

keit kann verbessert werden, wenn das zu aktivierende Isotop in einen Szintillator eingebaut wird. Im Prinzip ist es möglich, geeignete Elemente für Schwellwertreaktionen auch in szintillierende Gläser einzubauen.

2.2.2. Weitere Schwellwertdetektoren

Für die Messung von Neutronenflüssen läßt sich die Methode der Spaltung von ^{238}U und ^{232}Th durch schnelle Neutronen verwenden. Gegenüber Uran- oder Thoriumsalzen bieten wiederum uran- oder thoriumhaltige Gläser den Vorteil erheblich größerer mechanischer Stabilität. Gläser dieser Art wurden für Flußmessungen in Garching untersucht.

Andere Elemente, die als Schwellwertdetektoren geeignet sind, wurden bisher noch nicht in Gläsern verwendet. In Frage kämen u. a. beispielsweise Schwefel ^{32}S (n,p) ^{32}P ; Magnesium ^{24}Mg (n,p) ^{24}Na ; Indium ^{115}In (n,n') $^{115\text{m}}\text{In}$. Sicher würde sich für manches dieser Elemente, falls es Vorteile verspräche, eine geeignete Glaszusammensetzung finden lassen. Für Schwefel könnte beispielsweise glasiges Arsensulfid mit starkem Schwefelüberschuß verwendet werden. Durch Verwendung einer Cadmiumkapselung ließe sich der Prozeß ^{75}As (n, γ) ^{76}As unterdrücken. Eine eventuell noch vorhandene Restaktivität kann man wegen der viel kürzeren Halbwertszeit von ^{76}As abklingen lassen.

3. Hinweis auf weitere Gläser zur Dosimetrie

Nach dem Überblick über die wichtigsten Gläser und ihre Anwendungen auf dem Gebiet der Dosimetrie sollen zum Schluß einige nicht angeführte Glasarten für spezielle Radioaktivitätsmessungen wenigstens genannt werden. Das sind einmal lithiumhaltige Szintillationsgläser auf Silicatbasis, die mit Cer aktiviert sind und für Neutronenmessungen verwendet werden [8]. Ebenfalls der Neutronenmessung dienen thorium- und uranhaltige Gläser mit Hilfe des Kernspurverfahrens („fissiontrack“-Methode) [9]. Weiterhin kann die Thermolumineszenz manganaktivierter und anderer Gläser (ähnlich thermolumineszierenden Fluoridkristallen) zur Messung kleiner Dosen Gammastrahlung verwendet werden [10, 11]. Die letztere Methode ist, soweit sie Gläser betrifft, relativ neu und befindet sich noch mehr oder weniger im Versuchszustand.

Arbeiten auf dem Gebiet der Glasdosimetrie sind im allgemeinen nur möglich durch enge Zusammenarbeit von Glaslaboratorium und Kernforschungsstellen, da letzterem nur selten ausreichende Bestrahlungs- und Meßmöglichkeiten zur Verfügung stehen.

Abschließend sei den Herren Dr. BECKER und Dr. JELTSCH, Jülich, und den Herren Dr. MAUSHART und PIESCH, Karlsruhe, sowie Herrn Prof. HERR, Köln, für Messungen an Versuchsgläsern gedankt.

4. Literatur

- [1] VOGEL, H. und BECKER, K.: Zur Theorie der Radiofotolumineszenz in Gläsern. Nukleonik 7 (1965) S. 18 bis 33.
- [2] JAHN, W.: Die Einwirkung radioaktiver Strahlung auf Glas. Glastechn. Ber. 31 (1958) S. 41–53.
- [3] SCHULMAN, J. H., GINTHER, R. J., KLIK, C. C., ALGER, R. S. und LEVY, R. A.: Dosimetrie von Röntgen- und γ -Strahlen mittels Radiofotolumineszenz. (Orig. engl.) J. appl. Phys. 22 (1951) S. 1479–1487.
- [4] YOKOTA, R., NAKAJIMA, S. und SAKAI, E.: High sensitivity silver activated phosphate glass for the simultaneous measurement of thermal neutrons — and/or rays. Health Phys. 5 (1961) S. 219–224.
- [5] BECKER, K.: Recent progress in radiophotoluminescence dosimetry. Health Phys. 14 (1968) S. 17–32.
- [6] MAUSHART, R. und PIESCH, E.: Eigenschaften neuerer Phosphatgläser für die Routinedosimetrie. Atompraxis 12 (1966) S. 568–573.
- [7] BECKER, K.: Recent progress in radiophotoluminescence dosimetry. In: First Health Physics Society, Midyear Topical Symposium: Personnel Radiation Dosimetry, Chicago 1967.
- [8] SCHNEIDER, H. und WÖLCKEN, K.: Leistung von Glas-szintillatoren. Atomkernenergie 9 (1964) S. 135–136.
- [9] FLEISCHER, R. L., PRICE, P. B. und WALKER, R. M.: Spuren geladener Teilchen in Festkörpern. (Orig. engl.) Science 149 (1965) S. 383–393.
- [10] Untersuchungen gemeinsam mit dem Institut für Kernchemie der Universität Köln (nicht veröffentlicht).
- [11] Brit.-Patent Nr. 989078. (48226)

DK 539.14:546.72:541.572.5:666.113.723'311'284:539.213.1

Mößbaueruntersuchung von Wertigkeitsverhältnis und Koordination des Eisens in Silicatgläsern

Von GÜNTHER HEINZ FRISCHAT, Würzburg, und GERHARD TOMANDL*), Erlangen

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 11. Dezember 1968)

In einer früheren Arbeit war aus den Mößbauerspektren an einer Reihe von Eisen-Alkali-Silicatgläsern das Wertigkeitsverhältnis von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch grafische Bestimmung ermittelt worden. Die Auswertung dieser Spektren wird nunmehr nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine ausgeführt. Die Ergebnisse werden mit den Werten aus der chemischen Analyse verglichen.

Fe^{3+} ist in Silicatgläsern — analog zum Al^{3+} — normalerweise tetraedrisch von Sauerstoff umgeben, d. h. es ersetzt Si^{4+} als Netzbildner mit Ladungsausgleich durch ein Alkaliion. Steigt der Fe^{3+} -Gehalt (es wurden sechs $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläser mit Fe_2O_3 -Gehalten zwischen 2 und 18 Mol-% untersucht) so weit, daß das Molverhältnis $\text{Fe}^{3+}/((\text{Na}^+ + 1/2 \text{Ca}^{2+}) + \text{Fe}^{3+})$ den Wert 0,5 überschreitet, geht das Fe^{3+} in Oktaederkoordination. Dieser Koordinationswechsel des Fe^{3+} wird aus der Änderung der Isomerieverschiebung des Mößbauereffektes nachgewiesen, was sich nach WALKER, WERTHEIM und JACCARINO formal durch eine Änderung des Anteiles der (4s)-Elektronen an der Elektronenkonfiguration beschreiben läßt.

Bei eisenhaltigen Phosphatgläsern tritt ein solcher Koordinationswechsel nicht auf.

In einer früheren Arbeit [1] war aus den Mößbauerspektren an einer Reihe von Eisen-Alkali-Silicatgläsern das Wertigkeitsverhältnis von Fe^{2+} zu Fe^{3+} bestimmt worden. Die Auswertung war durch Peakhöhen-

messung des Spektrums erfolgt. Daraus konnte das Flächenverhältnis der den beiden Oxydationsstufen zu-

*) Institut für Werkstoffwissenschaften III der Universität Erlangen-Nürnberg.

zuordnenden Dubletts berechnet werden. Die Gültigkeit dieser Methode soll nun durch ein allgemeines Verfahren (Methode der kleinsten Quadrate) mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine überprüft werden.

Kürzlich haben KURKJIAN und SIGETY [2] in einer umfangreichen Untersuchung insbesondere aus der Isomerieverschiebung des Mößbauerspektrums gezeigt, daß das Fe³⁺ in Silicatgläsern offensichtlich tetraedrische und in Phosphatgläsern oktaedrische Sauerstoffumgebung hat.

Tetraedrische Fe-O-Koordination in Silicatgläsern bedeutet, daß das Fe³⁺-Ion als Netzwurkbildner an der Stelle von Si⁴⁺ in die Glasstruktur eingebaut werden kann. Dabei wird zum Ladungsausgleich z. B. ein Na⁺-Ion benötigt. Ist diese Vorstellung richtig, sollte es analog zum Einbau von Al³⁺ in das Glasnetzwerk möglich sein, durch Verschiebung des molaren Verhältnisses Alkali/Fe³⁺ einen Wechsel zwischen 4er- und 6er-Koordination des Fe³⁺ zu erreichen.

Die im folgenden beschriebenen Mößbauermessungen wurden mit der in [1] näher besprochenen Apparatur durchgeführt.

1. Bestimmung des Wertigkeitsverhältnisses Fe²⁺/Fe_{ges} in Alkalisilicatgläsern

An denselben Gläsern wie in [1] (vgl. Tabelle 1) wurde eine Auswertung der Mößbauerspektren mit Hilfe eines Computerprogrammes [3] durchgeführt. Dieses Programm gestattet die Separation des Mößbauerspektrums in eine Summe von Lorentz-Funktionen, wobei folgende Parameter variiert werden können: Linienbreiten, Linienhöhen, Isomerieverschiebung (d. h. Mittelpunkt eines Dubletts) und Quadrupolaufspaltung (d. h. Linienabstand eines Dubletts). Es ist dabei möglich, das Verhältnis verschiedener Variablen oder einzelne Variable konstant zu halten. Zu Beginn der Rechnung müssen Schätzwerte für die Variablen eingegeben werden. Das Programm liefert die statistischen Fehler aller Variablen.

Bild 1 zeigt ein Beispiel einer Separierung an einem Spektrum von Glas II. Dabei wurden die beiden Peakhöhen und die beiden Peakbreiten des inneren Dubletts, das dem Fe³⁺ zuzuordnen ist, gleich gehalten. Das Peakhöhenverhältnis des anderen Dubletts wurde fest zu 1,15:1, das Peakbreitenverhältnis zu 1:1,15 gehalten, da diese Werte durch eine Annäherung eines Spektrums von Glas Ia, das überwiegend nur Fe²⁺ enthält, gewonnen wurden. Diese Maßnahme bewirkt eine bessere Konvergenz der Annäherung der Spektren, bei denen ein Dublett das andere an Intensität erheblich übertrifft.

In [1] wurde eine Formel hergeleitet zur Bestimmung des Wertigkeitsverhältnisses

$$A^{2+} = Fe^{2+}/Fe_{ges} = k \cdot \frac{V - a}{1 - bV} \quad (1)$$

V ist das Funktionsverhältnis der bei 1,685 und -0,455 mm/s liegenden Linien des mit einer ⁵⁷Co/Pt-

Tabelle 1. Zusammensetzung der untersuchten Gläser in Gew.-% (Die Angaben in Klammern entsprechen den Analysenwerten.)

Probe	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Ia, b, c, d	64,1	4,4	20,1	11,4 (11,0)
II	67	—	18	15 (13,8)
III	42	—	18	40 (39,6)

Quelle gemessenen Spektrums. a, b und k sind Konstanten, die von den Linienlagen, Halbwertsbreiten und Höhenverhältnissen innerhalb jeden Dubletts abhängen. Sie wurden mit Hilfe der aus den Computerannäherungen bestimmten Mößbauerparameter berechnet.

Ein Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Verhältnisses A²⁺ aus der chemischen Analyse und mittels Mößbauereffektes durch Computeranalyse oder Ausmessen des Spektrums (Tabelle 2, Bild 2) zeigt eine mittlere Abweichung der Mößbauer von den Analysenwerten von etwa 1%, wobei die grafische Methode nur geringfügig ungenauer ist als die rechnerische. Letzteres ist damit zu erklären, daß zur Berechnung der Konstanten a, b und k die durch das Computerprogramm optimal bestimmten Mößbauerparameter verwendet wurden. In [1] war dies noch nicht möglich. Deswegen mußten damals — um Fehler zu vermeiden — die Konstanten a, b und k empirisch korrigiert werden.

2. Wechsel der Fe³⁺-Koordinationszahl von 4 nach 6 mit steigendem Fe₂O₃-Gehalt bei Silicatgläsern

Fe³⁺ besitzt fünf spinparallele 3d-Elektronen. Wenn ein kleiner Anteil von homöopolarer Bindung zum Nachbarion, d. h. zum O-Ion, vorliegt, kann die Elektronenkonfiguration formal als (3d)⁵(4s)^x mit 0 ≤ x ≤ 1 beschrieben werden. WALKER, WERTHEIM und JACCARINO [4] haben die Isomerieverschiebung E als Funktion von x berechnet. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wobei ein wachsendes x einem kleineren E entspricht.

Beim Übergang von 6er- zu 4er-Koordination werden die Fe-O-Abstände im allgemeinen kleiner, was einen zusätzlichen Anteil an homöopolarer Bindung bewirkt. Daraus folgt eine Vergrößerung von x und eine Verkleinerung von E.

Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzungen der in diesem Zusammenhang untersuchten Gläser G 1 bis G 6 und GP. Die Gläser wurden im Elektroofen erschmolzen. Der Oxydationsgrad wurde immer so eingestellt, daß A²⁺ ≈ 50% war. Die Proben G 5 und G 6 waren nach dem Ausgießen der Schmelzen teilweise auskristallisiert. Diese Proben und zur Kontrolle G 4 wurden daher noch einmal gemörsert (Korngröße ≤ 60 μm) und zur Erreichung eines höheren Abschreckgrades durch einen Plasmabrenner auf eine gekühlte Cu-Platte gespritzt.

Alle Gläser zeigten die gleichen Mößbauerparameter für die dem Fe²⁺ zugehörigen Dubletts. Die Isomerieverschiebungen (gemessen mit ⁵⁷Co/Pd) der Fe³⁺-Dubletts änderten sich jedoch deutlich mit den Zusam-

Tabelle 2. Vergleich der analytisch und mittels Mößbauereffekt erhaltenen Werte A²⁺ = Fe²⁺/Fe_{ges}

Probe	analyt. Fe _{ges}	analyt. A ²⁺ _{chem}	Mößbauer	
			A ²⁺ _{Comp.}	A ²⁺ _{graf.}
Ia	7,71	92,8	91,8	89,2
III	29,9	68,6	69,9	65,4
Ib	7,86	64,9	67,1	69,2
Ic	7,78	48,8	51,8	49,0
II	9,70	15,4	17,0	15,6
Id	7,72	9,20	10,2	9,22

$$A_{graf.}^{2+} = 115 \cdot \frac{V - 0,06}{1 + 0,02 V} \% \approx 113 \cdot (V - 0,06) \%.$$

V = Peakverhältnis.

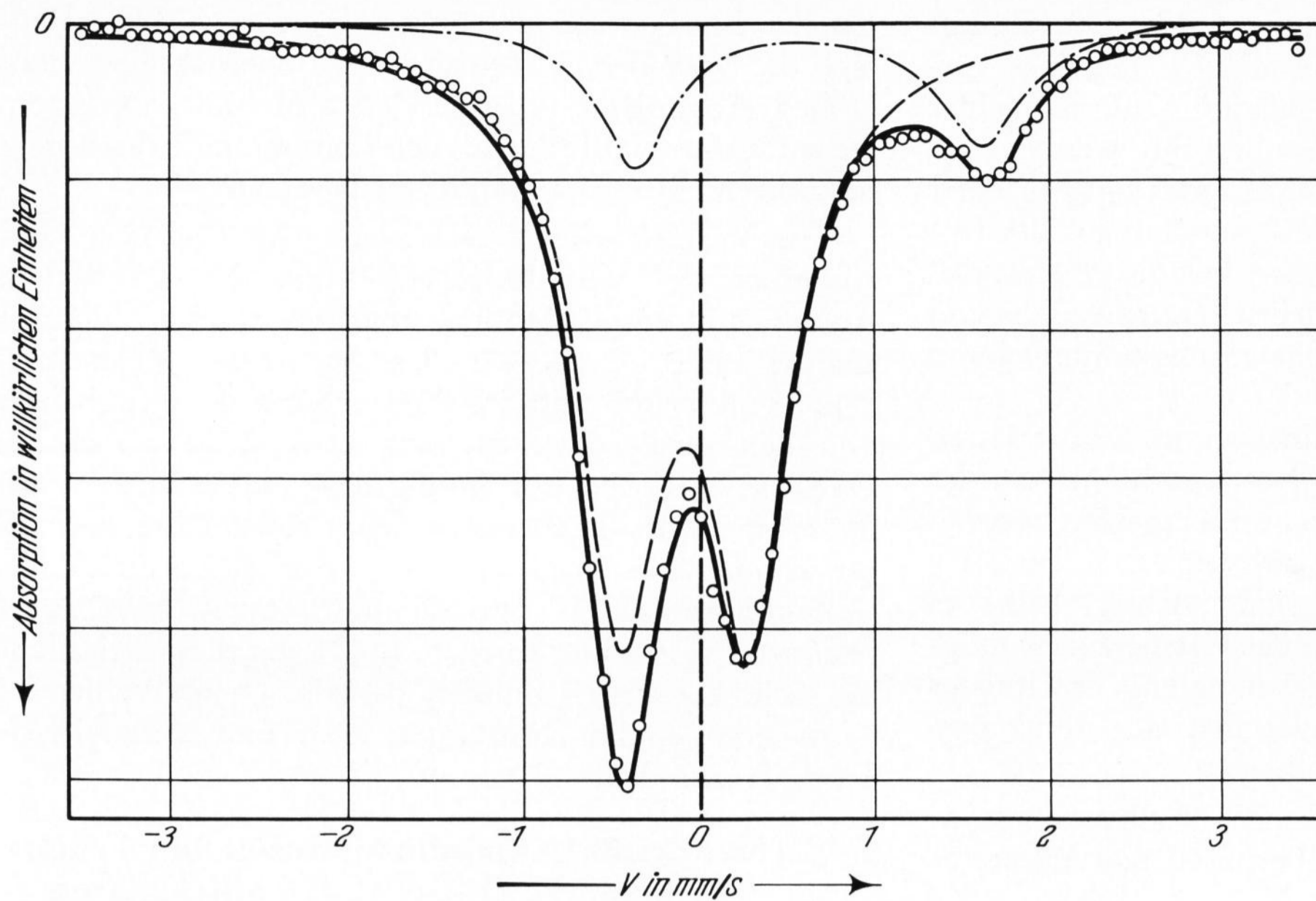


Bild 1. Mößbauerspektrum eines Silicatglases der Zusammensetzung (in Gew.-%): 67 SiO₂, 18 K₂O, 15 Fe₂O₃. Wertigkeitsverhältnis A²⁺ = 15,4%.

Quelle: ⁵⁷Co in Pt. Trennung nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Tabelle 3. Zusammensetzung der in bezug auf die Fe³⁺-Koordination untersuchter Gläser. Angaben in Mol-%.

Glas	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅
G 1	19	5	2	74	—
G 2	15	5	6	74	—
G 3	11	5	10	74	—
G 4	8	5	13	74	—
G 5	5	5	16	74	—
G 6	3	5	18	74	—
GP	—	36,8	4	—	59,2

mensetzungen der Gläser. Bild 3 gibt die Abhängigkeit der Isomerieverschiebung E, bestimmt durch Computerberechnung, für Fe³⁺ als Funktion des Molverhältnisses

$$MV = \frac{Fe^{3+}}{(Na^+ + \frac{1}{2} Ca^{2+}) + Fe^{3+}} \quad (2)$$

an. MV ist der relative Anteil des Fe³⁺ an der Gesamtmenge an Netzwerkwalder. Ersetzt man formal ein Si⁴⁺ durch ein Fe³⁺, so benötigt man zum Ladungsausgleich entweder 1 Na⁺ oder 1/2 Ca²⁺. Es ist bei den Silicatgläsern ein deutlicher Übergang von E bei MV ≈ 0,5 festzustellen. Der Effekt ist sehr klein. Er entspricht einer Änderung von x um nur etwa 0,05. Diese

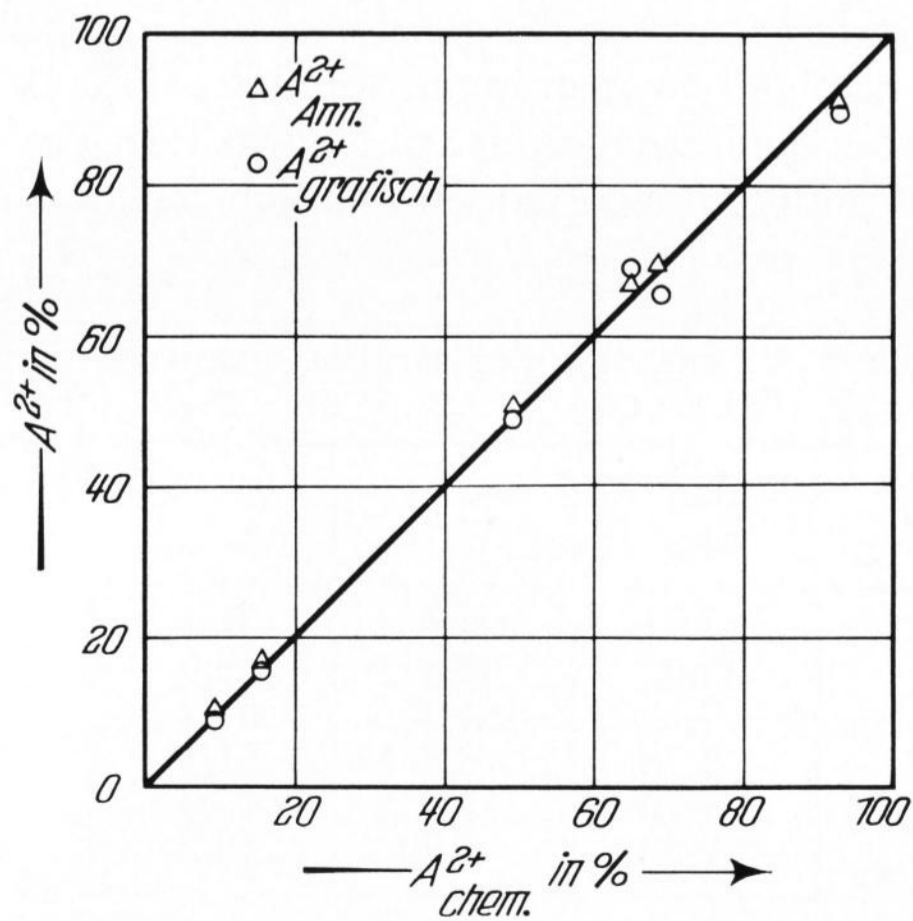


Bild 2. Vergleich der Wertigkeitsverhältnisse A²⁺, bestimmt durch chemische Analyse und grafische bzw. Computerauswertung von Mößbauerspektren.

Änderung wird von einem Koordinationswechsel des Fe³⁺ verursacht, wie ein Vergleich von E für kristallwasserhaltiges und geglähtes FePO₄ zeigt, bei denen nach kristallografischen Untersuchungen [5] Fe³⁺ in 6er- bzw. 4er-Koordination vorliegt. G4 ist ein Hinweis, daß die Schmelzweise im Plasmabrenner keinen prinzipiellen Unterschied zur herkömmlichen Herstellungsart der Gläser ergibt. Für Probe GP konnte das Ergebnis von [2], daß Fe³⁺ in Phosphatgläsern in Oktaederkoordination vorliegt, bestätigt werden.

Der Übergangsbereich der Fe³⁺-Koordination bei den Gläsern G4 und G5 kann formal mit einer mittleren Isomerieverschiebung von 0,12 mm/s angegeben werden. Tatsächlich ist diese Zahl nur ein gewichteter Mittelwert der beiden extremen Isomerieverschiebungen, nämlich etwa 0,09 bzw. 0,21 mm/s.

Bild 4 zeigt eine Separation des Spektrums von G5 in drei Dubletts, wobei die beiden inneren Dubletts dem Fe³⁺ in 4er- bzw. 6er-Koordination zuzuordnen sind, das äußere Dublett dem Fe²⁺. Damit das Rechenverfahren konvergierte, mußten jedoch feste Beziehungen für

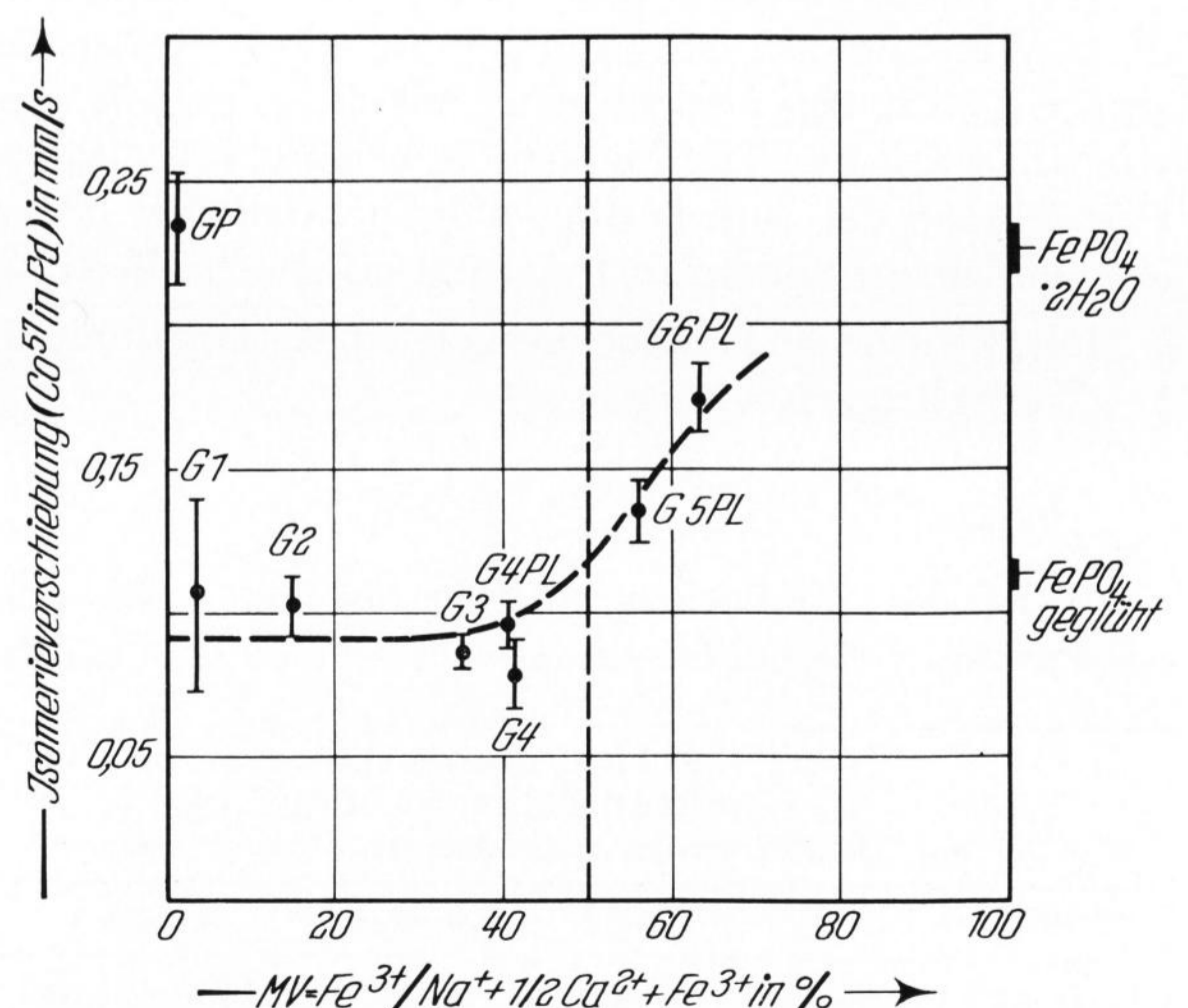


Bild 3. Änderung der Isomerieverschiebung mit der Koordinationszahl des Eisens.

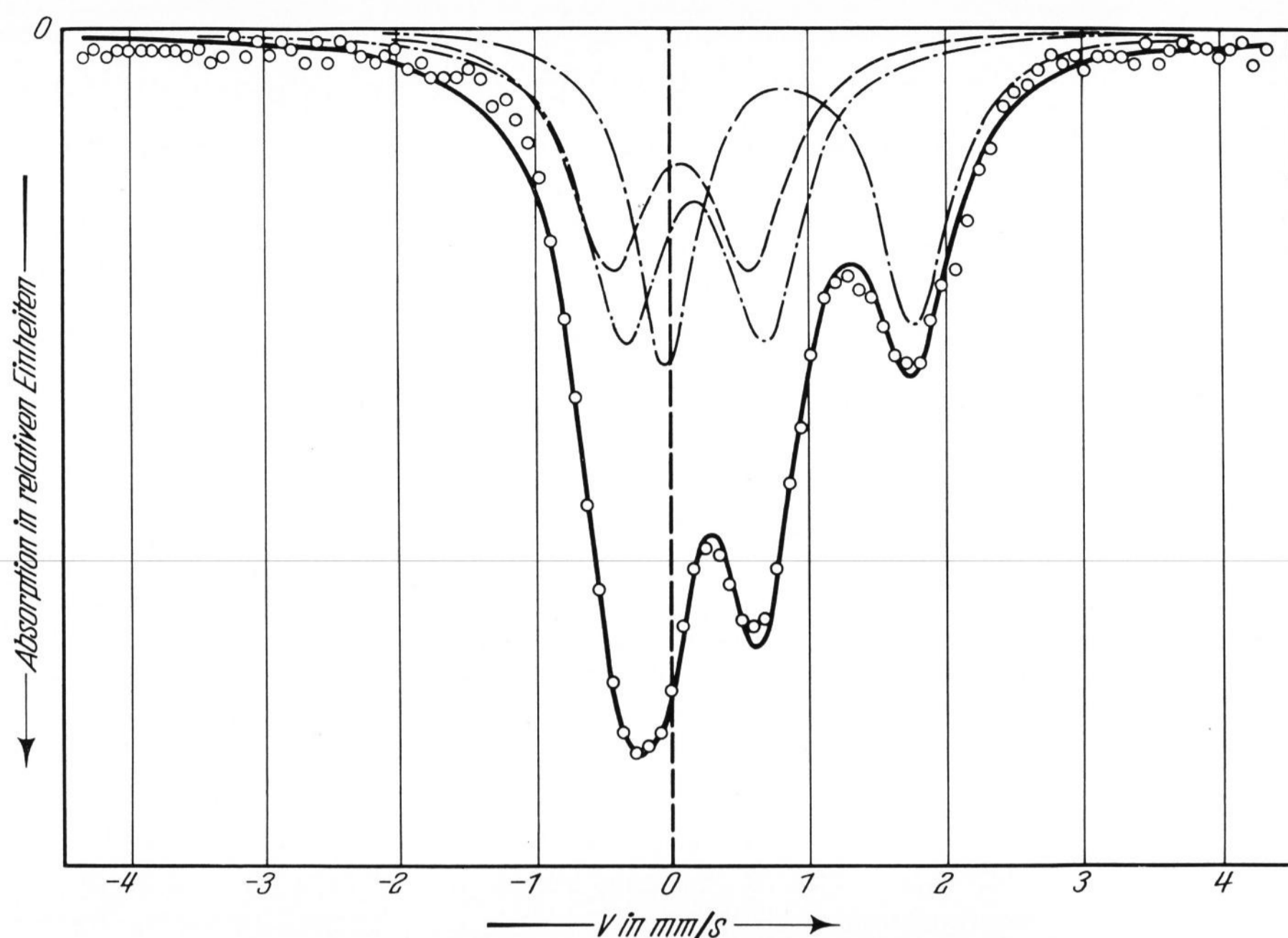


Bild 4. Mößbauerspektrum von Glas G 5 PL. Separation für Fe^{2+} und Fe^{3+} (4er- und 6er-Koordination).
Quelle: ^{57}Co in Pd.

die Mößbauerparameter vorgewählt werden. Es wurden von den inneren Dubletts alle vier Linienbreiten und -lagen, beide Quadrupolaufspaltungen und jeweils beide Peakhöhen gleichgehalten, das äußere Dublett wurde wie in Bild 1 behandelt. Auf diese Weise ergab sich ein Flächenverhältnis der beiden inneren Dubletts und damit das Gleichgewichtsverhältnis von 4er- zu 6er-koordiniertem Fe^{3+} zu 1:1,3. Der Anteil Fe^{2+}/Fe_{ges} betrug 35%. Diese Angaben sind jedoch wegen der z. T. etwas willkürlich vorgegebenen Beziehungen zwischen den Mößbauerparametern nur als Richtwerte einzuschätzen.

3. Diskussion des Koordinationswechsels

Der Koordinationswechsel des Fe^{3+} -Ions von 4 nach 6 im Falle der Silicatgläser ist verständlich. $[SiO_4]$ -Tetraeder lassen sich so lange durch $[FeO_4]$ -Tetraeder ersetzen, solange der Ladungsausgleich durch Alkalien oder Erdalkalien gewährleistet ist. Ist dies bei hohen Fe_2O_3 -Gehalten nicht mehr der Fall, bilden sich $[FeO_6]$ -Komplexe, die netzwerk wandelnde Funktionen übernehmen. Dies ist analog dem Verhalten von Al^{3+} -Ionen beim Einbau in Silicatgläsern.

Diese Vorstellung gilt aber nicht für den Einbau von Fe^{3+} -Ionen in Phosphatgläser. Hier haben die Fe^{3+} -Ionen für alle Fe_2O_3 -Gehalte nur netzwerk wandelnde Funktion, d. h. sie treten unter Bildung von $[FeO_6]$ -Komplexen in die Glasstruktur ein. Eine Erklärungsmöglichkeit für diese Tatsache erhält man aus dem Ver-

gleich der nach DIETZEL [6] gebildeten Feldstärken z/a^2 dieser Ionen. So hat das Si^{4+} -Ion im Falle der 4er-Koordination zu Sauerstoff einen Wert von 1,56. Al^{3+} und Fe^{3+} haben für 4er-Koordination die fast übereinstimmenden Werte von 0,97 bzw. 1,02. Ein Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} bzw. Fe^{3+} ist also auch aus dieser Sicht noch ohne größeren Zwang möglich.

Das P^{5+} -Ion hat demgegenüber die hohe Feldstärke von 2,08. Daraus folgt die wesentlich größere Schwierigkeit beim Ersatz von P^{5+} durch Fe^{3+} als Netzwerkbildner, abgesehen auch von höherem Platzbedarf und größerem Ladungsunterschied. Die Analogie zwischen Fe^{3+} und Al^{3+} ist auch in diesem Falle sehr eng. So ist nach Arbeiten von DIETZEL und Mitarbeitern [7 bis 10] nur für niedrigere Temperaturen von einer Ähnlichkeit zwischen $AlPO_4$ und kristallinem SiO_2 zu sprechen. $AlPO_4$ schmilzt nicht bei einer etwas niedrigeren Temperatur als SiO_2 (1710 °C), sondern erst oberhalb 1960 °C und bildet beim Abkühlen kein Glas wie SiO_2 . Dies wird durch den Übergang von Al^{3+} bei sehr hohen Temperaturen in 6er-Koordination bedingt. Ähnliches gilt sicher auch für die Wechselwirkung zwischen Fe^{3+} und P^{5+} .

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. A. DIETZEL und Herrn Prof. Dr. H. J. OEL für Diskussionen. Herrn Dr. A. KRAUTH sei für das Plasmaspritzen einiger Gläser gedankt. Herr Dr. C. R. KURKJIAN, Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, N. J., USA, stellte den Autoren dankenswerterweise ein Manuskript vor der Veröffentlichung und $FePO_4$ -Vergleichsmaterial zur Verfügung.

4. Literatur

- [1] TOMANDL, G., FRISCHAT, G. H. und OEL, H. J.: Mößbauer-Effekt an Eisen-Alkali-Silicatgläsern. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 293–298.
- [2] KURKJIAN, C. R. und SIGETY, A. E.: Co-ordination of Fe^{3+} in glass. Physics Chem. Glasses **9** (1968) S. 73–83.
- [3] TOMANDL, G.: Auswertung von Mößbauerspektren nach der Methode der kleinsten Quadrate. (In Vorbereitung).
- [4] WALKER, L. R., WERTHEIM, G. K. und JACCARINO, V.: Interpretation of the Fe^{57} isomer shift. Phys. Rev. Letters **6** (1961) S. 98–101.
- [5] VAN WAZER, J. R.: Phosphorus and its compounds. New York: Interscience Publ. 1958.
- [6] DIETZEL, A.: Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten. Z. Elektrochem. **48** (1942) S. 9–23. [Ref. Glastechn. Ber. **20** (1942) S. 151.]
- [7] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 212–224.
- [8] DIETZEL, A. und POEGEL, H. J.: Strukturverschiedenheiten der Schmelzen von $AlPO_4$ und SiO_2 . Naturwiss. **40** (1953) S. 604.
- [9] POEGEL, H. J.: Über $AlPO_4$ und sein Verhalten in Gläsern. Diss. TU Berlin. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 266.]
- [10] DIETZEL, A. und HINZ, I.: Schmelzversuche an Aluminiumorthophosphat. Ber. Dt. keram. Ges. **39** (1962) S. 569–572. (49014)