächenspannung der Menisken zerstört SiO₂-Gerüst
⇨ Produkt: kompakte harte Masse, $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ (Glas: $\rho = 2.5 \text{ g/cm}^3$)
- Abhilfe: statt Hydrogel (+H₂O) ⇨ Alkogel, z.B. Hydrolyse von Tetramethoxysilan (TMOS): $\text{Si(OCH}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{CH}_3\text{OH}$
- Ausdampfen von Methanol in überkritischem Trocknungsprozeß
- überkritisch ($> T_k$): keine Phasengrenze flüssig-gas !!
- für Methanol: $T_k = 239.4 \text{ °C}$, $p_k = 80.9 \text{ bar}$
- besser CO₂: $T_k = 31.3 \text{ °C}$, $p_k = 73.9 \text{ bar}$
- Problem: CO₂-Eintausch (!gasförmig!) erforderlich
- CO₂ löslich in intermediären Lösungsmitteln, z.B. Amylacetat

- ▶ sehr teuer

③ Aerogel (Forts.)

- ▶ noch sehr teuer
- ▶ interessante **Eigenschaften**
 - Materialporositäten bis 99.8 %
 - innere Oberfläche: $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, Kanalsystem vollständig erreichbar für Gäste
 - sehr geringe Dichte: $\rho = 0.07 \text{ g/cm}^3$
(Vgl.: Luft: 0.0012 g/cm^3 ; Kaltschaum-Matratzen: 0.035 g/cm^3)
 - kleiner Elastizitätsmodul (sehr spröde)
 - thermisch stabil, Zusammenbruch des Netzwerkes erst $> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$
 - unbrennbar
 - kleine Wärmeverlustkoeffizienten k ($0.5 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$)
(**Vergleich Isolatiertmaterialien**) (normale Doppelscheiben: $3 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$)
 - relativ gute VIS-Transparenz
(aber: RAYLEIGH-Streuung: vor weissem/dunklen Untergrund gelb/bläu-lich)
- ▶ Haupthersteller: **Aspen Aerogels**

④ MCM-41 usw. (Mobil Composition of Matter No. 41)

- ▶ mesoporöses Material (großporige 'Zeolithe' mit amorphen Wänden)
- ▶ Kanalsystem gesteuert durch Tenside/Mizellen usw. als Template

1. **Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen**
 - 1.1. Idealkristalle ✓
 - 1.2. Realkristalle ✓
 - 1.3. Amorphe Festkörper, Gläser ✓
2. **Reaktionen und Synthesen von Festkörpern**
 - 2.1. Thermodynamische Grundlagen, Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - 2.2. Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - 2.3. Thermische Analyse (TA, DTA, DSC, TG)
 - 2.4. Reaktionen/Synthesen von Festkörpern
 - 2.5. Einkristallzüchtung
 - 2.6. Spezielle Verfahren
3. **Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. Übersicht
 - 3.2. Polarisierungseffekte (statischer Response)
 - 3.3. Transporteffekte (dynamischer Response)
 - 3.4. Optische Eigenschaften