

- [10] O. Verf.: Firmenschrift der Berliner Quarzschmelze GmbH, Mainz 1960.
- [11] HUHTI, A. und GARTAGANIS, P.: The composition of the strong phosphoric acids. *Canad. J. Chem.* **34** (1956) S. 785–797.
- [12] HILL, W. L., FAUST, G. T. und HENDRICKS, S. B.: Polymorphism of phosphoric oxide. *J. Amer. chem. Soc.* **65** (1943) S. 794–802.
- [13] KORDES, E., STEIN, H. und NIEDER, R.: Neuere Untersuchungen über die Lichtdurchlässigkeit von binären Phosphatgläsern im ultravioletten Wellenbereich. Vortrag auf der 36. Glastechnischen Tagung, 10. bis 12. Mai 1962 in Baden-Baden. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 225.] (46618)

DK 543.422.4:535.341.6:541.123.31:546.212:539.213.1

## Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Wassergehaltes in Glas mit Hilfe der infraroten OH-Banden

Von JIŘÍ GÖTZ und EVA VOSÁHLOVÁ, Prag (Tschechoslowakei)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Silikatforschung der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften und der Chemischen Hochschule zu Prag)

(Eingegangen am 11. September 1967)

Um die Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes bei der infrarotspektroskopischen Bestimmung der im Glas gebundenen Wassermengen im Konzentrationsbereich 0 bis 0,11 Mol H<sub>2</sub>O/l Glas festzustellen, wurde eine halbmikroanalytische Methode zur gravimetrischen Bestimmung der aus der Glasschmelze ausgetretenen Wassermenge ausgearbeitet und die mit dieser Methode gemessenen Verminderungen der Wasserkonzentration im Glas mit der Differenz der Extinktionen der entsprechenden OH-Bande vor und nach dem Trockenspülen verglichen. Es ergab sich, daß der praktische Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  für die Bande bei 3600 cm<sup>-1</sup> den Wert 39,0 l/Mol·cm hat; bei der Bande 2800 cm<sup>-1</sup> ist mit dem Koeffizienten  $\epsilon = 56,0$  l/Mol·cm zu rechnen. Es liegt keine Abweichung vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz vor; dieses Gesetz kann zur Bestimmung des Wassergehaltes von Glas mit Hilfe von infrarotspektroskopischen Absorptionsmessungen im Bereich der Konzentrationen 0 bis 0,11 Mol H<sub>2</sub>O/l Glas angewendet werden.

In den letzten Jahren ist der Gehalt von Gasen in Glas zum Gegenstand einer Reihe interessanter Untersuchungen gemacht worden. Grundsätzlich werden dabei vor allem zwei verschiedene Ziele verfolgt: Entweder geht es darum, mit Hilfe dieser Messungen die bisherigen Kenntnisse über die Struktur von Schmelzen und Gläsern zu ergänzen, oder es wird versucht, den Verlauf des Schmelz- und Läuterungsprozesses zu klären. Dem Wassergehalt im Glas wird dabei viel Aufmerksamkeit gewidmet, da, wie schon oft genug bewiesen wurde, gerade Wasserdampf einen beträchtlichen Prozentsatz der sich in der Glasschmelze lösenden Gase ausmacht.

Von den verschiedenen zur Bestimmung des Wassergehaltes in Glas geeigneten Methoden sind vor allem diejenigen vorteilhaft, die nicht destruktiver Natur sind. Aus diesem Grunde wurden sowohl die Infrarotspektroskopie als auch die magnetische Kernresonanz für die quantitative Bestimmung von Wasser in Glas verwendet. SCHOLZE [1] entwickelte eine Methode, die auf der Messung der Absorption im nahen infraroten Wellenlängenbereich beruht; MEYER und SPALTHOFF [2] verglichen diese Messungen mit der Methode der magnetischen Kernresonanz. Dieser Vergleich führte zu der Feststellung, daß die mit Hilfe beider verschiedener Methoden in demselben Glas ermittelten Wassermengen nicht im gesamten Konzentrationsbereich übereinstimmen. Da dieser Widerspruch von grundsätzlicher Bedeutung ist, soll er an Hand beider Arbeiten eingehend erläutert werden.

SCHOLZE bestimmte die Extinktionskoeffizienten der OH-Banden auf Grund der Erhöhung der IR-Durchlässigkeiten, die durch „Trocknen“ der Glasschmelze mit trockenem Stickstoff hervorgerufen wurde. Die aus dem Glas ausgetretene Wassermenge wurde in einer Kühlfalle ausgefroren und nach Aufheizen aus der Druckänderung im Meßgefäß quantitativ bestimmt. Durch Gegenüberstellung der Wassermenge und der durch sie verursachten Vergrößerung der spektralen Absorption konnte SCHOLZE mit Hilfe des LAMBERT-BEERSchen

Gesetzes:

$$E_{\nu} = \epsilon_{\nu} \cdot c \cdot d \quad (1)$$

den dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\nu}$  für die Bande bei der Wellenzahl  $\nu$  aus der Differenz der Extinktionen vor und nach dem Trocknen,  $E_{\nu} - E'_{\nu}$ , und aus der Verminderung der Wasserkonzentration im Glas  $c - c'$  nach

$$\epsilon_{\nu} = \frac{E_{\nu} - E'_{\nu}}{d(c - c')} \quad (2)$$

bestimmen, wobei  $d$  die Dicke des benutzten Glasplättchens in cm ist. Im Glas können bis zu drei OH-Banden auftreten, die bei den Wellenzahlen  $\nu_1 \simeq 3600$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu_2 \simeq 2800$  cm<sup>-1</sup> und  $\nu_3 \simeq 2300$  cm<sup>-1</sup> liegen; diese drei Banden entsprechen drei verschiedenen Bindungsarten der OH-Gruppen. Wenn jedoch bei gegebener Glaszusammensetzung das Verhältnis der in den einzelnen Lagen gebundenen Wassermengen konstant ist, kann für den Zweck der praktischen infrarotspektroskopischen Wasserbestimmung der gesamte Wassergehalt des Glases auf eine einzige OH-Bande bezogen werden. Der sich bei dieser Überlegung ergebende „praktische“ molare, dekadische Extinktionskoeffizient wurde von SCHOLZE für die OH-Bande bei 3600 cm<sup>-1</sup> eines Natrium-Calcium-Silicatglases der Zusammensetzung in Gew.-%: SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O:CaO = 74:16:10 zu  $\epsilon_{\text{prakt}} = 41$  l/Mol·cm bestimmt.

Die von SCHOLZE nach der oben beschriebenen Methode bestimmten Wassermengen waren an und für sich sehr klein; am angeführten Glas wurde als ausgetretenes Wasser  $c - c'$  in zwei Bestimmungen 2,07 bzw. 2,20 Mol/l·10<sup>3</sup> gemessen.

Bei den von MEYER und SPALTHOFF durchgeführten Untersuchungen wurde der Wassergehalt mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz der Protonen im Glas ermittelt. Die experimentell gemessenen Protonendichten wurden auf Wasserkonzentrationen umgerechnet und dann mit den Werten verglichen, die sich aus der IR-Absorptionsmessung bei Annahme des von SCHOLZE ange-

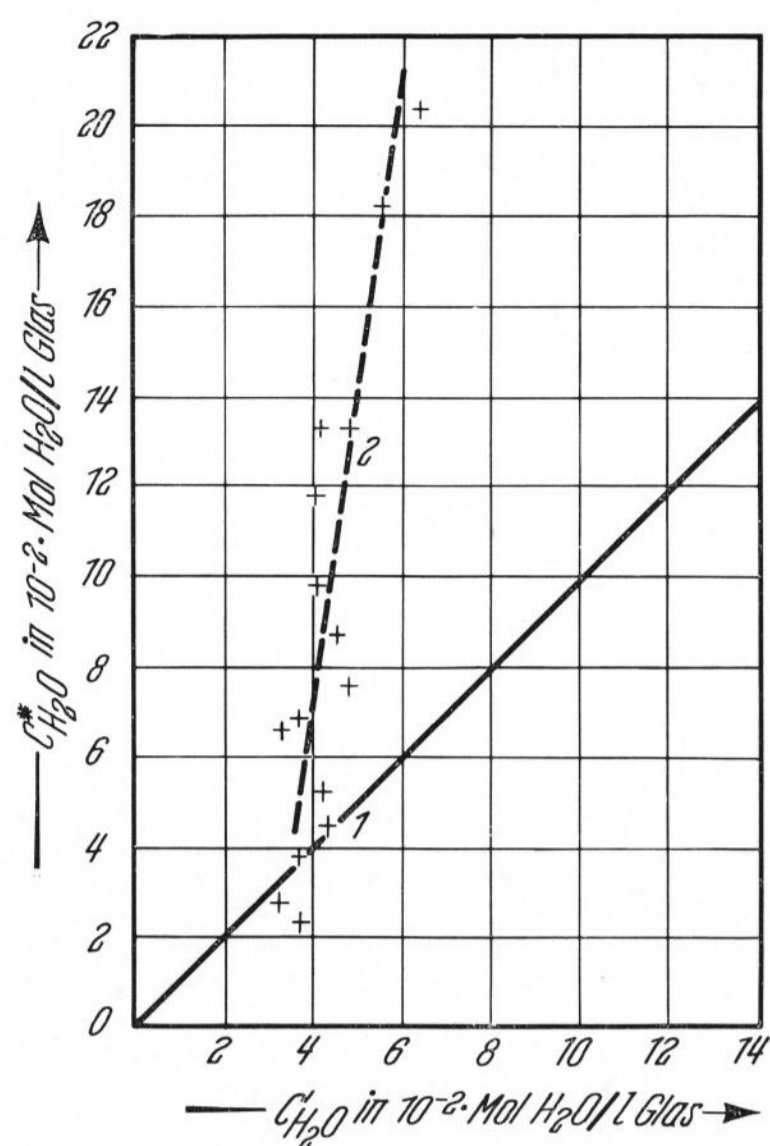


Bild 1. Vergleich der von MEYER und SPALTHOFF [2] aus KMR-Messungen ermittelten Wasserkonzentrationen  $c_{\text{H}_2\text{O}}^*$  (Gerade 2) mit den entsprechenden aus IR-Messungen berechneten Wassergehalten  $c'_{\text{H}_2\text{O}}$  derselben Gläser.

Gerade 1 = Linie der theoretischen Übereinstimmung beider Meßmethoden.

Tabelle 1. Vergleich der Ergebnisse der magnetischen Kernresonanzmessungen mit denen der IR-Messungen (nach MEYER und SPALTHOFF [2])

Glasprobe Nr.	KMR-Messungen		IR-Messungen	
	$10^{-4}\text{g/cm}^3$	Mol $\text{H}_2\text{O/lGlas}$	$10^{-4}\text{g/cm}^3$	Mol $\text{H}_2\text{O/lGlas}$
6	24,0	0,133	8,6	0,048
7	15,7	0,087	8,1	0,045
8	13,6	0,076	8,6	0,048
9	32,8	0,182	9,9	0,055
10	36,7	0,204	11,5	0,064
11	12,4	0,069	6,7	0,037
12	17,6	0,098	7,4	0,041
13	21,2	0,118	7,2	0,040
14	23,9	0,133	7,6	0,042
16	11,9	0,066	5,9	0,033
17	9,3	0,052	7,6	0,042
18	9,4	0,052	7,6	0,042
1*)	4,8	0,027	5,7	0,032
2*)	6,9	0,038	6,7	0,037
3*)	4,2	0,023	6,7	0,037
4*)	8,1	0,045	7,8	0,043

\*) Diese Gläser hatten eine von der Zusammensetzung des Grundglases (s. 1.1.) etwas abweichende Zusammensetzung (s. [2]).

gebenen praktischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\text{prakt}} = 41 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$  ergaben. Dabei wurden für das schon von SCHOLZE verwendete Glas  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO} = 74:16:10$  (Gew.-%) die in Tabelle 1 angegebenen Wasserkonzentrationen festgestellt.

Wenn man diese Werte grafisch darstellt (Bild 1), so zeigt sich recht deutlich, daß mit Ansteigen des Wassergehaltes im Glas die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der beiden Meßmethoden stark zunimmt. Dieser Unterschied wurde von MEYER und SPALTHOFF nicht weiter geprüft; es wurde lediglich festgestellt, daß die Ursache für die Abweichungen aller Wahrscheinlichkeit nach bei den IR-Messungen zu suchen sei.

Ganz allgemein ist diese Möglichkeit nicht auszuschließen. Die Verwendung des von SCHOLZE ermittelten

praktischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\text{prakt}} = 41 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$  für die Wasserbestimmung in Gläsern beruht auf der Voraussetzung, daß sich dieser Koeffizient nicht mit der Wasserkonzentration ändert. Wie schon angeführt, wurde der Koeffizient  $\epsilon_{\text{prakt}}$  von SCHOLZE aus Messungen berechnet, die an einem Glas mit relativ niedrigem Wassergehalt durchgeführt worden waren, wobei die ausgetretene und analytisch bestimmte Wassermenge noch geringer war. Falls jedoch  $\epsilon_{\text{prakt}}$  konzentrationsabhängig sein sollte, so ließen sich die von MEYER und SPALTHOFF festgestellten Unterschiede leicht durch ein Absinken von  $\epsilon_{\text{prakt}}$  bei höherer Wasserkonzentration im Glas erklären. Denn dann würde man beim Einsetzen von  $\epsilon_{\text{prakt}} = 41 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$  in Gleichung (1) für Gläser mit größerem Wassergehalt notwendig kleinere Werte für  $c$  erhalten. Das würde natürlich bedeuten, daß das LAMBERT-BEER-sche Gesetz nicht zur Bestimmung des Wassers in Glas mit Hilfe der Infrarotspektroskopie herangezogen werden kann.

Die Lösung dieses Problems war das Ziel dieser Arbeit. Es sollte geklärt werden, welchen Wert der praktische Extinktionskoeffizient der OH-Bande bei  $3600 \text{ cm}^{-1}$  im Glas der Zusammensetzung in Gew.-%:  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO} = 74:16:10$  hat und ob dieser Koeffizient konzentrationsabhängig ist.

## 1. Experimentelles

Zur Lösung der gestellten Aufgabe wurde folgendes Verfahren angewandt: Nach Erschmelzen des Grundglases wurden durch Spülen der Schmelze mit einem  $\text{N}_2$ -Wasserdampf-Gemisch Glasproben mit unterschiedlichem Wassergehalt hergestellt. Weiter wurde eine Methode entwickelt, mit deren Hilfe das Wasser aus den einzelnen Glasproben herausgespült und analytisch bestimmt werden konnte. Die so ermittelten Wassermengen wurden mit den IR-Durchlässigkeiten vor und nach dem Trockenspülen verglichen; aus den dabei gemessenen Werten konnten die praktischen Extinktionskoeffizienten für die einzelnen Glasproben berechnet werden.

### 1.1. Schmelzen und Analyse des Versuchsglases

Für die Versuche wurde ein Glas der Zusammensetzung gewählt, mit dem sowohl SCHOLZE als auch MEYER und SPALTHOFF ihre Untersuchungen durchgeführt hatten, (in Gew.-%):  $74 \text{ SiO}_2$ ,  $10 \text{ CaO}$  und  $16 \text{ Na}_2\text{O}$ . Das Glas wurde in Platin/Rhodium-Tiegeln aus Dörentruer Quarzsand,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  p. a. und  $\text{CaCO}_3$  p. a. im Silitofen erschmolzen, nach dem Ausgießen zerstoßen und erneut geschmolzen. Das auf diese Weise homogenisierte blanke Glas wurde in eine kalte Stahlform ausgegossen. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung in Gew.-%:  $75,25 \text{ SiO}_2$ ,  $9,50 \text{ CaO}$  und  $15,00 \text{ Na}_2\text{O}$ .

### 1.2. Herstellung von Gläsern mit verschiedenem Wassergehalt

Der unterschiedliche Wassergehalt im Glas wurde dadurch erreicht, daß die Glasschmelze in einer besonderen Spüleintrichtung mit einem  $\text{N}_2$ -Wasserdampf-Gemisch durchspült wurde (Bild 2): Stickstoff aus einer Stahlflasche strömte durch einen automatischen Druckregler und den Strömungsmesser in eine Flasche mit destilliertem Wasser, die sich in einem Thermostaten befand. Die Temperatur des Thermostaten be-

stimmte den Wasserdampf-Partialdruck; durch Einstellung verschiedener Temperaturen wurde die Menge des Wasserdampfes im Stickstoff-Trägergas variiert. Aus der Gaswaschflasche wurde das Gasgemisch in die Schmelze geleitet, die im Pt/Rh-Ofen eine Temperatur von 1350 °C hatte.

Bei genügend langen Spülzeiten sättigte sich die Glasschmelze mit einer dem Wasserdampf-Partialdruck entsprechenden Wassermenge; auf diese Weise wurden von dem gegebenen Glas drei Proben mit verschiedenem Wassergehalt hergestellt. Zusammen mit dem Ausgangsglas, das ebenfalls eine gewisse Menge Wasser enthielt, standen somit vier Proben zur Verfügung, deren Wassergehalt zuerst qualitativ durch den Verlauf der IR-Durchlässigkeit im Bereich von 4000 bis 2000 cm<sup>-1</sup> geprüft werden konnte.

Die Absorptionsmessungen im IR-Bereich wurden auf dem UR-10-Gerät (VEB C. Zeiss, Jena) durchgeführt; es wurden Glasplättchen von 1 mm Dicke gemessen, die durch Schleifen und optisches Polieren von Preßlingen hergestellt worden waren. Die spektrale Absorption der vier, verschiedene Wassermengen enthaltenden Glasproben ist zusammen mit dem Absorptionsverlauf einer mit Stickstoff gänzlich „getrockneten“ Probe aus Bild 3 zu ersehen.

### 1.3. Gravimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Wassermenge im Glas

Um die Absorptionsmessungen im IR-Bereich quantitativ auswerten zu können, war es notwendig, eine analytische Methode zu entwickeln, mit deren Hilfe die Menge des Wassers im Glas bestimmt werden konnte. Die Glasschmelze wird mit trockenem Stickstoff durchspült und die ausgetretene Wassermenge gravimetrisch

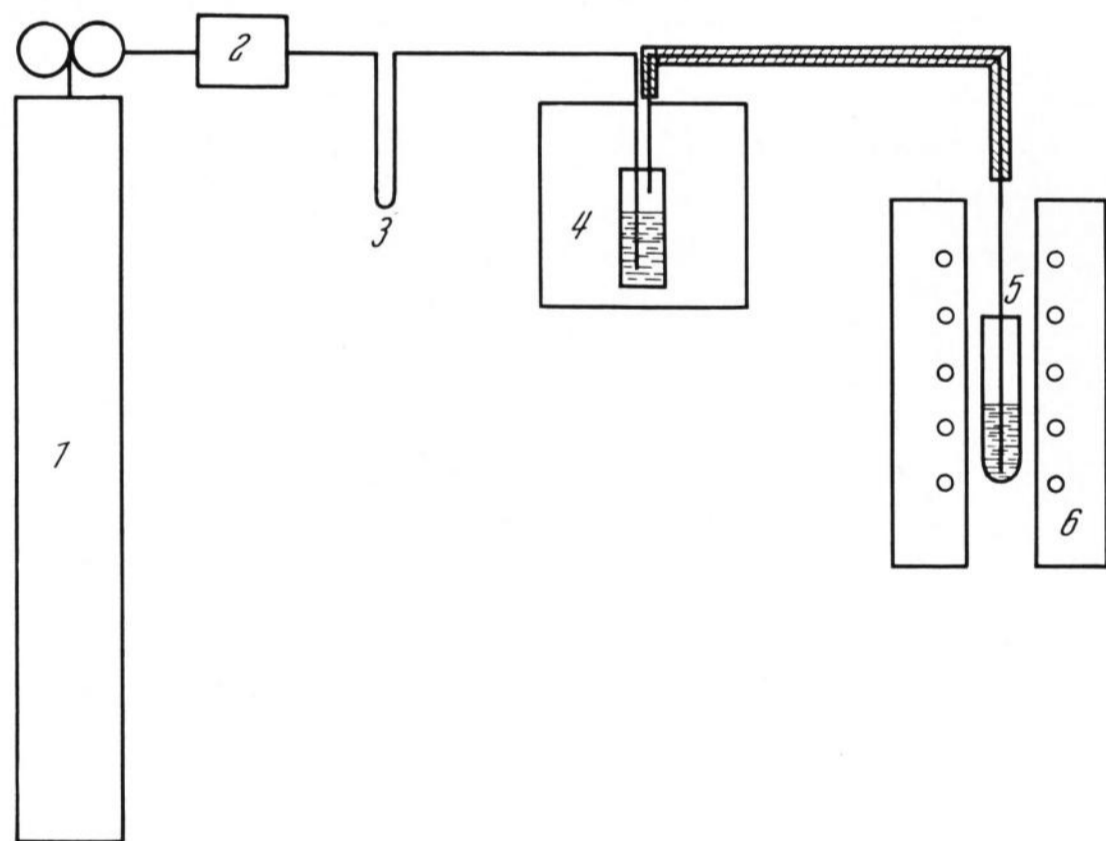


Bild 2. Spülen der Glasschmelze mit N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Gemisch.

1 = Stahlflasche, 2 = Druckregler, 3 = Strömungsmesser, 4 = Thermostat, 5 = Schmelze, 6 = Pt/Rh-Ofen.

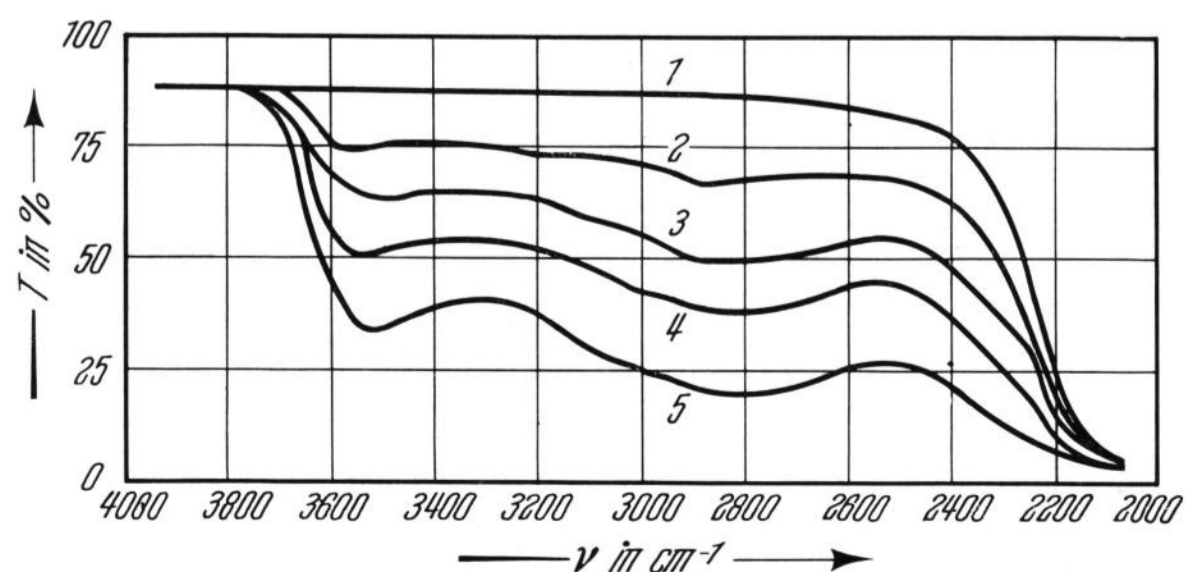


Bild 3. IR-Durchlässigkeitskurven einer „getrockneten“ (Kurve 1) und vier wasserhaltiger Glasproben (Kurven 2 bis 5).

mit Hilfe eines mit Magnesiumperchlorat gefüllten Absorptionsapparates (Bild 4) bestimmt.

Stickstoff aus einer Stahlflasche strömte durch einen automatischen Druckregler und durch einen Strömungsmesser und wurde in eine Trockenanlage geleitet, die aus Glasfilterwaschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, Trockentürmen mit Molekularsieb A 5 und U-Rohren mit Magnesiumperchlorat bestand. Der getrocknete Stickstoff wurde mit Hilfe eines Sinterkorund-Röhrchens in die Glasschmelze eingeführt, die sich in einem Platintiegel befand; dieser stand in einem Röhrentiegel aus Ignodur, der mit Siliconkautschuk abgedichtet war und in einem Pt/Rh-Ofen auf 1350 °C erhitzt wurde. Der trockene Stickstoff durchspülte die Glasschmelze und nahm einen Teil des in der Schmelze gelösten Wassers in sich auf; nach Verlassen des Röhrentiegels wurde er durch ein kurzes, geheiztes Glasrohr in den Absorptionsapparat geleitet, in dem das im Stickstoff-Wasserdampf-Gemisch enthaltene Wasser aufgenommen wurde und das Gas durch einen Kontrollströmungsmesser in die Atmosphäre gelangte.

Als Absorptionsapparat wurde der von PREGL [3] für die organische Elementaranalyse entwickelte Wasserstoffapparat verwendet; er wurde mit MgClO<sub>4</sub> gefüllt, das in der gleichen Weise wie für die Wasserstoffbestimmung bei organischen Mikroanalysen vorbereitet wurde [4]. Die dem absorbierten Wasser entsprechende Gewichtszunahme des Absorptionsapparates wurde durch Wiegen auf einer halbmikroanalytischen Waage bestimmt. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 30 ml N<sub>2</sub>/min; für eine Analyse wurden etwa 20 g Glas in den Platintiegel eingewogen.

Vor jeder Messung wurde ein Blindversuch durchgeführt, um das an den Innenwänden des Röhrtiegels, am Korundröhrchen sowie an der Oberfläche des eingewogenen Glases adsorbierte Wasser bei der Wasserbestimmung im Glas auszuschalten. Bei dieser Blindprobe wurde der trockene Stickstoff nicht durch, sondern über das eingewogene Glas geleitet; der Röhrtiegel mit dem Glas befand sich dabei in einem Temperaturbereich von 500 bis 600 °C. Die Gewichtszunahme des Absorptionsapparates wurde alle 30 min ermittelt; sobald die Menge des absorbierten Wassers nicht mehr als 0,00015 g/30 min betrug und konstant war, wurde der Röhrtiegel in die Zone der höchsten Temperatur (1350 °C) gebracht, das Sinterkorundröhrchen in die Glasschmelze eingeführt und somit die eigentliche analytische Wasserbestimmung eingeleitet.

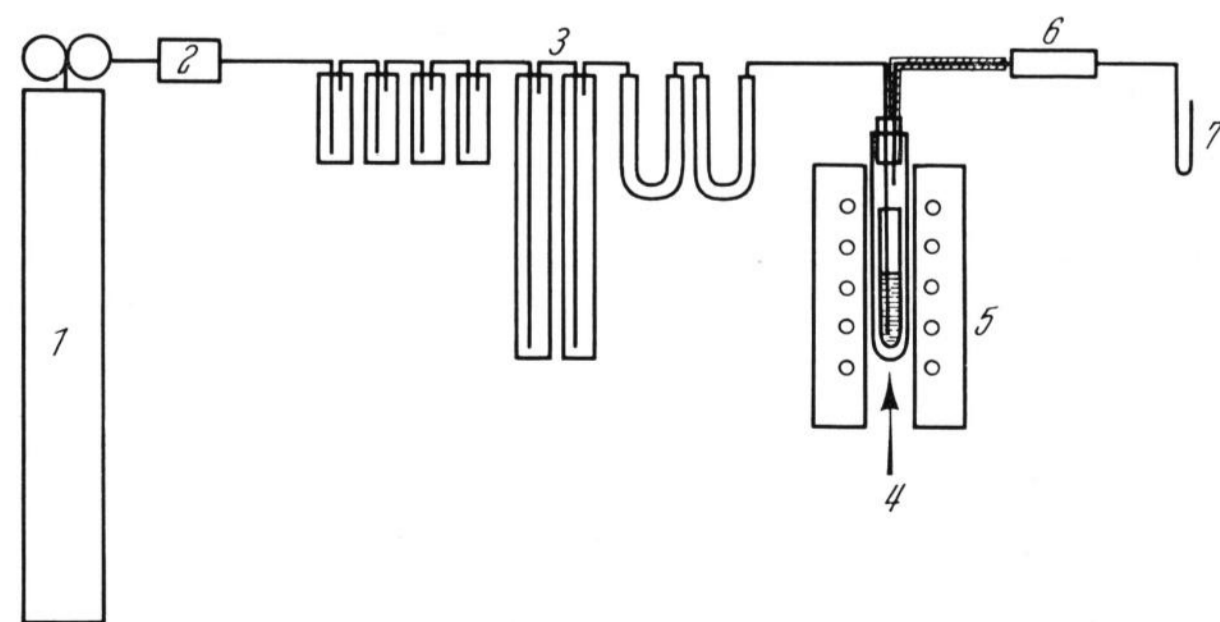


Bild 4. Schema der Wasserbestimmung mit Magnesiumperchlorat.

1 = Stahlflasche, 2 = Druckregler, 3 = Trockenanlage, 4 = Glasschmelze, 5 = Pt/Rh-Ofen, 6 = Absorptionsapparat, 7 = Kontroll-Strömungsmesser.

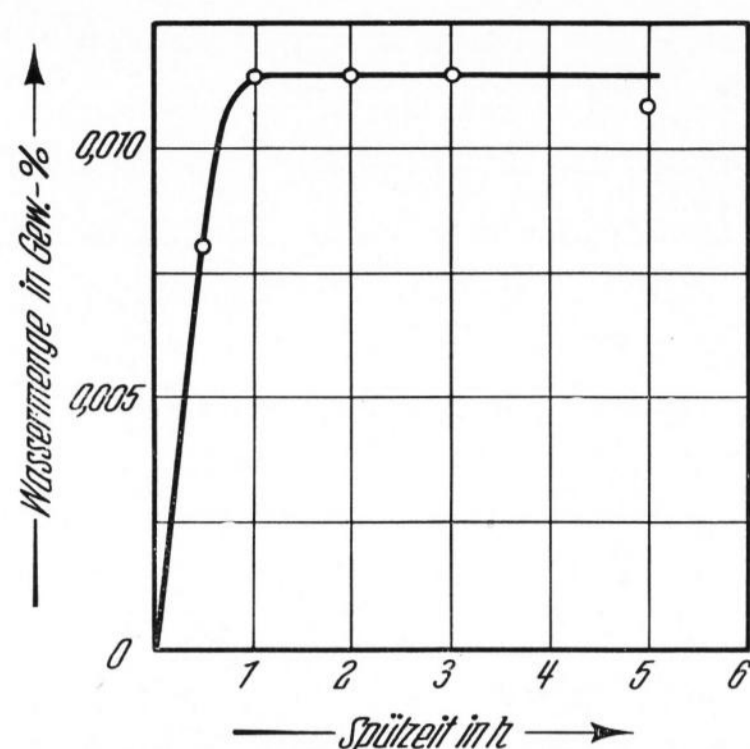


Bild 5. Abhängigkeit der ausgespülten Wassermenge von der Spülzeit unter sonst konstanten Bedingungen.

In Vorversuchen war festgestellt worden, daß zum Erreichen von konstanten Meßergebnissen unter den gegebenen Bedingungen eine Zeit von 2 h nötig ist (Bild 5). Aus diesem Grunde wurde der trockene Stickstoff 2 h durch die Glasschmelze gespült, danach wurde die Gewichtszunahme des Absorptionsapparates ermittelt, der Blindwert von  $4 \cdot 0,00015 = 0,00060$  g davon abgezogen und aus der so errechneten Menge des aus der Glasschmelze ausgespülten Wasserdampfes sowie der bekannten Einwaage des Glases die Wasserkonzentration im Glas berechnet<sup>1)</sup>.

Die Reproduzierbarkeit und der Fehler der Wasserbestimmung wurde in sechs am Grundglas durchgeführten Parallelmessungen ermittelt. Wie aus den in Tabelle 2 angeführten Ergebnissen hervorgeht, beträgt der mittlere quadratische Fehler  $s_{\bar{x}}$  des arithmetischen Mittels  $5,5 \cdot 10^{-4}$ , also 5% rel. des arithmetischen Mittelwertes.

#### 1.4. Gravimetrische und infrarotspektroskopische Bestimmung des ausgespülten Wassers an Glasproben mit verschiedenen Wasserkonzentrationen

Zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten war es notwendig, festzustellen, wie die IR-Durchlässigkeit des Glases vom Wassergehalt abhängt. Da es sich gezeigt hat, daß das Durchspülen der Schmelze mit trockenem Stickstoff unter den gewählten Bedingungen nicht immer zum restlosen Verschwinden der OH-Banden im Bereich von

<sup>1)</sup> Änderungen der Glaszusammensetzung durch Verdampfen sind, wie schon von SCHOLZE [1] bewiesen wurde, unter den gewählten Bedingungen unbedeutend und können vernachlässigt werden.

2000 bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  führt, wurde die Durchlässigkeit des Glases sowohl vor als auch nach dem Durchspülen der Schmelze mit trockenem Stickstoff gemessen. Dabei wurde wie folgt vorgegangen: Von jeder der vier Glasproben wurden je zwei optisch polierte planparallele Plättchen von 1 mm Dicke hergestellt, deren spektrale Durchlässigkeit zwischen 2000 bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  gemessen wurde. Daneben wurden von jeder Probe mindestens drei gravimetrische Bestimmungen der ausgespülten Wassermenge nach der in 1.3. beschriebenen Methode durchgeführt; auch hier wurden von jedem trockengespülten Glas je zwei Plättchen gepreßt, an denen nach Schleifen und Polieren die IR-Durchlässigkeit gemessen wurde. (Am Ausgangsglas Nr. 1 wurden deshalb mehr Messungen durchgeführt, weil für diesen Zweck auch die sechs Parallelmessungen der Reproduzierbarkeit aus Absatz 1.3. sowie die 1 h und 5 h gespülten Gläser aus Bild 5 ausgewertet werden konnten.)

Die IR-Durchlässigkeitskurven der Gläser wurden folgendermaßen ausgewertet (Bild 6): Das Spektrofotometer UR 10 zeichnet die Abhängigkeit der Durchlässigkeit  $T$  von der Wellenzahl  $\nu$  auf. Dabei gilt

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (3)$$

wobei  $I_0$  die Intensität des in das Glas eintretenden und  $I$  die Intensität des austretenden Strahles sind. Da  $I_0$  im Bereich 2000 bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  konstant war, gilt innerhalb dieses Wellenbereiches:

$$T_{\nu_1} = \frac{I_{\nu_1}}{I_0}; \quad T_{\nu_2} = \frac{I_{\nu_2}}{I_0} \text{ usw. bis } T_{\nu_n} = \frac{I_{\nu_n}}{I_0}, \quad (4)$$

wobei  $T_{\nu_1}$ ,  $T_{\nu_2}$ ,  $T_{\nu_n}$  die Durchlässigkeiten und  $I_{\nu_1}$ ,  $I_{\nu_2}$ ,  $I_{\nu_n}$  die Intensitäten bei den Wellenzahlen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_n$  darstellen. Deshalb kann das Verhältnis der Intensitäten auch durch

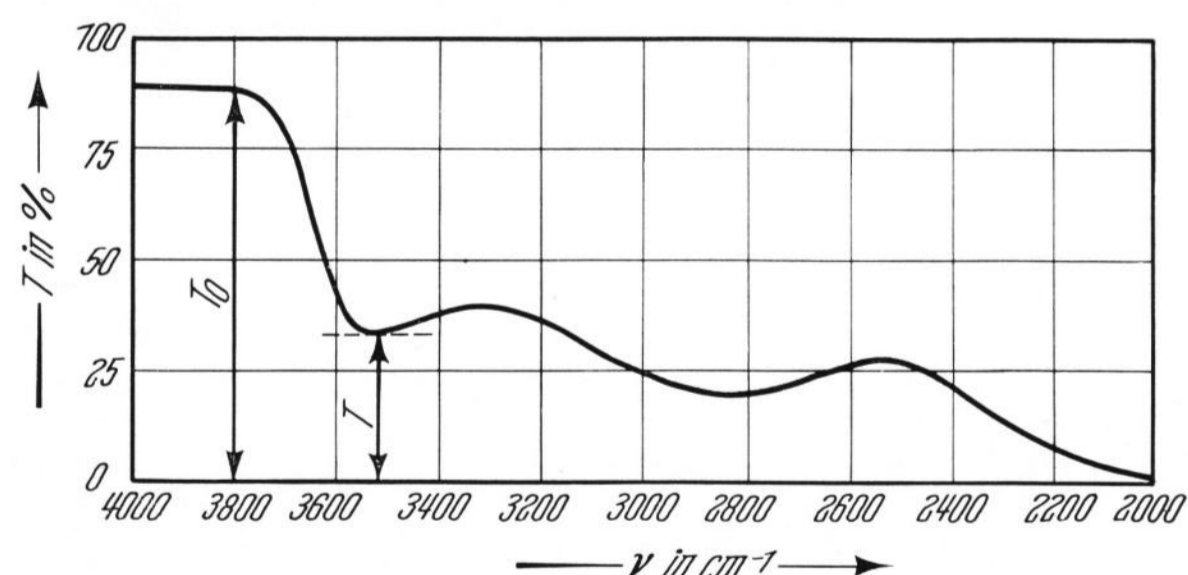


Bild 6. Auswertung der Durchlässigkeitskurven.

Tabelle 2. Reproduzierbarkeit und Fehler der Wasserbestimmung mit  $\text{MgClO}_4$  (Glas Nr. 1 (Grundglas))

Messung	Einwaage in g	Ausgespültes Wasser in g	Gew.-% $\text{H}_2\text{O}$ im Glas	Arithmetisches Mittel $\bar{x}$	$\Delta_i$ Abweichung vom arith. Mittel	$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}}$
1	20,82312	0,00285	0,0136	0,0114	+ 0,0022	$5,5 \cdot 10^{-4}$
2	17,78104	0,00181	0,0102		- 0,0012	
3	19,32706	0,00193	0,0100		- 0,0014	
4	18,79037	0,00228	0,0121		+ 0,0007	
5	20,76360	0,00228	0,0110		- 0,0004	
6	18,88452	0,00214	0,0113		- 0,0001	

Tabelle 3. Ergebnisse der gravimetrischen Wasserbestimmung und durchschnittliche Extinktionen vor und nach dem Trockenspülen der Schmelze (Plättchendicke 1 mm)

Glas Nr.	Durchschnittliche Extinktion vor dem Spülen		Wasserbestimmung	Einwaage in g	Ausgespültes Wasser in g	Wasserkonzentration im Glas in Gew.-%	Durchschnittliche Extinktion nach dem Spülen	
	E <sub>3600</sub>	E <sub>2800</sub>					E <sub>3600</sub>	E <sub>2800</sub>
1	0,07391	0,11204	1	19,92146	0,00216	0,0108	0,01828	0,01905
			2	20,05023	0,00160	0,0080	0,04137	0,06840
			3	20,82312	0,00285	0,0136	0,00000	0,03158
			4	17,78104	0,00181	0,0102	0,00700	0,03915
			5	19,32706	0,00193	0,0100	0,03283	0,03310
			6	18,79037	0,00228	0,0121	0,00650	0,05650
			7	20,76360	0,00228	0,0110	0,03702	0,03599
			8	18,88452	0,00214	0,0113	0,03219	0,03190
2	0,13553	0,23880	1	18,29690	0,00309	0,0170	0,03426	0,03740
			2	18,04246	0,00514	0,0285	0,01879	0,03860
			3	17,72236	0,00370	0,0209	0,02074	0,06700
			4	18,20968	0,00528	0,0290	0,01608	0,02720
3	0,23284	0,35230	1	15,50618	0,00603	0,0388	0,03108	0,03103
			2	16,69714	0,00561	0,0337	0,02170	0,03270
			3	16,94462	0,00649	0,0382	0,02191	0,03300
4	0,39992	0,61310	1	17,21613	0,01222	0,0710	0,02351	0,02665
			2	19,60862	0,01367	0,0696	0,02508	0,05049
			3	18,67016	0,01153	0,0618	0,02775	0,04060
			4	20,95745	0,01330	0,0635	0,02793	0,03190

die Durchlässigkeiten ausgedrückt werden:

$$\frac{I_{\nu_1}}{I_{\nu_2}} = \frac{T_{\nu_1}}{T_{\nu_2}} \tag{5}$$

Wie aus Bild 3 hervorgeht, ist die Durchlässigkeit bei  $\nu = 3800 \text{ cm}^{-1}$  gleich der Durchlässigkeit des wasserfreien Glases; darum konnte die Extinktion  $E_{3600}$  bei  $\nu = 3600 \text{ cm}^{-1}$  als Ausdruck:

$$E_{3600} = \log \frac{I_{3800}}{I_{3600}} \tag{6}$$

definiert werden, was nach Gleichung (5) auch durch das Verhältnis

$$E_{3600} = \log \frac{T_{3800}}{T_{3600}} \tag{7}$$

ausgedrückt werden kann.

Ebenso läßt sich für die Extinktion der zweiten OH-Bande bei 2900 bis 2800  $\text{cm}^{-1}$  schreiben:

$$E_{2800} = \log \frac{I_{3800}}{I_{2800}} = \log \frac{T_{3800}}{T_{2800}} \tag{8}$$

Die Ergebnisse der gravimetrischen Wasserbestimmungen und die Werte der Extinktion beider OH-Banden vor und nach der Wasserbestimmung sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

## 2. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Die aus dem Glas der gegebenen Zusammensetzung hergestellten Proben mit verschiedenen Wassergehalten weisen im gemessenen infraroten Wellenlängenbereich Durchlässigkeitskurven auf, die durch zwei direkt sichtbare OH-Banden gekennzeichnet sind: Das Absorptionsmaximum der ersten Bande liegt zwischen 3500 bis 3600  $\text{cm}^{-1}$ , das breitere Maximum der zweiten Bande zwischen 2700 bis 2900  $\text{cm}^{-1}$ . Wie sich aus Messungen an Silicatgläsern mit systematisch variiertes Zusammensetzung

ergab, die von SCHOLZE [5] durchgeführt wurden, entsprechen diese zwei Banden zwei verschiedenen Bindungsarten der OH-Gruppen im Netzwerk des Glases. Für die infrarotspektroskopische quantitative Wasserbestimmung interessiert, ob sich die gesamte im Glas gebundene Wassermenge gleichmäßig auf die einzelnen Bindungsarten verteilt oder ob das Verhältnis der Wassermengen in den einzelnen Bindungsarten von der Menge des Gesamtwassers abhängt. Dieses Verhältnis kann durch das Verhältnis der Extinktionen nach Gleichung (7) bzw. (8) charakterisiert werden: Ist der Ausdruck  $\frac{E_{3600}}{E_{2800}}$  für Proben mit verschie-

denem Wassergehalt gleich, so ist der Prozentsatz des Gesamtwassergehaltes in den beiden Bindungsarten nicht

von der Wassermenge im Glas abhängig. Die Größe  $\frac{E_{3600}}{E_{2800}}$

wurde aus den Angaben der Tabelle 3 berechnet. Wie die in Tabelle 4 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, ist das Verhältnis der beiden Extinktionen für die vier Proben mit steigendem Wassergehalt und für die daraus durch Spülen mit trockenem Stickstoff gewonnenen fast wasserlosen Gläser tatsächlich konstant.

Tabelle 4. Verhältnis der Extinktionen  $E_{3600}/E_{2800}$  der vier Glasproben vor und nach dem Trockenspülen

Glas Nr.	Durchschnittliches Verhältnis der Extinktionen $E_{3600}/E_{2800}$	
	vor dem Spülen	nach dem Spülen
1	0,66	0,61
2	0,57	0,58
3	0,66	0,77
4	0,65	0,73

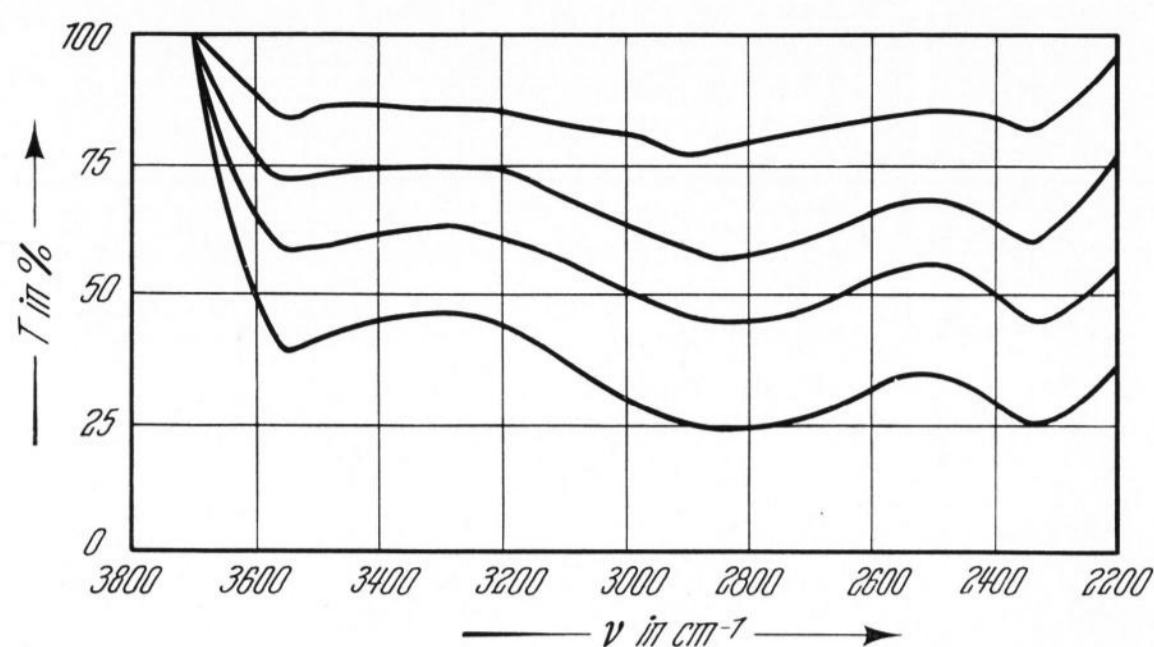


Bild 7. Differenzspektren der vier wasserhaltigen Glasproben.

Im Bereich von 2000 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  tritt außer den beiden deutlich zu erkennenden OH-Banden noch eine Bande bei 2300 bis 2400  $\text{cm}^{-1}$  auf, die jedoch von der Eigenabsorption des Glases überdeckt wird und deshalb aus dem Infrarotspektrum nicht direkt abgelesen werden kann. Diese Bande erhält man durch Berechnung, wenn man von den Extinktionen des wasserhaltigen Glases im gesamten Wellenzahlenbereich die Extinktionen des wasserfreien Glases abzieht und die erhaltenen Extinktionsdifferenzen auf Durchlässigkeiten umrechnet. Diese Durchlässigkeiten, von SCHOLZE als „Differenzspektrum“ bezeichnet, entsprechen dem Anteil des Wassers am Verlauf der spektralen Durchlässigkeiten zwischen 2000 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Die Differenzspektren sind für die vier Glasproben in Bild 7 eingezeichnet; die dritte Absorptionsbande bei 2300 bis 2400  $\text{cm}^{-1}$  ist gut zu erkennen. Wenn man die Extinktionen der drei OH-Banden nach

$$E_{\nu} = \log \frac{1}{T_{\nu}} \quad (9)$$

berechnet, wobei  $T_{\nu}$  die aus dem Differenzspektrum abgelesene Durchlässigkeit bei der Wellenzahl  $\nu$  ist, so kann man das Verhältnis des in den drei einzelnen Bindungsarten gebundenen Wassers durch die Größen  $\frac{E_{3600}}{E_{2800}}$  und  $\frac{E_{3600}}{E_{2300}}$  ausdrücken. Wie Tabelle 5 zeigt, ist das gegenseitige Verhältnis der drei verschiedenen gebundenen Wassermengen unabhängig von der Menge des im Glas vorhandenen Gesamtwassers stets konstant. Das bedeutet, daß das Anwachsen des Gesamtwassergehaltes dem Anwachsen eines jeden der in den drei Lagen gebundenen Wasserteiles linear proportional ist. Man kann sich also umgekehrt bei der infrarotspektroskopischen Wasserbestimmung im Glas auf eine Bande beschränken, indem man den gesamten analytisch ermittelten Wassergehalt auf die Extinktion dieser einen Bande bezieht.

Zu diesem Zweck müssen die Ergebnisse der gravimetrischen Wasserbestimmungen der Glasproben den Änderungen der Extinktion während dieser Wasserbestimmungen, also infolge des Trockenspülens der Glas-

Tabelle 5. Verhältnis der Extinktionen der drei OH-Banden (berechnet aus dem Differenzspektrum des Wassers)

Glas Nr.	$\frac{E_{3600}}{E_{2800}}$	$\frac{E_{3600}}{E_{2300}}$
1	0,62	0,76
2	0,56	0,63
3	0,67	0,68
4	0,66	0,73

Tabelle 6. Werte von  $\Delta c$  und  $\Delta E$  für die Glasproben mit wachsendem Wassergehalt

Glas Nr.	Messung	$\Delta c \cdot 10^2$ in Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$ Glas	$\Delta E_{3600} \cdot 10^2$	$\epsilon_{3600}$ in $1/\text{Mol} \cdot \text{cm}$	$\Delta E_{2800} \cdot 10^2$	$\epsilon_{2800}$ in $1/\text{Mol} \cdot \text{cm}$
1	1	1,510	5,563	36,8	9,299	61,6
	2	1,115	3,254	29,2	4,364	39,1
	3	1,900	7,391	38,9	8,046	42,3
	4	1,420	6,691	47,1	7,289	51,3
	5	1,395	4,108	29,4	7,894	56,6
	6	1,690	6,741	39,9	5,554	32,9
	7	1,535	3,689	24,0	7,605	49,5
	8	1,575	4,172	26,5	8,014	50,9
2	1	2,370	10,127	42,7	20,140	85,0
	2	3,970	11,674	29,4	20,020	50,4
	3	2,910	11,479	39,4	17,180	59,0
	4	4,040	11,945	29,6	21,160	52,4
3	1	5,410	20,176	37,3	32,127	59,4
	2	4,700	21,114	44,9	31,960	68,0
	3	5,320	21,093	39,6	31,930	60,0
4	1	9,900	37,641	38,0	58,645	59,2
	2	9,700	37,484	38,6	56,261	58,0
	3	8,620	37,217	43,2	57,250	66,4
	4	8,850	37,199	42,0	58,120	65,7

schmelze mit Stickstoff, gegenübergestellt werden. Denn nach [1] lassen sich die Extinktion vor dem Ausspülen des Wassers  $E'_{\nu}$  durch

$$E'_{\nu} = \epsilon_{\nu} \cdot c' \cdot d \quad (10)$$

und die Extinktion nach dem „Trockenspülen“  $E''_{\nu}$  durch

$$E''_{\nu} = \epsilon_{\nu} \cdot c'' \cdot d \quad (11)$$

ausdrücken, wobei  $\epsilon_{\nu}$  der dekadische molare Extinktionskoeffizient bei der Wellenzahl  $\nu$  in  $1/\text{Mol} \cdot \text{cm}$ ,  $c'$  die Konzentration des Wassers vor dem Ausspülen in Mol  $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$  Glas,  $c''$  die Konzentration des Wassers im Glas nach der Wasserbestimmung in Mol  $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$  Glas und  $d$  die Dicke des Glasplättchens in cm sind.

Bei einer einheitlichen Plättchendicke von 1 mm gilt dann:

$$E'_{\nu} - E''_{\nu} = \frac{\epsilon_{\nu}}{10} (c' - c''), \quad (12)$$

was auch mit Hilfe der Differenzen  $\Delta E_{\nu}$  und  $\Delta c$  als

$$\Delta E_{\nu} = \frac{\epsilon_{\nu}}{10} \cdot \Delta c \quad (13)$$

geschrieben werden kann, wobei  $\Delta E_{\nu} = E'_{\nu} - E''_{\nu}$  und  $\Delta c = c' - c''$  die gravimetrisch bestimmte Wasserkonzentration im Glas sind.

Die Daten für  $\Delta E$  und  $\Delta c$  wurden aus den Angaben von Tabelle 3 berechnet und sind zusammen mit den nach Gleichung (13) ermittelten Extinktionskoeffizienten für die Wellenzahlen der beiden direkt sichtbaren OH-Banden bei  $\nu = 3600 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 2800 \text{ cm}^{-1}$  in Tabelle 6 zusammengefaßt. Wenn keine Abweichung vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz vorliegt, so muß die Funktion

$$E = f(c) \quad (14)$$

linear verlaufen; das gleiche gilt auch für Gleichung (13). Wie die grafische Darstellung von Gleichung (13) in Bild 8 zeigt, trifft das tatsächlich zu. Der Wert des Extinktionskoeffizienten für die beiden OH-Banden kann

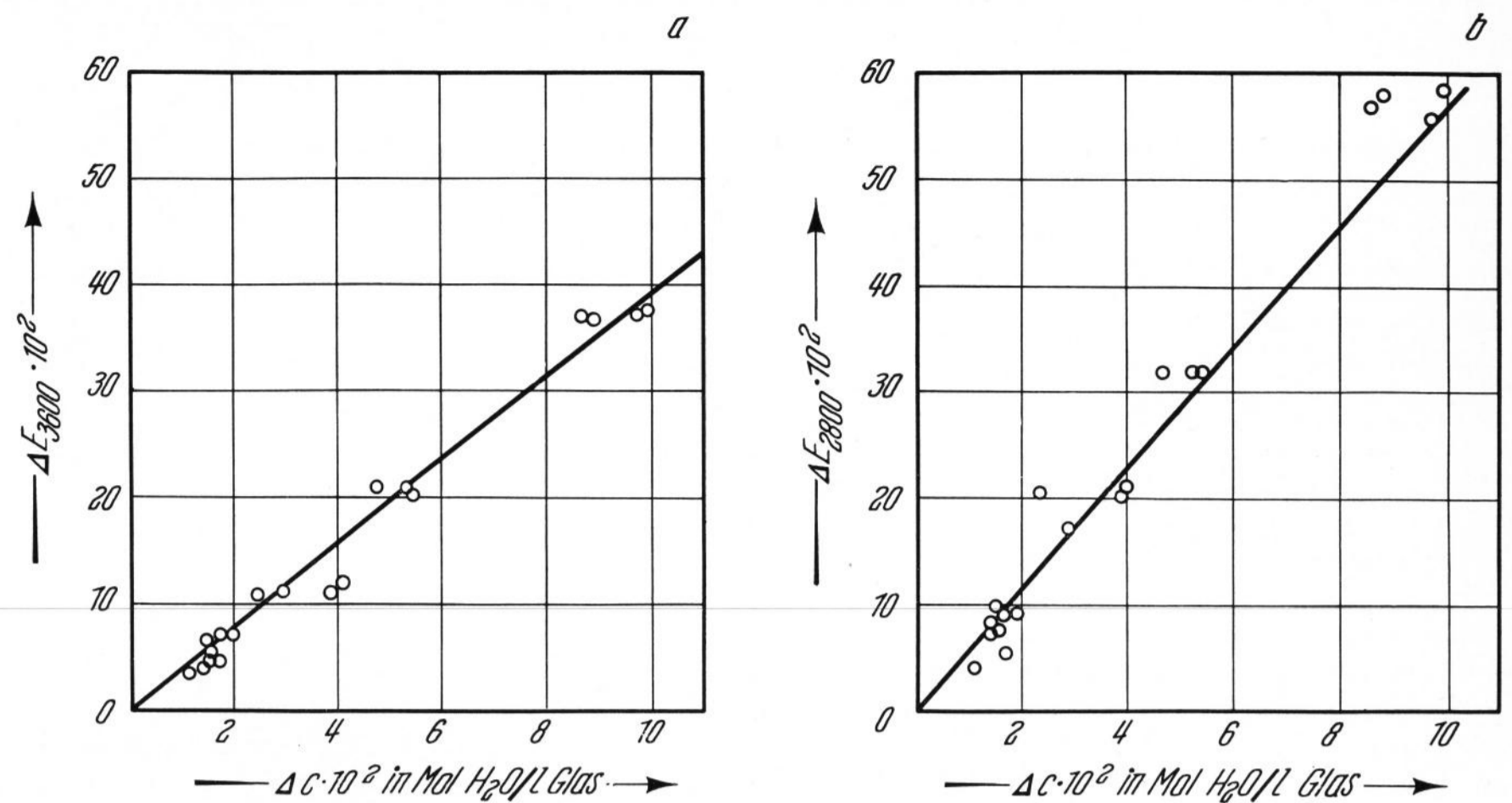


Bild 8. Abhängigkeit  $\Delta E = f(\Delta c)$  für a)  $E_{3600}$ , b)  $E_{2800}$ .

direkt aus Bild 8 abgelesen werden: Aus der grafischen Darstellung der Funktion

$$\Delta E_v = \frac{\epsilon_v}{10} \cdot \Delta c \quad (13)$$

ergibt sich der Extinktionskoeffizient  $\epsilon_v$  für die jeweilige Wellenzahl direkt als zehnfache Steigung der Geraden.

Genauer jedoch ist die mathematisch-statistische Bearbeitung der in Tabelle 6 angeführten Werte für  $\epsilon_{3600}$  bzw.  $\epsilon_{2800}$ . Dabei wurde zuerst das arithmetische Mittel  $\bar{x}$  für die beiden Extinktionskoeffizienten aus den jeweils 19 Meßwerten für jede Wellenzahl berechnet; der erhaltene Wert  $\bar{x}$  wurde mit dem Meridian  $\tilde{x}$  verglichen und die Differenz  $|\bar{x} - \tilde{x}|$  bestimmt. Da, wie die erhaltenen Werte für  $|\bar{x} - \tilde{x}|$  zeigten, die Verteilung der Extinktionskoeffizienten nicht genügend symmetrisch

war, wurden aus beiden Reihen die Werte  $x_i$  eliminiert, deren Differenz  $|\Delta_i| = |\bar{x} - x_i| > 6$  war (Tabelle 7). Dabei ergab sich für die Wellenzahl  $3600 \text{ cm}^{-1}$  der arithmetische Mittelwert des praktischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{3600} = 38,9 \approx 39,0 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ , für die Wellenzahl  $2800 \text{ cm}^{-1}$  konnte der entsprechende Wert von  $\epsilon_{2800} = 56,3 \approx 56,0 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$  berechnet werden. Wie Tabelle 8 zeigt, ist der praktische Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{3600}$  mit einem relativen Fehler von  $\pm 3,1\%$ , der Wert von  $\epsilon_{2800}$  mit einem relativen Fehler von  $\pm 5\%$  behaftet. Aus den vorliegenden Ergebnissen ergibt sich also eine sehr gute Übereinstimmung des in einem relativ breiten Konzentrationsbereich ermittelten praktischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{3600} \approx 39,0$  mit dem von SCHOLZE bei einer einzigen Wasserkonzentration gemessenen Wert  $\epsilon_{3600} \approx 41,0$ .

Tabelle 7. Auswertung des Meßfehlers der praktischen Extinktionskoeffizienten bei  $3600$  und  $2800 \text{ cm}^{-1}$

Messung	Wellenzahl									
	3600 $\text{cm}^{-1}$			2800 $\text{cm}^{-1}$						
	Menge aller Ergebnisse	Menge der Ergebnisse mit $\Delta_i < 6$		Menge aller Ergebnisse	Menge der Ergebnisse mit $\Delta_i < 6$					
$\epsilon_i$	$\Delta_i$	$\epsilon_i$	$\Delta_i$	$\Delta^2_i$	$\epsilon_i$	$\Delta_i$	$\epsilon_i$	$\Delta_i$	$\Delta^2_i$	
1	24,0	-12,7				32,9	-23,3			
2	26,5	-10,2				39,1	-17,1			
3	29,2	-7,5				42,3	-13,9			
4	29,4	-7,3				49,5	-6,7			
5	29,4	-7,3				50,4	-5,8	50,4	-5,9	34,81
6	29,6	-7,1				50,9	-5,3	50,9	-5,4	29,16
7	36,8	+0,1	36,8	-2,1	4,41	51,3	-4,9	51,3	-5,0	25,00
8	37,3	+0,6	37,3	-1,6	2,56	52,4	-3,8	52,4	-3,9	15,21
9	38,0	+1,3	38,0	-0,9	0,81	56,6	+0,4	56,6	+0,3	0,09
10	38,6	+1,9	38,6	-0,3	0,09	58,0	+1,8	58,0	+1,7	2,89
11	38,9	+2,2	38,9	0,0	0,00	59,0	+2,8	59,0	+2,7	7,29
12	39,4	+2,7	39,4	+0,5	0,25	59,2	+3,0	59,2	+2,9	8,41
13	39,6	+2,9	39,6	+0,7	0,49	59,4	+3,2	59,4	+3,1	9,61
14	39,9	+3,2	39,9	+1,0	1,00	60,0	+3,8	60,0	+3,7	13,69
15	42,0	+5,3	42,0	+3,1	9,61	61,6	+5,4	61,6	+5,3	28,09
16	42,7	+6,0				65,7	+9,5			
17	43,2	+6,5				66,4	+10,2			
18	44,9	+8,2				68,0	+11,8			
19	47,1	+10,4				85,0	+28,8			
$\bar{x}$	36,7		38,9			56,2		56,3		
$\tilde{x}$	38,6		38,9			58,0		58,0		
$ \bar{x} - \tilde{x} $	1,9		0,0			1,8		1,7		
$\Sigma \Delta_i$				+0,4					-0,5	
$\Sigma \Delta^2_i$					19,22					174,25

Tabelle 8. Fehler der Bestimmung des praktischen Extinktionskoeffizienten für die OH-Banden bei 3600 und 2800 cm<sup>-1</sup>

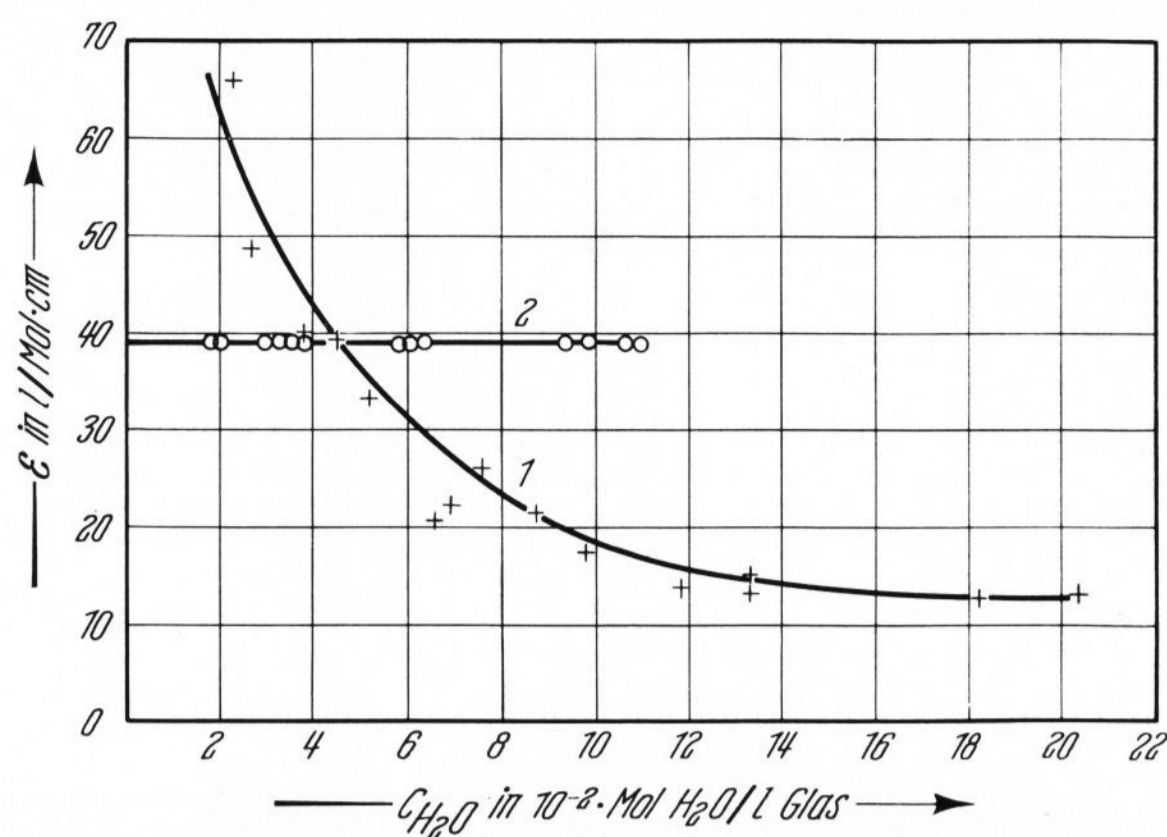
	Wellenzahl	
	3600 cm <sup>-1</sup>	2800 cm <sup>-1</sup>
Mittlerer quadratischer Fehler des arithmetischen Mittelwertes	0,52	1,26
$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}}$		
Zuverlässigkeitsintervall des arithmetischen Mittelwertes nach der STUDENTSCHEM Verteilung t für 95% Wahrscheinlichkeit		
$\bar{x} \pm t \cdot s_{\bar{x}}$	38,9 ± 1,2	56,3 ± 2,8
Relative Breite des Zuverlässigkeitsbereiches	6,2%	10,0%
Relativer Fehler des arithmetischen Mittelwertes	± 3,1%	± 5,0%
Mittlerer quadratischer Fehler der Methode	1,46	3,98

Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse, die MEYER und SPALTHOFF durch Vergleich der magnetischen Kernresonanzmessungen mit infrarotspektroskopischen Messungen erhalten haben, können auch mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{3600}$  ausgedrückt werden. Wenn man für das LAMBERT-BEERSCHE Gesetz für Glasplättchen der gleichen Dicke

$$E = \epsilon_1 \cdot c_1 = \epsilon_2 \cdot c_2 \quad (15)$$

schreibt, so bezieht sich der Index 1 auf die Daten der IR-Messung und der Index 2 auf die Kernresonanzmessungen. Die Daten für  $c_1$  sind in Tabelle 1 enthalten, für den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_1$  wurde von MEYER und SPALTHOFF der von SCHOLZE ermittelte Wert  $\epsilon = 41,0$  l/Mol·cm verwendet. Somit läßt sich aus den Angaben der Tabelle 1 die Extinktion E berechnen, die von MEYER und SPALTHOFF gemessen worden war; außerdem ist noch der sich aus den Kernresonanzmessungen ergebende Wert von  $c_2$  bekannt. Nun kann aus Gleichung (15) der Wert für den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_2$  bestimmt werden, der sich auf die Wellenzahl 3600 cm<sup>-1</sup> bezieht und der gelten müßte, wenn die mit Kernresonanz gemessenen Wasserkonzentrationen  $c_2$  absolut richtig wären.

Die nach obiger Überlegung berechneten Werte für  $\epsilon_2$  sind zusammen mit der entsprechenden Konzentration  $c_2$  in der Tabelle 9 enthalten. Gleichzeitig sind in dieser Tabelle die Wasserkonzentrationen angeführt, die an den zur Ermittlung der Beziehung  $\Delta E - \Delta c$  verwendeten Gläsern mit verschiedenen Wassergehalten gefunden wurden; diese Konzentrationen wurden mit Hilfe des praktischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{3600} \approx 39,0$  berechnet. Wie aus Bild 9 zu sehen ist, sinkt der aus den Kernresonanzmessungen von MEYER und SPALTHOFF berechnete Extinktionskoeffizient  $\epsilon_2$  mit steigender Wasserkonzentration und nimmt erst bei Konzentrationen über 0,11 Mol H<sub>2</sub>O/l Glas einen gleichbleibenden Wert an. Diese Konzentrationsabhängigkeit des praktischen Extinktionskoeffizienten

Bild 9. Verlauf des praktischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{3600}$ . Kurve 1 = nach KMR-Messungen von MEYER und SPALTHOFF, Gerade 2 = nach eigenen Messungen.

im Bereich der Wasserkonzentrationen 0 bis 0,11 Mol H<sub>2</sub>O/l Glas würde natürlich eine Anwendung des LAMBERT-BEERSCHEN Gesetzes zur Wasserbestimmung auf Grund der IR-Absorption der OH-Banden ausschließen, da in Gleichung (1)  $\epsilon_{\nu} = f(c)$  wäre.

Wie jedoch aus den vorliegenden Messungen hervorgeht, trifft dies nicht zu. Aus Tabelle 6 und Bild 8 ergibt sich, daß der praktische Extinktionskoeffizient sowohl bei der Wellenzahl 3600 cm<sup>-1</sup> als auch bei der zweiten sichtbaren OH-Bande 2800 cm<sup>-1</sup> nicht von der Wasserkonzentration im Bereich 0 bis 0,11 Mol H<sub>2</sub>O/l Glas abhängt. Zur Bestimmung der Beziehung  $\Delta E - \Delta c$  wurden dabei Gläser verwendet, deren Wassergehalt, wie Bild 9 zeigt, den gesamten Bereich von 0 bis 0,11 Mol H<sub>2</sub>O/l Glas ausfüllen.

Es kann damit als erwiesen angesehen werden, daß im Glas der gegebenen Zusammensetzung und im Bereich der Wasserkonzentrationen 0 bis 0,11 Mol H<sub>2</sub>O/l

Tabelle 9. Vergleich der Werte des praktischen Extinktionskoeffizienten bei der Wellenzahl 3600 cm<sup>-1</sup> und des Wassergehaltes der Gläser nach Kernresonanzmessungen von MEYER und SPALTHOFF und nach eigenen Messungen

Messungen von MEYER und SPALTHOFF [2]			Eigene Messungen			
Glas Nr.	$c_2$ in Mol H <sub>2</sub> O/l Glas	$\epsilon_2$ in l/Mol·cm	Glas Nr.	Messung	$\epsilon_{3600}$ in l/Mol·cm	CH <sub>2</sub> O in Mol H <sub>2</sub> O/l Glas
3*)	0,023	66,0		1	39,0	0,018
1*)	0,027	48,5		2	39,0	0,019
2*)	0,038	40,0	1	3	39,0	0,019
4*)	0,045	39,2		4	39,0	0,019
17	0,052	33,1		5	39,0	0,018
18	0,052	33,1		1	39,0	0,033
16	0,066	20,5		2	39,0	0,034
11	0,069	22,0		3	39,0	0,032
8	0,076	25,9	2	4	39,0	0,033
7	0,087	21,2		5	39,0	0,036
12	0,098	17,2		6	39,0	0,037
13	0,118	13,9				
6	0,133	14,7		1	39,0	0,058
14	0,133	12,9	3	2	39,0	0,058
9	0,182	12,4		3	39,0	0,063
10	0,204	12,9		4	39,0	0,059
				1	39,0	0,109
			4	2	39,0	0,106
				3	39,0	0,099
				4	39,0	0,095

\*) Diese Gläser hatten eine von der Zusammensetzung des Grundglases (s. 1.1.) abweichende Zusammensetzung (s. [2]).

Glas der praktische Extinktionskoeffizient der OH-Bande bei  $3600\text{ cm}^{-1}$  sowie der Bande bei  $2800\text{ cm}^{-1}$  nicht konzentrationsabhängig ist. Es liegt also keine Abweichung vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz vor; die im Glas enthaltene Wassermenge kann nach Gleichung (1) aus der Absorption bei  $3600\text{ cm}^{-1}$  mit Hilfe des praktischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{3600} \approx 39,0\text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$  oder aus der Bande bei  $2800\text{ cm}^{-1}$  unter Zuhilfenahme des praktischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{2800} \approx 56,0\text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$  ermittelt werden.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß der im gesamten Bereich 0 bis  $0,11\text{ Mol H}_2\text{O/l}$  Glas gemessene Wert des praktischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{3600} \approx 39,0\text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$  sehr gut mit dem von SCHOLZE an Konzentrationen von ungefähr  $0,057\text{ Mol H}_2\text{O/l}$  Glas festgestellten Wert  $\epsilon_{\text{prakt}} \approx 41,0\text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$  übereinstimmt. Die Differenz zwischen den infrarotspektroskopischen Absorptionsmessungen und den Wasserbestimmungen mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz bedarf nach Meinung der Autoren noch einer eingehenden systematischen Klärung.

### 3. Zusammenfassung

Eine Gegenüberstellung bisher veröffentlichter Messungen des Wassergehaltes in Natrium-Calcium-Silicatglas, die mit Hilfe der IR-Absorptionsmessung bzw. der Messung der magnetischen Kernresonanz durchgeführt worden waren, erbrachte Zweifel über die Konzentrationsunabhängigkeit des praktischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\text{prakt}}$  im Bereich der Konzentrationen 0 bis  $0,11\text{ Mol H}_2\text{O/l}$  Glas. Um diese Frage und damit auch die Anwendung des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes zur

infrarotspektroskopischen Wasserbestimmung zu klären, wurde der praktische Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{\text{prakt}}$  für Gläser mit Wassergehalten von 0 bis  $0,11\text{ Mol H}_2\text{O/l}$  Glas ermittelt. Zu diesem Zweck wurde eine halb-mikroanalytische Methode zur gravimetrischen Bestimmung der aus der Glasschmelze ausgetretenen Wassermenge ausgearbeitet. Die mit dieser Methode gemessenen Verminderungen der Wasserkonzentration im Glas wurden mit den Differenzen der Extinktion der jeweiligen OH-Bande vor und nach dem Trockenspülen verglichen. Die Auswertung der Ergebnisse zeigte, daß der praktische Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{\text{prakt}}$  für beide im Bereich von  $4000$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  direkt sichtbaren OH-Banden nicht von der Wasserkonzentration im Glas abhängt. Der Koeffizient  $\epsilon_{\text{prakt}}$  für die Bande  $3600\text{ cm}^{-1}$  hat den Wert  $39,0\text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$  und stimmt also sehr gut mit dem von SCHOLZE ermittelten Koeffizienten  $\epsilon_{\text{prakt}} = 41,0\text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$  überein; bei der Auswertung der Bande bei  $2800\text{ cm}^{-1}$  ist mit dem Koeffizienten  $\epsilon_{\text{prakt}} \approx 56,01\text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$  zu rechnen. Es liegt also keine Abweichung vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz vor; dieses Gesetz kann zur Auswertung von infrarotspektroskopischen Wasserbestimmung im Glas im Bereich der Konzentrationen von 0 bis  $0,11\text{ Mol H}_2\text{O/l}$  Glas angewendet werden.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr.-Ing. J. STANÉK und Herrn Doz. Dr.-Ing. V. ŠATAVA für ihr reges Interesse an dieser Arbeit. Der Dank der Autoren gilt ebenfalls den Herren Doz. Dr.-Ing. Z. KSANDR und Dr.-Ing. P. ADÁMEK für ihre kritischen Hinweise und Frau Dr. JANEČKOVÁ sowie Frau A. KOHOUTOVÁ für die sorgfältige Durchführung der IR-Messungen.

### 4. Literatur

- [1] SCHOLZE, H.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. I. Der Einfluß des im Glas gelösten Wassers auf das Ultrarot-Spektrum und die quantitative ultrarotspektroskopische Bestimmung des Wassers in Gläsern. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 81–88.
- [2] MEYER, F. und SPALTHOFF, W.: Ermittlung des Wassergehaltes in Gläsern mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz und Vergleich der Ergebnisse mit Messungen der infraroten OH-Banden. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 184–191.
- [3] PREGL, F.: Die quantitative organische Mikroanalyse. (7. Aufl.) Wien: Springer 1958.
- [4] VEČEŘA, M.: Organická elementární analýza. Prag: SNTL 1967.
- [5] SCHOLZE, H.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. II. URMessungen an Silicatgläsern mit systematisch variiertem Zusammensetzung und Deutung der OH-Banden in Silicatgläsern. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 142–152. (46554)

DK 666.1.056:539.234:537.311.33:669.684

## Untersuchungen an hydrolytisch auf Glasoberflächen aufgedampften, halbleitenden Zinndioxidschichten

Von ERWIN W. WARTENBERG und PAUL W. ACKERMANN, Stuttgart

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart)

(Eingegangen am 23. August 1967)

Die Bildung von halbleitenden  $\text{SnO}_2$ -Schichten auf Glas wurde durch hydrolytische Aufdampfung innerhalb organischer Flüssigkeiten, in denen sich  $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Gemische befanden, bei gleichzeitiger Vorspannung des Glases vorgenommen. Die Metallverbindung reagiert mit der oberhalb  $T_g$  befindlichen Glasoberfläche hydrolytisch unter Schichtbildung, die Lösungsmittelmoleküle bewirken über die Verdampfungswärme einen Wärmeaustausch zwischen Glas und Flüssigkeit.

Die elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften der  $\text{SnO}_2$ -Schichten wurden untersucht. — Die spezifische Leitfähigkeit liegt zwischen  $10^2$  und  $10^3\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Aus den gemessenen Hall-Konstanten wurden Ladungsträgerdichte ( $n \approx 2 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ ) und die Beweglichkeit ( $\mu_{\text{Hall}} = 22\text{ cm}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) berechnet. Leitfähigkeit und Ladungsträgerdichte steigen mit zunehmender Bildungsgeschwindigkeit der Schicht an. Die Absorptionskante wurde im UV bei  $3500\ \text{Å}$  gefunden. Daraus errechnet sich die Breite der verbotenen Zone  $\Delta E$  zu  $3,55\text{ eV}$ . Im IR-Spektrum konnte bei  $600\text{ cm}^{-1}$  die Sn-O-Valenzschwingung nachgewiesen werden.

Die Schichten sind kristallin und besitzen Kassiterit-Struktur. Elektronenmikroskopische Aufnahmen lassen eine körnige, mit Vertiefungen durchsetzte Fehlstellenstruktur bei Schichten guter Leitfähigkeit erkennen. Bei Schichten schlechter Leitfähigkeit besteht die Fehlstellenstruktur aus Rissen.

Das Aufbringen von Metalloxidschichten auf Glasoberflächen ist eine alte und vielgeübte Kunst. Wahrscheinlich schon während der römischen Kaiserzeit be-

kannt, geriet sie später in Vergessenheit und wurde im Jahre 1860 von dem Ungarn PANTOSSEK in Zlatno wiederentdeckt [1].