

## Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite [http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen\\_experimentalvortrag.html](http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html) eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite [www.chids.de](http://www.chids.de) weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

446

**UE: Übungen im Experimentalvortrag für Lehramtskandidaten**

**SS 1992: Experimentalvortrag: -GLAS-**

**WS 1992/93: Experimentalvortrag: -VITAMINE-**

**Veranstaltungsleiter: Dr. J. Butenuth**

**Dr. E. Gerstner**

**Prof. Dr. E. Müller**

**Carmen Dingel  
Uferstr. 7  
3550 Marburg**

**1. Geschichtliches**

**2. Was ist Glas?**

- Definition
- Rohstoffe
- Glasbildung

**3. Darstellung von Glas**

(großtechnische Darstellung am Beispiel des FLOAT-VERFAHRENS)

**4. Physikalische und chemische Eigenschaften**

**5. Farbigkeit von Gläsern**

**6. Phototrope Gläser**

**1. GESCHICHTLICHES**

Vor über 6000 Jahren entdeckte der Mensch zum ersten Mal das Material, dessen Existenz heute aus seinem Leben nicht mehr wegzudenken ist - GLAS.

Obwohl aus diesen Anfängen nur noch wenige Zeugnisse geblieben sind, lassen sich die Anfänge der Glasherstellung im vorderasiatischen Raum auf den Zeitbereich zwischen 4000 und 3500 v. Chr. datieren.

In Ninive, der Hauptstadt des Assyrischen Reiches, fand man in der Sammlung des Königs Ashurbanipal (668-626 v. Chr.) eine umfassende Tontafelbibliothek mit Rezepturen für die Herstellung von Gläsern mit Beschreibungen der Schmelzöfen und weiterer technologischer Einzelheiten, wie sie für die Glasherstellung notwendig sind.

Hieraus stammt auch das älteste überlieferte Glasrezept:

"Nimm 60 Teile Sand, 180 Teile Asche aus Meerespflanzen, Teile Kreide und Du erhältst - GLAS!"

Dieses Rezept zur Glasherstellung enthält alle auch heute verwendeten wesentlichen Rohstoffe, wenn auch in sehr großen Mengenverhältnissen.

Der außerordentlich hohe Anteil an Flußmitteln im Verhältnis zu dem sehr geringen Anteil an Kieselsäure und Kalk läßt darauf schließen, daß die erreichbaren Schmelztemperaturen sehr niedrig waren. Die Glasmacher konnten nur sehr weiches Glas herstellen, das sie als zähe Paste zu Perlen oder über einem Sand- oder Tonkern zu kleinen Gefäßen formten.

Diese Herstellungsmethoden waren durch die ÄGYPTER im 6. Jahrhundert v. Chr. im gesamten östlichen Mittelmeerraum verbreitet.

Die Techniken verfeinerten sich in zunehmendem Maße bis schließlich um 200 v. Chr. von den Phöniziern die GLASMACHERPFEIFE entwickelt wurde, die dann auch später in Ägypten Verwendung fand.

(Die Abbildung auf Folie 1 zeigt den Ausschnitt eines Wandbildes aus der damaligen Zeit, auf dem ägyptische Glasbläser mit einer solchen Glasmacherpfeife zu sehen sind; sie ist bis heute ein wesentliches Werkzeug der Glasmacherei.)

Die Methoden zur Erzeugung höherer Temperaturen durch Verbesserung der Schmelzöfen und die Erfindung der Glasmacherpfeife förderten die technologische Entwicklung ganz entscheidend: das Glasmachergewerbe blühte auf und es entstanden Glashütten von Syrien bis Britannien.

Die RÖMISCHEN Glasmacher scheinen fast alle wichtigen Verfahren des Glasmachens und -verzieren beherrscht zu haben. In diese Zeit fällt auch die Erfindung des Fensterglases.

Mit dem Verfall Roms wanderte das Glasmachergewerbe nach BYZANZ und gelangte dort 1000 - 1100 neuer Zeitrechnung zu neuer Blüte.

Das Erbe trat dann alsbald VENEDIG an.

Zwei Jahrhunderte später entfaltete sich die Glaskunst in MURANO, einer Inselstadt in unmittelbarer Nähe von Venedig, und erreichte dort unter dem Schutze von Staatsgesetzen einen bisher nicht wieder erreichten Höhepunkt.

Auch die Androhung der Todesstrafe für den, der die Kunst an anderen Orten ausüben oder Fremden lehren würde, konnte nicht verhindern, daß sich bald in den angrenzenden Gebieten ähnliche Glashütten entwickelten.

Der Ursprung DEUTSCHER Glashütten dürfte aber auf die unter römischer Herrschaft am Rhein entstandenen Schmelzöfen zurückzuführen sein - ebenso in Frankreich, Belgien und England.

Im Mittelalter standen in Deutschland kleine Glashütten in waldreichen Gebieten, zunächst im Bayrischen und Böhmischem Wald, später in den übrigen Mittelgebirgen.

Der Standort in waldreichen Gebieten beruht auf der Tatsache, daß Holz als wichtigste Energiequelle zum Schmelzen der Rohstoffe benötigt und aus dem Holz selbst das zur Glasherstellung unentbehrliche Flußmittel Pottasche gewonnen wurde.

Die unmittelbare Abhängigkeit vom Rohstoff Holz erklärt, daß es sich bei diesen Glashütten um WANDERHÜTTEN handelte. Erst um 1800 ging man zum Verfeuern von Kohle über und es entstanden sesshafte Glashütten.

Die GRÜNDUNG DER SODAINDUSTRIE 1791 sowie der um 1850 einsetzende Ausbau des EISENBAHNNETZES machte die Hütten frei von ihren bisherigen Standorten in Waldreichen Gebieten.

Bahnbrechend wirkten ferner die ERFINDUNG DES WANNENOFENS und der REGENERATIV-FEUERUNG durch SIEMENS im Jahre 1856.

Damit wurden die Grundlagen für eine freie und technologisch vollkommenere Entwicklung geschaffen. Um das Jahr 1900 entstand die INDUSTRIELLE GLASPRODUKTION und in raschen Zügen gelangte man zur vollautomatischen Massenproduktion.

## 2. WAS IST GLAS?

"Glas ist ein anorganisches Schmelzprodukt, das, ohne Kristallisation abgekühlt, einen erstarrten Zustand annimmt."

(Man spricht auch von einer UNTERKÜHLTEN FLÜSSIGKEIT.)

Tatsächlich verhält sich Glas wie eine äußerst zähe Flüssigkeit, die sich bei normaler Umgebungstemperatur durch äußere Kräfte nur sehr langsam verformen läßt. Läßt man ihm aber genügend Zeit, fließt Glas, wie an den Fensterscheiben in sehr alten Häusern und Kirchen zu sehen ist, die sich unten verdickt haben.

Dieses bekannte Phänomen verdeutlicht VERSUCH 1:

Lagert man ein Glasrohr über längere Zeit (einige Wochen) bei Zimmertemperatur so, daß es nur an den Enden aufliegt, zeigt Glas seinen Flüssigkeitscharakter: in einem Zeitraum von 7 Wochen hatte sich ein von mir selbst so gelagertes Glasrohr schon deutlich erkennbar durchgebogen, sodaß es so für viele Verwendungszwecke unbrauchbar geworden war. Dies gibt weiterhin einen Hinweis darauf, wie notwendig eine dieser Eigenschaft angepaßte Lagerung von Glasmaterialien ist.

Um nun Gläser i.e.S. von den organischen Kunststoffen wie Plexiglas usw. abzugrenzen, entstand folgender Definitionsversuch:

"Glas sind alle Stoffe, die strukturmäßig einer Flüssigkeit ähneln, deren Zähigkeit (Viskosität) bei normaler Umgebungstemperatur aber so hoch ist, daß sie als feste Körper anzusprechen sind.

Im engeren Sinne wird der Begriff GLAS für alle anorganischen Verbindungen angewendet, die diese Grundeigenschaft besitzen."

Hierzu möchte ich kurz einige entscheidenden Persönlichkeiten und Entwicklungen ansprechen:

einmal JOSEPH FRAUNHOFER, der an der Erzeugung von Gläsern für leistungsfähige optische Geräte wie Fernrohre und Mikroskope maßgeblich beteiligt war,

und der Amerikaner MICHAEL OWENS, der um die Jahrhundertwende die vollautomatische Flaschenblasmaschine entwickelte.

Die Anfänge der modernen Glasindustrie gehen auf OTTO SCHOTT zurück, der die physikalischen Eigenschaften von Gläsern in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung untersuchte und den Einfluß fast aller bekannten chemischen Elemente auf die Glasschmelze erkannte.

Zusammen mit ERNST ABBE und CARL ZEISS gründete er 1884 das "Glastechnische Laboratorium Schott & Genossen", das spätere JENAER GLASWERK.

Die Entwicklung und Herstellung von Gläsern mit immer neuen Eigenschaften hat bis heute kein Ende gefunden.

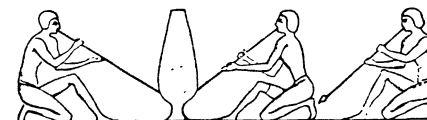


Abb. 1. Altägyptische Glasbläser mit Glasmehrpfeife.

Folgender Definitionsversuch erscheint mir persönlich aber am aussagekräftigsten:

"Als Gläser im klassischen Sinne werden unterkühlte Schmelzen definiert, die infolge ihrer außergewöhnlich hohen Viskosität als Festkörper erscheinen.

Sie sind eine amorphe Schmelze eines Gemisches aus Metalloxiden (vorwiegend  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und  $\text{SiO}_2$  (der meist Hauptbestandteil ist)."

#### ROHSTOFFE ZUR GLASHERSTELLUNG

Als wichtigste Rohstoffe sind zu nennen:

Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ )

Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Ca- und Mg-Carbonate ( $\text{Ca,MgCO}_3$  i.F.v. Dolomit, Kalkstein Marmor, Kreide, usw.)

Pottasche ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )

Glaubersalz ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Weiterhin sind noch Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), Mennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), Feldspat und Kaolin von Bedeutung.

Nicht zu vergessen bei den technischen Herstellungsverfahren ist der hohe Zusatz an ALTGLAS zum Rohstoffgemenge (siehe letztes Kapitel).

Die Rohstoffe lassen sich in 3 Gruppen einteilen:

- 1) Glas- und Netzbildner
- 2) Flußmittel
- 3) Stabilisatoren

Zu 1): Hierzu gehören  $\text{SiO}_2$ , Bortrioxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) und Phosphor pentoxid ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Sie bedingen die GRUNDSTRUKTUR des Glases.

Zu 2): Flußmittel sind Alkalioxide, die i.F.v. Carbonaten, Nitraten oder Sulfaten zugesetzt werden. Sie führen zu einer SCHMELZ-PUNKTSERNIEDRIGUNG.  
(Smp.  $\text{SiO}_2 \sim 1700^\circ\text{C}$ )

Zu 3): Zur Gruppe der Stabilisatoren gehören die Erdalkalioxide; (bei Spezialgläsern auch Pb- oder Al-oxid) Sie führen zu einer Erhöhung der chem. Beständigkeit und zur Verbesserung der Lichtbrecheigenschaften von Gläsern.

#### GLASBILDUNG

Nach ZACHARIASEN müssen folgende strukturchemische Bedingungen erfüllt sein, um einen glasigen Zustand zu erreichen:

Glasbildende Kationen sind i.d.R. klein und z.T. relativ hoch geladen ( $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ )

Die Koordinationszahl gegenüber Sauerstoff (oder Fluor) ist klein und beträgt 3 oder 4.

Es werden möglichst tetraedrische Baugruppen angestrebt wie  $[\text{SiO}_4]$ ;  $[\text{BO}_4]$ ;  $[\text{PO}_4]$ ;  $[\text{BeF}_4]$ .

Jedes Anion ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ) ist i.d.R. an nicht mehr als zwei Kationen gebunden.

Daraus ergibt sich, daß die Koordinationspolyeder nur gemeinsame Ecken haben dürfen, nicht aber Flächen oder Kanten, da nur so eine unregelmäßige Struktur ermöglicht wird.

Sind diese Bedingungen erfüllt, sind die Polyeder zu einem 3-dimensionalen Netzwerk miteinander verknüpft, wobei min-

destens drei Ecken jeder Koordinationsgruppe zu je einer Nachbarkoordinationsgruppe angehören muß.

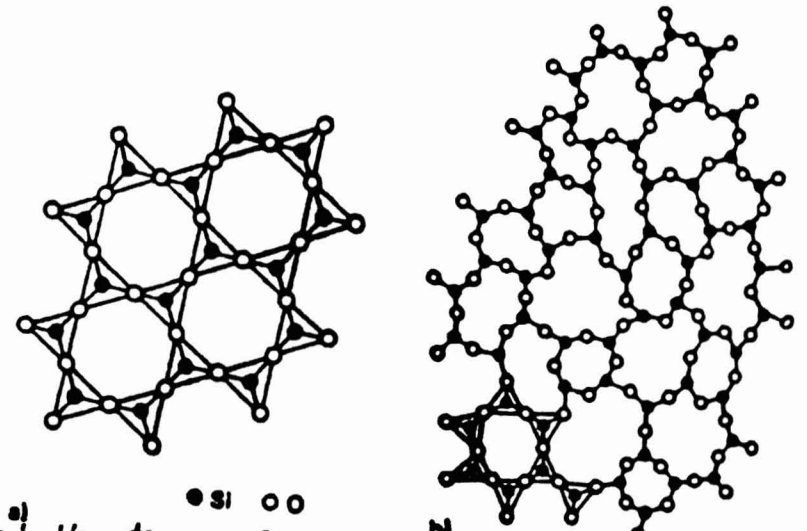
Zur Glasbildung ist dies Grundvoraussetzung, denn wenn die Zahl oder gemeinsamen Ecken kleiner ist, ist die Struktur zu locker und die Schmelze kann beim Abkühlen auskristallisieren.

Den Prozeß der Glasbildung möchte ich kurz vereinfacht erläutern:  
(siehe Folie 4)

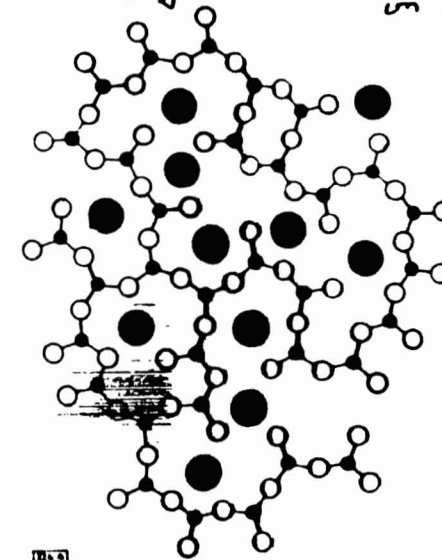
Beim Schmelzen des GLASSATZES wird die Raumnetzstruktur des Quarzes zerstört: das Kristallgitter zerfällt in Bruchstücke verschiedener Größe, die negativ geladen sind. Dazwischen treten dann die Metallkationen der übrigen Rohstoffe wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und wie in meinem 2.VERSUCH auch  $\text{Pb}$ -Kationen, die diese negativen Ladungen kompensieren. Beim Abkühlen der Glasschmelze finden aber die Bruchstücke nicht wieder zu ihrer ursprünglichen Gitterstruktur des Quarzes zurück - sie bleibt ungeordnet!

Die Anzahl der Kationen steht nicht in einem stöchiometrischen Verhältnis zur Menge der Silizium- und Sauerstoffatome, sondern wird durch die Menge der zugesetzten Metalloxide bestimmt.

a+b) Schemat. Darstellung von  $\text{SiO}_2$ -Strukturen (von den  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern sind jeweils nur 3 Sauerstoffatome dargestellt, das 4. Sauerstoffatom liegt oberhalb ~~oder~~ unterhalb der Zeichenebene)



a) geordnete Vernetzung von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern im Bergkristall ( $\text{SiO}_2$ )  
b) ungeordnete Vernetzung im kiesel-br. Quarzglas



●  $\text{Si}^{4+}$  ○  $\text{O}^{2-}$  ●  $\text{Li}^+$

c) Struktur eines Li-silikat-Glases

### 3. DARSTELLUNG VON GLAS

(GROSSTECHNISCHE DARSTELLUNG AM BEISPIEL DES FLOAT-VERFAHRENS)

siehe Folie

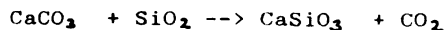
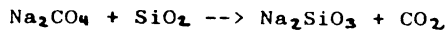
Zunächst werden die Rohstoffe in bestimmten Mengenverhältnissen gemischt. Das Gemenge, allgemein als GLASSATZ bezeichnet, wird dann in großen, hitzebeständigen Schmelzgefäßen langsam bei ca. 1000°C verschmolzen.

Bei den Schmelzgefäßen unterscheidet man 2 Typen:

- Glashäfen und - Glaswannen.

In den GLASHÄFEN finden alle Schmelzphasen in zeitlicher Abfolge hintereinander im selben Gefäß statt; in GLASWANNEN erfolgt eine räumliche Trennung der Schmelzphasen.

Schon bei 800-900°C beginnt das Gemenge aus SiO<sub>2</sub>, Soda, Kalk (nebst Zuschlägen) oberflächlich zu verbacken. Dieser Vorgang wird als SINTERN bezeichnet. Hierbei setzen sich Kalk und Soda mit Quarz zu Silikaten um:



Ist dieser wärmeverbrauchende Prozeß beendet, erhitzt man weiter auf 1300-1550°C, wobei die dünnflüssige Schmelze entsteht.

Hier erfolgt nun die LÄUTERUNG, d.h. Gaseinschlüsse und Inhomogenitäten werden beseitigt.

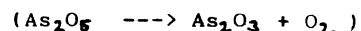
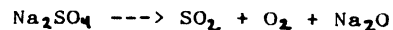
Zu den Läuterungsmitteln zählen

- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

- NaCl

- Antimon- und Ceroxide.

Am Beispiel des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird der Prozeß, den man auch als Vorgang der "Entgasung" bezeichnet, deutlich:



Die entstehenden Sauerstoffblasen nehmen die übrigen gelösten Gase und die schon entstandenen Bläschen auf, vergrößern sich dadurch und steigen schneller auf.

Nachdem die an der Oberfläche schwimmenden Verunreinigungen entfernt sind, was man als ABFEIMEN oder ABSCHÄUMEN bezeichnet, läßt man im allgemeinen das flüssige Glas bis zur Verarbeitungstemperatur von 900-1200°C abstehen.

Anschließend erfolgt die Verarbeitung durch Blasen, Pressen, Walzen oder Ziehen.

Durch Blasen erhält man mit Hilfe der Glasbläserpfeife und für die Massenfertigung mit einer pneumatischen Pfeife HOHLGLAS,

durch Hineindrücken von entsprechend geformten Preßstempeln in die Glasmasse erhält man GLASTELLER, GESCHIRR, etc.

SPIEGELGLAS wird einmal durch Walzen hergestellt, ist aber auch durch das Zieh-Verfahren möglich.

FLACHGLAS u.a. Fensterglas wurde früher durch Ziehen hergestellt. Weitere Herstellungsverfahren sind

- das Fourcoul-Verfahren,

- das Libbey-Owens-Verfahren und

- das PPG- (Pittsburg-Plate-Glass- ) Verfahren.

Bei diesen Verfahren wurde das flüssige Glas aus der Wanne senkrecht nach oben gezogen und so ein gleichmäßiges Glasband erhalten.

Schon Ende der 50er Jahre wurde dann allerdings von Pilkington das FLOAT-GLAS-VERFAHREN entwickelt, daß die anderen bis dahin bekannten Verfahren verdrängte:

Glasart und Schmelze entsprechen dem anderer Flachgläser, das Besondere an diesem Verfahren beginnt mit der Zuleitung des flüssigen Glases zum FLOAT-BAD, welches aus flüssigem Zinn besteht. Auf diesem Zinnbad FLOATET, d.h. schwimmt die Glasmasse in Form eines endlosen Bandes.

Zum Schutz vor Oxidation unter Einfluß von Luftsauerstoff wird hier das Zinnbad unter reduzierender Schutzgasatmosphäre gehalten, die sich aus 90% N<sub>2</sub> und 10% H<sub>2</sub> zusammensetzt.

(Zinn selbst ist das einzige Metall, das bereits bei 600°C flüssig ist und bei 1000°C noch keinen störenden Dampfdruck erzeugt. Somit ist es für das Temperaturintervall dieser Produktionsphase gut geeignet.)

Nach Austritt aus der Float-Kammer heben Spezialwalzen das Glasband ab und befördern es in den Kühl tunnel, der bei

200°C verlassen wird. Auf einem Rollenband erfolgt dann die Abkühlung bis auf Raumtemperatur; dann kann die weitere Verarbeitung stattfinden.

#### 4. PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Nachdem ich auf Herstellungsmöglichkeiten und -bedingungen eingegangen bin, möchte ich zunächst zu den TECHNISCH BEDEUTENDEN EIGENSCHAFTEN von GLAS kommen:

Technisch versteht man unter dem nichtmetallischen Werkstoff GLAS einen homogenen, amorphen, spröden Festkörper von

- hoher Durchsichtigkeit
- geringer Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität
- großer Widerstandskraft gegen Luft, Wasser und die meisten anderen Flüssigkeiten
- gute Formbarkeit bei höheren Temperaturen (breites Schmelzintervall, kein definierter Schmelzpunkt)

#### A PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

##### VERSUCH 3: LEITFÄHIGKEIT VON GLAS

Gläser sind ausgezeichnete Dielektrika und Isolierstoffe, solange sie trocken sind. Diese wertvolle Eigenschaft verlieren sie allerdings bereits bei 200-300°C und, wenn sie sich infolge von Feuchtigkeit mit einer gut leitenden Zersetzungsschicht überziehen. Aus diesem Grunde müssen Glä-

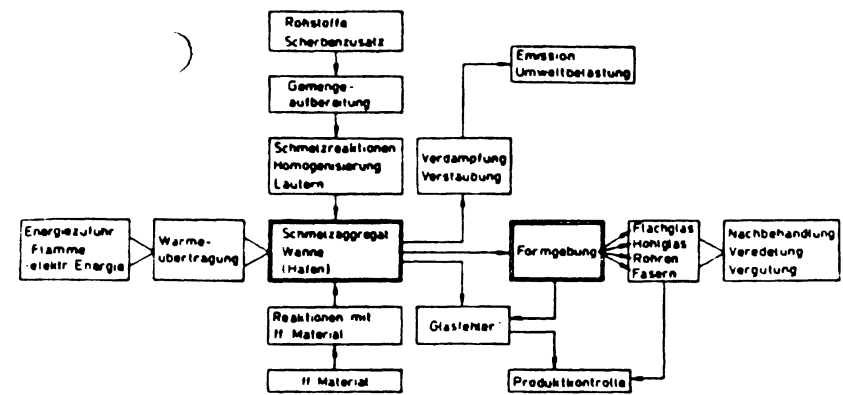
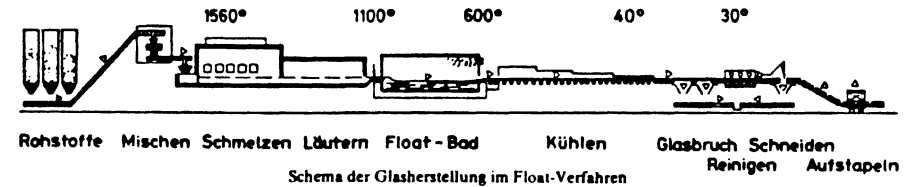


Abb. 3: Übersicht über den technologischen Ablauf der Glasherst. Quelle: LM<sup>3</sup>, S. 22.



Schema der Glasherstellung im Float-Verfahren

ser, die als elektrisches Isoliermaterial dienen, hohe chemische Beständigkeit aufweisen.

(Versuchsbeschreibung siehe Anhang)

Bei erhöhter Temperatur LEITET Glas Elektrizität durch den Transport von Ionen, in erster Linie Alkali-Ionen.

Der spezifische Widerstand des Glases fällt von 200 bis 1200°C im Mittel um 10 Größenordnungen von ca.  $10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Betrachtet man die Struktur von Thüringer Glas (siehe Folie 1), so wird im wesentlichen die Leitfähigkeit durch die Alkaliionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  bewirkt, wobei das Na-Kation wegen seiner geringen Größe wirksamer ist als das K-Kation. Daraus läßt sich folgern, daß mit zunehmenden Gehalt an Alkaliionen die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird.

(Beruht die Zusammensetzung von Gläsern auf einem hohen Anteil an  $\text{B}_2\text{O}_3$ , so führt dies zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit; BaO und PbO vermindern diese Eigenschaft.)

#### VERSUCH 4: ELASTIZITÄT VON GLAS

In diesem Versuch wird sehr anschaulich das elastische Verhalten von Glas demonstriert. (siehe Versuchsbeschreibung)

Die Dichte von Gläsern ist abhängig von der Zusammensetzung und der Wärmeverbehandlung des Glases. Die meisten Handelsgläser besitzen eine Dichte von  $2.5 \text{ g/cm}^3$ , es sind aber auch Gläser mit geringerer (2.1) oder sehr viel höherer Dichte bekannt (8.2). In der Industrie macht man sich die Dichte von Gläsern zur genauen Identifizierung zunutze.

Die Elastizität ist bestimmt durch den Ausdehnungskoeffizienten.

Wird Glas erhitzt, so tritt eine Zunahme des Volumens und der Länge und damit eine Abnahme des spezifischen Gewichtes um ca. 3-10% ein. Dies entspricht einem positiven Ausdehnungskoeffizienten.

Durch Erwärmung kommt es zu einer zunehmenden Strukturbeweglichkeit und es ändern sich nahezu alle Glaseigenschaften.

Analog dazu ist die Beständigkeit von Gläsern gegenüber Temperaturwechseln eine Stoffeigenschaft, die im großen Maße vom linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  abhängig ist. In der folgenden Tabelle sind einige Zahlen aufgeführt. Vergleicht man diese, fällt auf, daß Quarzglas den kleinsten Ausdehnungskoeffizienten aufweist, somit am temperaturwechselbeständigsten ist, was auf seine reine Zusammensetzung zurückzuführen ist. Vergleicht man die Werte für Quarzglas mit dem von z.B. Thüringer Glas, wird unmittelbar der Unterschied zwischen Kristallinem und glasigen Zustand deutlich:

eine Folge des kristallinen Gitteraufbaus ist die Erscheinung der ANISOTROPIE.

Man spricht von Anisotropie, wenn bei einem Stoff in den verschiedenen Richtungen des Raumes Physikalische und chemische Kräfte verschiedenartig wirken. So sind bei vielen Kristallen

- Spaltbarkeit

- Härte

- Wärmeausdehnung

- Elastizität

- elektrische Leitfähigkeit

- Lichtbrechung usw.

in den verschiedenen Richtungen des Raumes ungleich ausgeprägt.

Gläser zeichnen sich hingegen durch ISOTROPES VERHALTEN aus, d.h. sie haben in alle Richtungen die gleichen Eigenschaften, womit ein weiteres wichtiges Kriterium für die Bedeutung des Werkstoffes GLAS deutlich wird.

Die Temperaturwechselbeständigkeit eines Glases ist in großem Maße abhängig vom linearen Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha$ ).

Einige lineare Ausdehnungskoeffizienten [ $\text{cm}/\text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$ ]:

Fenster- und Tafelglas	$80 - 90 \cdot 10^{-7}$
Hochbleihaltige Gläser	$80 \cdot 10^{-7}$
Thüringer Glas	$70 \cdot 10^{-7}$
Borosilikatglas (hitzebeständig)	$50 \cdot 10^{-7}$
Jenaer Glas	$40 \cdot 10^{-7}$
Quarzglas	$5 \cdot 10^{-7}$

Vergleich: Kristall  $\leftrightarrow$  Glas  
ANISOTROPIE  $\leftrightarrow$  ISOTROPIE

### ANISOTROPIE:

Man spricht von Anisotropie, wenn bei einem Stoff in den verschiedenen Richtungen des Raumes physikalische und chemische Kräfte verschiedenartig wirken.

So sind z.B. bei vielen Kristallen

- Spaltbarkeit
  - Härte
  - Wärmeausdehnung
  - Elastizität
  - elektrische Leitfähigkeit
  - Lichtbrechung
- usw.

in den verschiedenen Richtungen des Raumes ungleich ausgeprägt

## B CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Allgemein zeichnet sich Glas durch eine sehr gute Beständigkeit gegenüber - Wasser

- Salzlösungen

- sauren und organischen Substanzen

sogar gegenüber Königswasser aus und übertrifft dabei die meisten Metalle und Kunststoffe.

Angegriffen wird GLAS nur durch - Flußsäure

- starke Laugen und

- konz. Phosphorsäure,

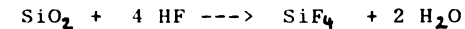
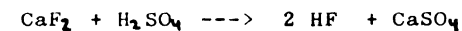
besonders bei hohen Temperaturen.

Je nachdem, in welchen Gebieten Gläser ihre Verwendung finden, ist die Kenntnis über das chemische Verhalten von großer Bedeutung.

### VERSUCH 5 : ÄTZEN VON GLAS

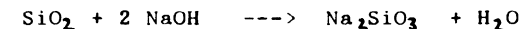
Dieser Versuch zeigt die Grenze der Beständigkeit von Glas auf, nämlich im Verhalten gegenüber Flußsäure.

Bei der Reaktion des  $\text{CaF}_2$  mit Schwefelsäure entsteht Fluorwasserstoff. Siliziumdioxid als Hauptbestandteil eines gläsernen Objektträgers reagiert mit Fluorwasserstoff unter Bildung von Siliziumtetrafluorid:



Dem Glas wird bei dieser Reaktion ständig  $\text{SiO}_2$  entzogen, was zunächst zum Angriff der Glasoberfläche und schließlich bis zur vollständigen Zerstörung des Objektträgers führt.

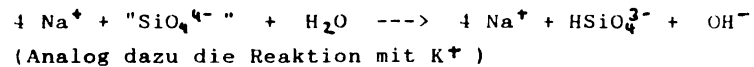
GLAS wird auch von heißen Laugen und durch Schmelzen mit Alkalihydroxiden angegriffen:



### VERSUCH 6 : HYDROLYSE VON GLAS

Dieser Versuch stellt einen qualitativen Nachweis der Existenz von WASSERLÖSLICHEN Silikaten in bestimmten Gläsern dar.

Klein gemörserte Proben einmal von Thüringer Glas als Beispiel für ein Alkalisilikat-Glas und schließlich im Vergleich dazu von Kiesel- bzw. Quarzglas wurden kurz in destilliertem Wasser erhitzt. Durch Zusetzen von Phenolphthalein als Indikator konnte im ersten Fall eine BASISCHE REAKTION nachgewiesen werden.



Daraus folgt, daß aus dem zermahlenem Thüringer Glas basisch reagierenden Alkalisilikate herausgelöst wurden. Dies zeigten mit Phenolphthalein eine Rosafärbung. (da die Kieselsäure " $\text{H}_4\text{SiO}_4$ " eine schwache Säure ist und folglich deren Salze alkalisch reagieren.) Da Quarzglas keine Alkaliionen enthält, blieb hier der Farbumschlag aus.

## C GROBEINTEILUNG DER GLASARTEN

### 1) Kalknatrongläser

Zusammensetzung: 71-75 %  $\text{SiO}_2$   
12-16 %  $\text{Na}_2\text{O}$   
10-15 %  $\text{K}_2\text{O}$

Eigenschaften: - Lichtdurchlässigkeit  
- glatte, porenfreie Oberfläche

- niedriger Schmelzpunkt durch hohen Alkaligehalt  
( gute Verarbeitungsmöglichkeiten)

Beispiele: Normalgläser, Thüringer Glas Böhmisches Glas  
Verwendung: Fenster-, Flaschenglas, billiges Geräteglas

### 2) Bleigläser

Zusammensetzung: 54-65 %  $\text{SiO}_2$   
18-38 %  $\text{PbO}$   
13-15% Alkalioxide (  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ )

Die Bezeichnung "Kristallglas" ist erst ab einem  $\text{PbO}$ -Gehalt von 18 % zulässig.

Eigenschaften: - Hohe Lichtbrechung (Verzerrung durch Schliff)

Beispiele: Flintglas, Bleiglas  
Verwendung: Optische Gläser für Linsen und Prismen  
Trinkgläser, Ziergegenstände

### 3) Borosilikatgläser

Zusammensetzung: 70-80 %  $\text{SiO}_2$   
7-13 %  $\text{B}_2\text{O}_3$   
4- 8 %  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$   
2- 7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Eigenschaften: - hohe Beständigkeit gegen chem. Einwirkungen und Temperaturunterschiede  
--> Glas der chemischen und pharmazeutischen Industrie

Verwendung: Ampullen, Fläschchen, Glühlampengläser,  
Feuerfestes Geschirr wie Back- oder  
Auflaufformen

Die meisten Borosilikatgläser zählen bereits zu den SPEZIALGLÄSERN , die in ihrer Zusammensetzung sehr unter-



Tab. 2. Maximal tolerierbarer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt einiger Glasarten (nach Schaeffer, Lit.<sup>2</sup>, S 28: 4, S 640)

Glasart	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (in Gew %)
Grünes Flaschenglas	0,5 1,0
Flachglas	0,03 0,07
Wirtschaftsglas	0,025
Bleikristall	0,014
Optische Gläser	0,001 (= 10 ppm)
Optische Glasfaser	$10^{-7}$ (= 1 ppb)

b) Intensiv gelbe, orange und rote Färbungen werden durch Ausscheidungen von EDELMETALLKOLLOIDEN sowie durch Selen, Cadmiumsulfid und -selenid hervorgerufen. Dies kann entweder beim Abkühlen der Glasschmelze oder durch nachträgliche Wärmebehandlung erfolgen, d.h. durch nochmaliges Anwärmen des farblosen geblasenen Glases auf 450-500°C. Bei letzterem handelt es sich um ANLAUFGLÄSER - am bekanntesten sind wohl die "Goldrubingläser", deren leuchtend rote Farbe auf kolloidale Gold zurückzuführen ist.

Au --> rosa bis purpur, (0,0001% merklich gefärbt  
0,05% kräftiges Rot)

c) Als atomar gelöst muß man folgende Farbstoffe annehmen:

Se rosa (0,01% helles rosa)

$\text{Na}_x\text{Se}_x$   
 $\text{Fe Se}_x$  } verhalten sich wie Se

$\text{Na}_x\text{S}_x$  --> gelb (wird meist aus Na SO und C erzeugt, daher der Name

"Kohleleib"=Arzeneiflaschenfarbe)

$\text{FeS}_x$  kommt stets zusammen mit  $\text{Na}_x\text{S}$  vor

## 6 PHOTOTROPE GLÄSER

(Beispiel für optische Spezialgläser)

Um die Jahrhundertwende stellte MARCKWALD an einigen kristallinen Stoffen die merkwürdige Eigenschaft der REVERSIBLEN VERFÄRBUNG IM LICHT fest. Diese "PHOTOTROPIE" genannte Erscheinung findet heutzutage nicht nur in Sonnenbrillen, sondern auch in sehfehlerkorrigierenden Brillengläsern Anwendung.

Diese verfärben sich entsprechend der Intensität der einfallenden Strahlung, wobei vor allem das langwellige UV zwischen 300 und 400 nm für die Verfärbung verantwortlich ist.

### VERSUCH 8: Phototrope oder photosensitive Gläser

Ein diese Eigenschaft besitzendes optische Glas wurde mit einer UV-Lampe kurze Zeit belichtet. Um nach der Belichtung einen Vergleich mit unbelichteten Zonen herstellen zu können, hatte ich Teile des Glases abgeklebt. Durch die Belichtung erfolgte eine tiefe Schwärzung der nicht abgeklebten Zonen.

Betrachtet man zunächst die Zusammensetzung handelt es sich hierbei um SILIKATGLÄSER mit hohem Kieselsäuregehalt, der zwischen 35-76 Gewichts-% liegen kann.

In das Glas sind SILBERHALOGENIDKRISTALLE in Form von Mischkristallen eingearbeitet.

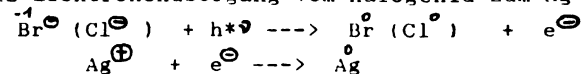
$\text{AgCl} - \text{AgBr} - 0,5 \text{ AgI}$  (Anregungsmaximum 310-350 nm)

$\text{AgI} - \text{AgBr} - 0,5 \text{ AgCl}$  ( " 380-420 nm)

Bei der Herstellung werden dem Gemenge (meist Borosilikat-Grundgläser) Silbersalze und Metall-Halogenide zugesetzt.

Durch programmierte Temperaturführung während und nach dem Schmelzprozeß bilden sich SILBERHALOGENIDHALTIGE AUSSCHIEDUNGEN von submikroskopischer Größe, deren Durchmesser bei ca. 5-30 nm und deren Konzentration bei 1:2000 liegt. Diese verursachen den PHOTOTROPIE-EFFEKT.

Den Vorgang der Schwärzung bei Belichtung kann man interpretieren als Elektronenübergang vom Halogenid zum Ag-Ion:



Der Schwärzungszustand des Glases ist deshalb labil, weil im Glas - im Gegensatz zum photographischen Film - die entstandenen Halogene nicht wegdiffundieren können.

Klingt die photochemische Anregung ab, d.h. das Angebot an Photonen, so kehrt das Silber in den ursprünglichen Zustand des Halogenids zurück.

Aus ABB. geht hervor, daß nur das ABSORBIERTE LICHT photochemisch wirksam ist.

Während Wellenlängen bis 400 nm absorbiert werden und somit schwärzend wirken, beobachtet man ab Wellenlängen um 550 nm die Rückbildung der Silberionen. Dieser Vorgang wird als OPTISCHES BLEICHEN bezeichnet.

Neben Brillen finden solche Gläser Anwendung in der Computerindustrie, in automatisch lichtregulierenden Fensterscheiben, Schaufenstergläsern, usw.

## ALTGLAS

Wie schon in Kapitel zwei erwähnt, nimmt ALTGLAS innerhalb der großtechnischen Glasproduktion eine große Bedeutung als Rohstoff ein.

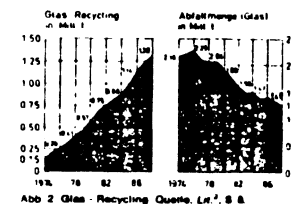
Glas gehört zu den Werkstoffen, die nahezu unbegrenzt wiederverwendet werden können. Der in der Produktion anfallende Glasabfall wird seit jeher in den Produktionsprozeß zurückgeführt. Der Zusatz von 20-30% gemahlener Glasscherben zum Rohstoffgemenge optimiert das Schmelzverhalten.

Energie- und Rohstoffverknappung, sowie die Bemühungen um den Umweltschutz haben bewirkt, daß heute in unserem Lande ein nicht unerheblicher Teil des Altglases wiederverwendet wird. (siehe Folie )

Seitdem erhöht sich die Menge des in den Produktionsprozeß zurückgeführten Altglases von 0,15 Mio Tonnen in 1974 auf 1,3 Mio Tonnen in 1988, wie die Graphik veranschaulicht. Bezogen auf den Behälterglas-Absatz im Inland von knapp 2,6 Mio Tonnen entspricht das einer Recycling-Quote von über 50%!

Hiermit werden also nicht nur erhebliche Beiträge zur Entlastung der bekanntlich kritischen Situation der Müllentsorgung geleistet, sondern auch die Rohstoff-Ressourcen werden geschont und erhebliche Energie eingespart, da für die Verarbeitung von Altglas ca. 40% weniger Energie verbraucht wird als bei der Produktion von Glas aus den Rohstoffen,

Glas ist also der einzige von Menschenhand künstlich geschaffene Werkstoff, der seit rund 7 Jahrhunderten ununterbrochen in Gebrauch ist und in hohem Maße unser tägliches Leben bestimmt. Auch die Zukunft wird ohne diesen phantastischen Werkstoff nicht vorstellbar sein.



Versuch 2 : Herstellung von Bleiglas

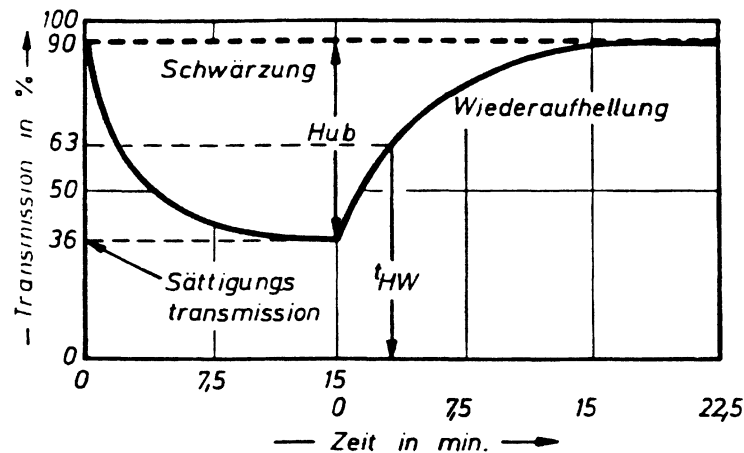
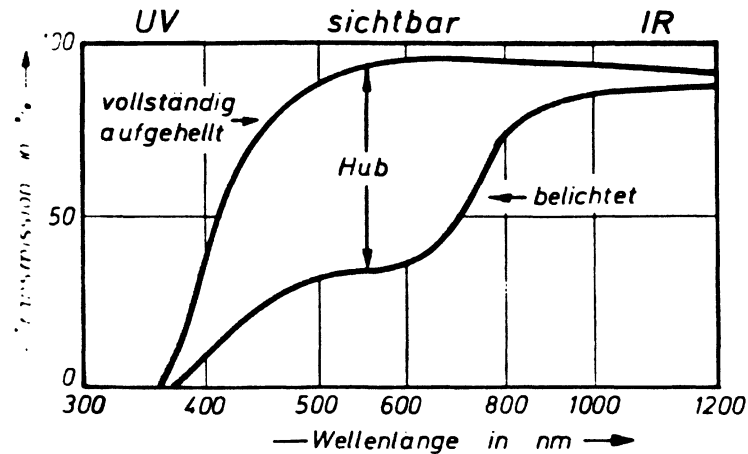


Abb. 89: Phototropes Brillenglas a) Spektrale Transmission im belichteten und aufgehellten Zustand; b) Schwärzung und Wiederaufhellung

**Geräte:** Gebläsebrenner, Porzellantiegel, Tiegelzange, Stativ, Muffe, Hakenklemme, Filtrierring, Tondreieck, Laborbov

**Chemikalien:**  $PbO_2$ ,  $SiO_2$

8g Bleioxid und 2g Quarzsand werden gut durchmischt und anschließend ca. 10 min in einem Porzellantiegel mit einem Gebläsebrenner erhitzt. Es entsteht ein gelblich gefärbter Glasfuß, aus dem sich mit einem Glasstab dünne Fäden ziehen lassen. Wenn die Schmelze auf eine kalte Unterlage gegossen wird, entstehen kleine Bleiglasperlen.

Versuch 4 : Elastizität des Glases

**Geräte:** Stativ, Stange, 2 Hakenklemmen, Bunsenbrenner (Breitbrenneraufsatz), schwarze Pappe, 2 Hakenmuffen

**Chemikalien:** 80 cm Glasrohr, weißer Farblack

Man lackiere ca. 5cm des Biegerohres weiß. Das Glasrohr wird senkrecht mittels einer Hakenklemme und Hakenmuffe an der Stativstange (möglichst weit unten anklammern) befestigt. Hinter dem oberen Teil des Glasrohres wird die Pappe angebracht, welche einen senkrechten weiß lackierten Streifen besitzt. Der weiße Streifen auf der Pappe und das weiß lackierte Ende des Biegerohres werden zur Deckung gebracht.

Das Glasrohr wird jetzt mit dem Bunsenbrenner, in etwa 10cm Höhe vom unteren Befestigungspunkt entfernt, an einer Seite erhitzt. Es erfolgt eine beträchtliche Auslenkung zu der entgegengesetzten Seite. Wird die Heizquelle entfernt, so bildet sich die Auslenkung zurück.

Versuch 5 : Ätzen von Glas

Versuch 3 : Leitfähigkeit von Glas

**Geräte:** Strommeßgerät ( Meßbereich  $I_w=10\text{ A}$ ), 2 Krokodilklemmen, 2 Kupferdrähte ( $d=1.5\text{mm}$ ;  $l=50\text{mm}$ ) , Kabelmaterial, Bunsenbrenner (Breitbrenneraufsatz), 2 Stativstange , 2 Muffen, 2 Klemmen

**Chemikalien:** Glasrohr ( $l=120\text{mm}$ )

Die beiden Kupferdrähte werden gut mit Isolierband umwickelt (ca. 2-3cm) und mittels der Hakenklemmen an den Stativstangen befestigt. Über die beiden Kupferdrähte wird nun das Glasrohr gestülpt, so daß zwischen den Drähten ein Abstand von ca. 2cm verbleibt. Das Meßgerät wird "in Reihe" in den Stromkreis geschaltet und an die Kupferdrähte wird eine Spannung von  $U_w=220\text{ Volt}$  angelegt. Nun wird mit der Bunsenbrennerflamme das Glasrohr zwischen den beiden Drähten erhitzt bis Leuchterscheinungen auftreten. Die Brennerflamme wird entfernt, das Glas glüht jedoch immer heller auf und schmilzt schließlich.

Gläser sind unter Normalbedingungen ausgezeichnete Dielektrika und elektrische Isolierstoffe, aber sie verlieren diese wertvolle Eigenschaft bereits bei 200-300°C und wenn sie sich infolge von Feuchtigkeit mit einer leitenden Zersetzungsschicht überziehen.

Der spezifische Widerstand des Glases fällt von 200°C bis 1200°C im Mittel um 10 Größenordnungen von ca.  $10^{10}\ \Omega \cdot \text{cm}$  bis auf etwa  $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ . Die Leitfähigkeit wird im wesentlichen durch die Alkaliionen bewirkt, wobei das  $\text{Na}^+$ -Ion wegen seiner geringen Größe wirksamer ist als das  $\text{K}^+$ -Ion. Daraus läßt sich folgern, daß mit zunehmendem Gehalt an  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird.

**Geräte:** Bunsenbrenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Bleitlegel, Spatel

**Chemikalien:**  $\text{CaF}_2$ , konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Glasplatte

Der Bleitlegel wird mit 1-2 Spatelspitzen  $\text{CaF}_2$  beschickt und mit einigen ml konzentrierter Schwefelsäure überschichtet. Der Bleitlegel wird mit der Glasplatte bedeckt und das Reaktionsgemisch wird vorsichtig (Pb smp bei 327°C) 10 min erhitzt.

$\text{SiO}_2$  als Hauptbestandteil des Glases reagiert mit Fluorwasserstoff unter Bildung von gasförmigem Siliziumtetrafluorid. Diese Reaktion bedingt, daß dem Glas permanent  $\text{SiO}_2$  entzogen wird, was schließlich zur vollständigen Zerstörung der Glasstruktur führt.

**Versuch 6 : Glas enthält wasserlösliche Silikate**

**Geräte:** 3 Stativ, 3 Glasrichter, 3 Filtrierringe, Filterpapier,  
3 Doppelmuffen, 3 Bunsenbrenner, 3 Bechergläser, Reagenz-  
gläser(+Ständer), Tiegelzange

**Chemikalien:** Quarzglas, Thüringerglas, Jenaerglas (alle Glassorten fein  
gepulvert), Phenolphthalein, dest. Wasser

3 Spatelspitzen der jeweiligen Glassorte werden mit 20ml dest. Wasser versetzt, gut durchmischt und kurz erwärmt. Die festen Bestandteile werden anschließend abfiltriert. Das Filtrat wird nun mit Phenolphthalein versetzt.

Die Phenolphthaleinlösung färbt das erhaltene Filtrat des Thüringerglases deutlich rosa und das Filtrat des Jenaerglases schwach rosa. Die filtrierte Lösung des Quarzglases zeigt keine Farbreaktion.

Aus dem Glas werden Alkalisilikate herausgelöst. Diese zeigen, da die Kieselsäure eine schwache Säure ist und die Salze folglich alkalisch reagieren, mit Phenolphthalein eine Rosafärbung. Da Quarzglas keine -bzw. extrem wenig- Alkalitionen enthält, bleibt hier der Farbumschlag aus.

**LITERATURVERZEICHNIS:**

1. SCHOTT "Glaslexikon", MVg-Verlag, München 1980
2. SCHOTT "Technische Gläser", Mainz 1981
3. K.H. Liedel "Glas in der Chemie", Krausskopf-Verlag  
Mainz 1980
4. Ullmann, "Enzyklopädie der technischen Chemie", Band 13
5. G.H. Frischat "Glas-Struktur und Eigenschaften", Chemie  
in unserer Zeit 11, Jg. 1977, S.65-74
6. Römpp, Chemie-Lexikon
7. Glöckner/Bukatsch, "Physikalische Chemie" (Versuche)
8. Dickerson/Gray/Haigt, "Prinzipien der Chemie"
9. Ewing, "Physikalische Untersuchungsmethoden der Chemie"