

## Die Ultraviolett-Durchlässigkeit binärer Phosphatgläser

Von ERNST KORDES und RUDOLF NIEDER, Bonn

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn, Lehrstuhl für Strukturchemie)

(Eingegangen am 6. Oktober 1967)

Es wird die Grenze der UV-Durchlässigkeit der Gläser von 15 binären Phosphatsystemen untersucht. Bei verschiedenen dieser Systeme tritt innerhalb eines begrenzten Konzentrationsbereiches eine erhebliche Verschiebung der Grenze der UV-Durchlässigkeit der Gläser zu kürzeren Wellenlängen auf. In den Systemen  $P_2O_5$ -ZnO und  $P_2O_5$ -CdO werden sogar zwei Konzentrationsbereiche erhöhter UV-Durchlässigkeit beobachtet.

In dieser Hinsicht unterscheiden sich nach den bisherigen Kenntnissen die Phosphatgläser sehr erheblich von den Borat- und Silicatgläsern. Diese Erscheinungen bei den Phosphatgläsern werden im Zusammenhang mit der Struktur oxidischer Gläser diskutiert.

Die ersten systematischen Untersuchungen an Phosphatgläsern führte OTTO SCHOTT gegen Ende des 19. Jahrhunderts durch. Er entdeckte, daß Phosphatgläser einen größeren Brechungsindex als Silicatgläser derselben Dispersion haben und deshalb für bestimmte optische Zwecke gut geeignet sind. Da SCHOTT später dieselben optischen Eigenschaften auch an den härteren und chemisch widerstandsfähigeren Silicatgläsern erzielen konnte, wurden die Forschungen an den Phosphatgläsern von ihm 1902 wieder eingestellt.

1926 brachten die Corning-Glas-Werke das UV-durchlässige „Corex-Glas“ auf den Markt [1], ein Calciummetaphosphatglas mit geringen Zusätzen, das in gewissen Anwendungsbereichen das teure reine Kieselglas ersetzen konnte. In den nachfolgenden Jahren konnte die zunächst noch mangelhafte chemische Resistenz dieses Glases wesentlich verbessert werden. Seit 1938 hat KORDES zahlreiche systematische Arbeiten über die optischen Eigenschaften von Phosphatgläsern durchgeführt ([2], dort weitere Arbeiten zitiert). Es wurden vor allem Dichte, Lichtbrechung, Dispersion, Molvolumen und Molrefraktion in Abhängigkeit von der Metalloxydkonzentration im Glas untersucht und der Zusammenhang mit dem Feinbau der Gläser diskutiert. Auffällig war, daß manche dieser Eigenschaften bei einigen Gläsern sich nicht gleichförmig mit der Metalloxydkonzentration ändern. In einer Arbeit zusammen mit WÖRSTER [3] bezog KORDES auch die UV-Durchlässigkeit von binären Silicat-, Borat- und Phosphatgläsern mit in die Betrachtungen ein. In einer vorläufigen, mehr orientierenden Untersuchung von binären Zink- und Magnesiumphosphatgläsern wurden von KORDES und STEIN [13] innerhalb enger Konzentrationsbereiche spitze Maxima der UV-Durchlässigkeit festgestellt. Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung dieser vorläufigen Untersuchungen.

### 1. Experimenteller Teil

#### 1.1. Erschmelzung der Gläser

Alle Gläser wurden aus p.a.-Ausgangsstoffen erschmolzen, nur in Ausnahmefällen aus chemisch reinen

Stoffen. Die Metalloxyde wurden meist in Form der entsprechenden Carbonate eingewogen, mitunter auch als Nitrat, die Phosphatkomponente stets als di- $P_2O_5$  p.a. (Merck).

Da Platintiegel von Phosphatschmelzen korrodiert werden, wurden, wie auch in den bereits erwähnten früheren Arbeiten von KORDES und Mitarbeitern, unglasierte Porzellantiegel verwendet. Vor allem wegen der kurzen Schmelzdauer entstehen dabei noch keine Silicophosphate. Nur die Schmelzen des Systems  $P_2O_5$ - $H_2O$  greifen Porzellantiegel stark an, diese Gläser wurden deshalb in einem Platin-Rhodium-Schälchen erschmolzen.

Die Ausgangsstoffe wurden gut gemischt und über der Bunsenflamme vorgeschmolzen, bis der größte Teil des  $CO_2$ , bzw.  $NO_2$  entwichen war. Dann wurde die Schmelze in einem kleinen Gebläseofen so lange erhitzt, bis sie völlig blasenfrei war, hierauf sofort in eine bei Bedarf vorgewärmte Metallform aus V4A-Stahl gegossen und darin zu einer zwei Millimeter dicken planparallelen Platte von  $10 \times 30$  mm gepreßt.

Die Alkaliphosphatgläser und die hier untersuchten anderen Phosphatgläser mit mehr als 70 Mol-%  $P_2O_5$  sind sehr hygroskopisch. Die Glasplatten dieser  $P_2O_5$ -reichen Gläser wurden gleich nach ihrer Abkühlung ohne weitere mechanische Vorbereitung im Spektralfotometer gemessen. Die Platten der anderen weniger hygroskopischen Gläser wurden durch mehrstündiges Tempern im Trockenschrank entspannt, anschließend naß geschliffen und poliert und darnach optisch untersucht.

Die Herstellungsbedingungen, besonders die Höhe der Schmelztemperatur und die Schmelzdauer, üben einen starken Einfluß auf die Ultraviolett-Durchlässigkeit der Phosphatgläser aus. Die Abkühlungsgeschwindigkeit dieser Glasproben wirkt sich dagegen nur relativ wenig auf die Ultraviolett-Durchlässigkeit aus.

Um vergleichbare Meßwerte für die Ultraviolett-Durchlässigkeit der Gläser zu erhalten, mußte deshalb immer bei gleichartigen Schmelzbedingungen gearbeitet

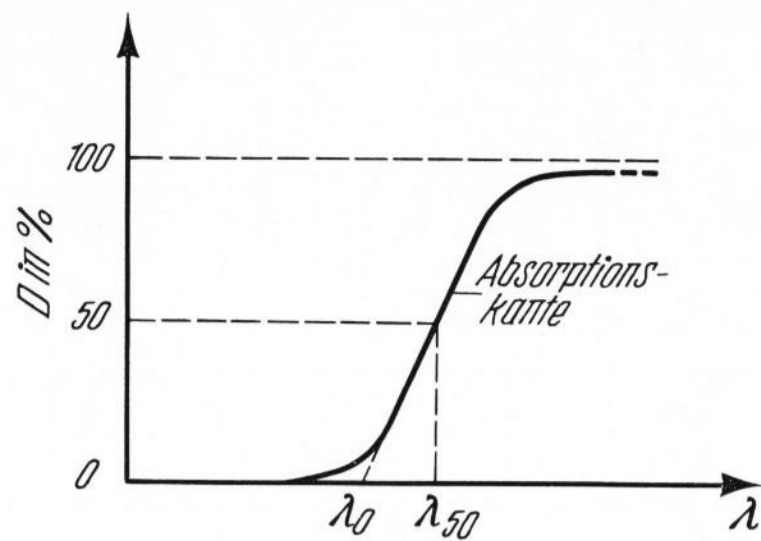


Bild 1. Lichtdurchlässigkeit  $D$  eines farblosen Glases in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  (schematisch).

werden. In der vorliegenden Untersuchung wurden daher alle Glasschmelzen jeweils nur so hoch und so lange erhitzt, bis ein klarer Schmelzfluß entstanden war, und die Schmelze dann sofort ausgegossen. Die Temperatur des Klarschmelzens richtete sich nach der jeweiligen Zusammensetzung der Mischung.

In sämtlichen Gläsern wurde nach ihrer Erschmelzung der Gehalt an  $P_2O_5$  und an basischem Oxid analytisch bestimmt.

### 1.2. Messung der UV-Durchlässigkeit

Die UV-Durchlässigkeit der Gläser wurde mit einem selbstregistrierenden Beckman-Spektrofotometer DK2 gegen Luft bestimmt. Alle gemessenen Glasplatten hatten eine Dicke von 2 mm, um vergleichbare Durchlässigkeitskurven zu erhalten. Als Maß für die UV-Durchlässigkeit wurde — wie in früheren Arbeiten von KORDES [3] — der  $\lambda_0$ -Wert gewählt. Man erhält den  $\lambda_0$ -Wert als Schnittpunkt der geradlinigen Verlängerung der Absorptionskante mit der Abszisse (vgl. Bild 1).

Die Wahl der Grenzwellenlänge  $\lambda_0$  erwies sich als vorteilhaft, weil sie sich mit der Güte des Glases (Schlieren und Blasen) und verschieden beschaffener Oberfläche der Glasplatten nur wenig ändert, trotz Verkleinerung der Gesamtdurchlässigkeit und des damit verbundenen flacheren Abfalls der Absorptionskante. Diese Unempfindlichkeit des  $\lambda_0$ -Wertes gegenüber der Beschaffenheit der Glasprobe ist besonders wichtig bei den  $P_2O_5$ -reichen Gläsern, die kaum schlierenfrei zu erhalten sind und außerdem wegen ihrer Hygroskopizität nicht geschliffen und poliert werden können.

In der Glastechnik wird häufig der  $\lambda_{50}$ -Wert als Grenzwellenlänge der Absorptionskante benutzt (vgl. Bild 1). Der  $\lambda_{50}$ -Wert bezeichnet die Wellenlänge, bei der die Lichtdurchlässigkeit auf 50% des im sichtbaren Bereich gültigen Wertes gesunken ist. Die Wahl dieser Grenzwellenlänge ergibt nur dann vergleichbare Zahlen, wenn alle Glasproben etwa die gleiche Lichtdurchlässigkeit im sichtbaren Wellenbereich haben (bei gut polierten und homogenen Gläsern etwa 90%, der Rest des Lichtes wird reflektiert).

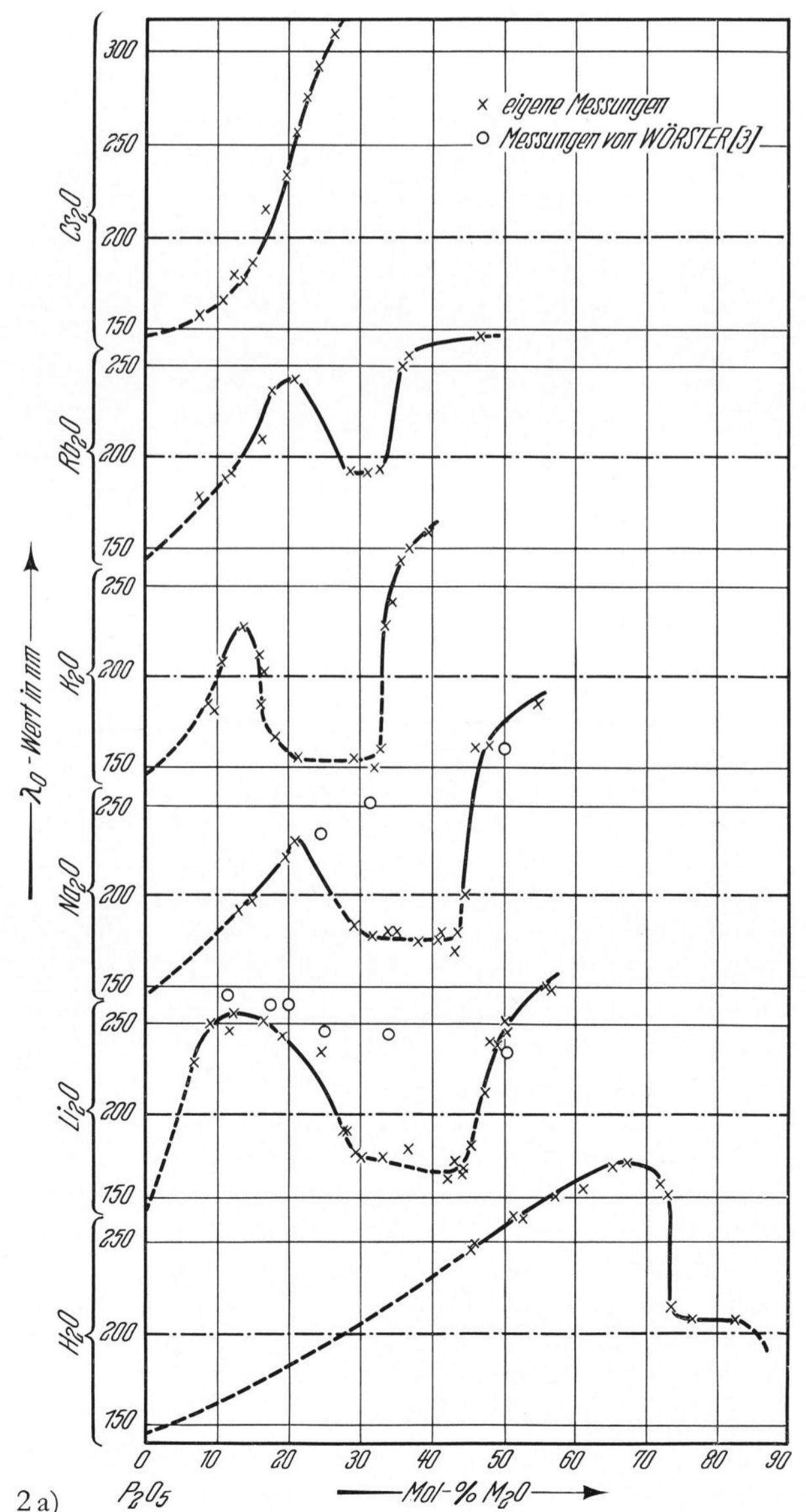
Mit dem verwendeten Beckman-Spektrofotometer konnte wegen der darin eingebauten Quarzoptik nur bei Wellenlängen bis höchstens 200 nm abwärts mit befriedigender Genauigkeit gemessen werden. Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen  $\lambda_0$ -Werte bei kürzeren Wellenlängen als 200 nm wurden immer durch geradlinige Extrapolation des längerwelligen Bereichs der Absorptionskante erhalten und können daher nicht als exakte Meßwerte angesehen werden.

### 1.3. Ergebnisse der Experimente

Die Ultraviolett-Durchlässigkeit der Gläser wurde insgesamt bei 15 binären Phosphatsystemen in Abhängigkeit von der Konzentration des basischen Metalloxides untersucht. Bei allen behandelten Glassystemen zeigen die Gläser bei niedriger Metalloxidkonzentration eine sehr hohe UV-Durchlässigkeit. Wenn man die Metalloxidkonzentration erhöht, verschiebt sich bei allen untersuchten Gläsern der  $\lambda_0$ -Wert der Absorptionskante zunächst nach längeren Wellen, entsprechend einer Verminderung der UV-Durchlässigkeit<sup>1)</sup>. Dabei ergeben sich gewisse gesetzmäßige Ähnlichkeiten, wenn man die verschiedenen binären Phosphatgläser der Metalle einer Gruppe des periodischen Systems untereinander vergleicht (Bilder 2a bis c).

Die Alkaliphosphatgläser zeigen hierbei folgende Regelmäßigkeiten: Die  $\lambda_0$ -Werte der Absorptionskanten verschieben sich zunächst bis etwa 20 Mol-%  $M_2O$  nach

<sup>1)</sup> Der von KORDES und WÖRSTER [3] gefundene umgekehrte Einfluß bei kleineren Konzentrationen der basischen Oxide war offensichtlich dadurch verursacht, daß deren Gläser im Bereich hoher  $P_2O_5$ -Konzentration erheblich größere Mengen  $H_2O$  enthielten (erschmolzen sie doch ihre Gläser unter Verwendung von  $(NH_4)_2HPO_4$  statt von  $P_2O_5$ ).



2 a)

längeren Wellen, bewegen sich dann wieder nach kürzeren Wellen, durchlaufen ein breites Minimum und verschieben sich dann bis zur Konzentration der Entglasungsgrenze wieder nach längeren Wellen. Dabei ist das Minimum bei den Lithiumphosphatgläsern besonders breit, es wird in der Reihenfolge Li-Na-K-Rb schmaler. Bei den Gläsern des Systems  $P_2O_5$ - $Cs_2O$  wurde der Konzentrationsbereich des Minimums möglicherweise nicht erreicht, da in diesem System Gläser nur bis zu 28 Mol-%  $Cs_2O$  in für Absorptionsmessungen genügend großen Stücken erschmolzen werden konnten. Oder aber das  $\lambda_0$ -Minimum, das bereits im System  $P_2O_5$ - $RbO$  weniger tief und schmaler als bei den Li-, Na- und K-Phosphatgläsern ist, fehlt gänzlich im System  $P_2O_5$ - $Cs_2O$  (vgl. das System  $P_2O_5$ - $BaO$ ).

Im System  $P_2O_5$ - $H_2O$  wurde ein  $\lambda_0$ -Maximum bei etwa 66,7 Mol-%  $H_2O$ , also bei der Zusammensetzung  $H_4P_2O_7$ , der glasigen Pyrophosphorsäure, gefunden. Mischungen mit mehr als 70 Mol-%  $H_2O$  bilden keine Gläser mehr, sondern nur zähe Flüssigkeiten. Da in diesem System Gläser mit weniger als 45 Mol-%  $H_2O$  nicht erschmolzen werden konnten, weil offensichtlich  $P_2O_5$  und  $H_2O$  gleich stark verdampften, kann nichts darüber ausgesagt werden, ob in diesem System im Bereich geringeren  $H_2O$ -Gehaltes vielleicht ebenfalls ein  $\lambda_0$ -Minimum wie bei den Alkaliphosphatgläsern auftritt.

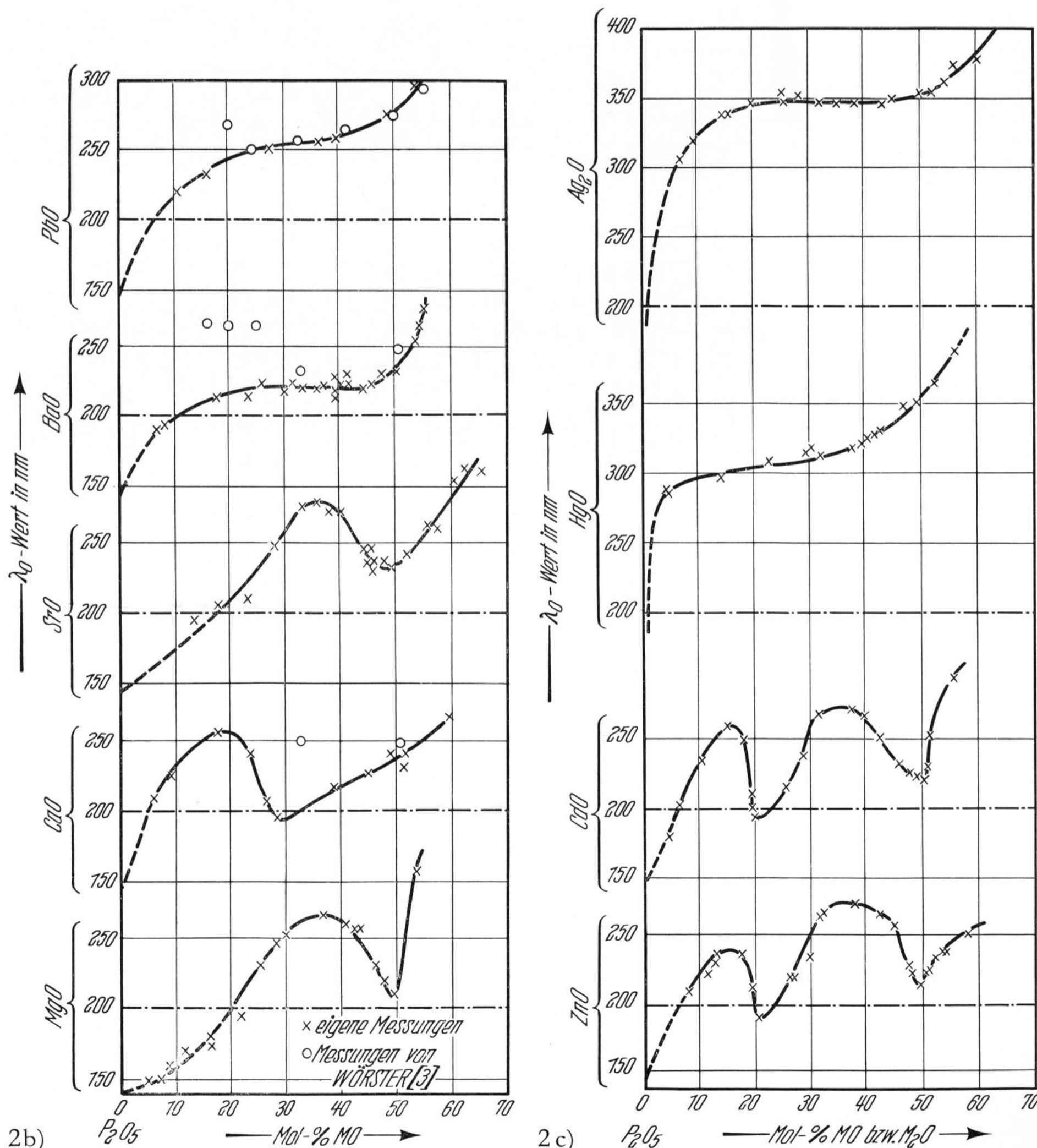
Die  $\lambda_0$ -Kurven der Erdalkali- und Bleiphosphatgläser sind in Bild 2b zusammengestellt. Sie zeigen deutliche Ähnlichkeit mit den  $\lambda_0$ -Kurven der Alkaliphosphatgläser. Jedoch tritt bei den Mg-, Ca- und Sr-Phosphatgläsern das  $\lambda_0$ -Minimum bei höheren Konzentrationen des Metalloxids auf als bei den vergleichbaren Alkaliphosphatgläsern. Auch hier fehlt bei den Gläsern des Systems  $P_2O_5$ - $BaO$ , analog wie im System  $P_2O_5$ - $Cs_2O$ , das  $\lambda_0$ -Minimum im gemessenen Konzentrationsbereich. Dasselbe gilt auch für das System  $P_2O_5$ - $PbO$ .

Eine sehr große Ähnlichkeit findet man bei zwei Systemen mit Oxiden von Metallen aus der 2. Nebengruppe des Periodensystems (vgl. Bild 2c). Die  $\lambda_0$ -Kurven der Zink- und Cadmiumphosphatgläser lassen sich fast zur Deckung bringen. Bei diesen Gläsern ist besonders auffällig das Auftreten eines zweiten Maximums der UV-Durchlässigkeit, also zweier Minima der  $\lambda_0$ -Kurven, und zwar bei 20 und bei 50 Mol-% MO.

Bei den Quecksilber- und Silberphosphatgläsern erscheint kein Minimum in der  $\lambda_0$ -Kurve; die UV-Durchlässigkeitsgrenze verschiebt sich bei ihnen mit steigender Konzentration des Metalloxids ständig nach längeren Wellen. Die Quecksilber- und Silberphosphatgläser verhalten sich also hinsichtlich ihrer  $\lambda_0$ -Kurven analog den anderen Phosphatgläsern mit großen bzw. schweren Kationen ( $Cs^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ).

Bild 2.  $\lambda_0$ -Werte der Absorptionskante im Ultraviolett der Gläser der binären Systeme von  $P_2O_5$ ,

- ▲ a) mit  $H_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Rb_2O$  und  $Cs_2O$ ,
- ▶ b) mit  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$  und  $PbO$ ,
- ▶ c) mit  $ZnO$ ,  $CdO$ ,  $HgO$  und  $Ag_2O$ .



Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, genügend große Stücke von reinem  $P_2O_5$ -Glas für Lichtdurchlässigkeitsmessungen zu erschmelzen. Kleine Proben von  $P_2O_5$ -Glas wurden von HILL und Mitarbeitern [12] dargestellt. Außerdem liegt die Absorptionskante von reinem  $P_2O_5$ -Glas höchstwahrscheinlich so weit im ultravioletten Bereich, daß sie mit den zur Verfügung stehenden Spektrofotometern nicht hätte gemessen werden können.

Es kann jedoch ein angenäherter Wert für die UV-Durchlässigkeit von reinem, wasserfreiem  $P_2O_5$ -Glas angegeben werden. Die Kurven der  $\lambda_0$ -Werte der Absorptionskanten der Gläser von zehn der hier insgesamt fünfzehn untersuchten binären Phosphatsystemen konnten bis zu reinem  $P_2O_5$ -Glas extrapoliert werden: Bei diesen zehn Phosphatsystemen ergibt sich ein  $\lambda_0$ -Wert von ungefähr 145 nm für reines  $P_2O_5$ -Glas. Der wahre  $\lambda_0$ -Wert liegt wahrscheinlich noch etwas tiefer, denn alle  $P_2O_5$ -reichen Gläser, deren  $\lambda_0$ -Kurven extrapoliert wurden, enthielten noch etwas  $H_2O$ , und nach den bisherigen Erfahrungen verschiebt sich der  $\lambda_0$ -Wert von Phosphatgläsern durch Wassergehalt etwas nach längeren Wellen.

In den Bildern 2a bis c sind mit Kreisen auch die entsprechenden Meßwerte von WÖRSTER eingetragen [3]. Dieser hat die Phosphatgläser unter Verwendung von  $(NH_4)_2HPO_4$  statt  $P_2O_5$  erschmolzen. Wie vergleichende Untersuchungen ergeben haben, enthalten die mit  $(NH_4)_2HPO_4$  erschmolzenen sauren Phosphatgläser in der Regel mehr zurückgehaltenes  $H_2O$  als die mit  $P_2O_5$  erschmolzenen Gläser. Außerdem hat WÖRSTER unter weniger übereinstimmenden Bedingungen die Gläser erschmolzen. Diese haben jedoch, wie bereits betont wurde, einen erheblichen Einfluß auf den  $\lambda_0$ -Wert. Wegen des fraglos höheren Wassergehalts fand WÖRSTER bei den extrem  $P_2O_5$ -reichen Gläsern in der Regel einen höheren  $\lambda_0$ -Wert, als in der vorliegenden Arbeit gemessen wurde. Dies ist besonders deutlich im System  $P_2O_5$ -BaO zu erkennen. Der von KORDES und WÖRSTER angegebene  $\lambda_0$ -Wert von reinem  $P_2O_5$ -Glas gilt, wie inzwischen von KORDES [8] bereits mitgeteilt wurde, in Wirklichkeit für Metaphosphorsäure-Glas  $H_3PO_3$  (vgl. auch Bild 2a).

## 2. Vergleich des Einflusses der Zusammensetzung auf die UV-Durchlässigkeit, Lichtbrechung und Dichte

Wenn man die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit früheren Messungen der Lichtbrechung und Dichte von KORDES [2, 4] an binären Phosphatgläsern vergleicht, ergeben sich teilweise interessante Analogien hinsichtlich des Einflusses der Zusammensetzung auf die UV-Durchlässigkeit, Lichtbrechung und Dichte (vgl. Bilder 3a bis d).

In Bild 3a sind für die Gläser des Systems  $P_2O_5$ -ZnO diese drei physikalischen Werte in Abhängigkeit von der molaren Konzentration an ZnO übereinander aufgetragen. Bei allen drei Kurven zeigt sich ein deutliches Minimum bzw. ein Knick bei 50 Mol-% ZnO, d. h. einem Minimum der Lichtbrechung bzw. einem Knick der Dichte-Kurve entspricht ein Maximum der UV-Durchlässigkeit (Minimum der  $\lambda_0$ -Kurve). Es bleibt offen, ob dem zweiten Extremwert der UV-Durchlässigkeit bei 20 Mol-% ZnO auch ein ausgezeichneter Punkt in der Lichtbrechungs- und Dichtekurve entspricht, weil in diesem extrem sauren Gebiet bisher keine Lichtbrechungs- und Dichtemessungen gemacht werden konnten.

Bei den Cadmiumphosphatgläsern (Bild 3b) ist im Gegensatz zu den Zinkphosphatgläsern keine Parallelität zwischen den genannten physikalischen Werten festzustellen. Diese Erscheinung ist besonders auffällig, weil die UV-Durchlässigkeitskurven der Zink- und Cadmiumphosphatgläser fast identisch sind. Auch bei den Cadmiumphosphatgläsern treten zwei Maxima der UV-Durchlässigkeit auf, Dichte und Lichtbrechung steigen jedoch gleichförmig mit der Konzentration von CdO an.

Bei den Magnesiumphosphatgläsern fanden KORDES und Mitarbeiter [2] ein deutliches Minimum von Lichtbrechung und Dichte bei 50 Mol-% MgO (Bild 3c). Dem entspricht nach eigenen Untersuchungen auch ein Maximum der UV-Durchlässigkeit, also ein Minimum der  $\lambda_0$ -Kurve, bei derselben MgO-Konzentration.

Die Calciumphosphatgläser (Bild 3d) weisen zwar ein Minimum der  $\lambda_0$ -Kurve bei 30 Mol-% CaO auf, dagegen verlaufen die Lichtbrechungs- und Dichte-

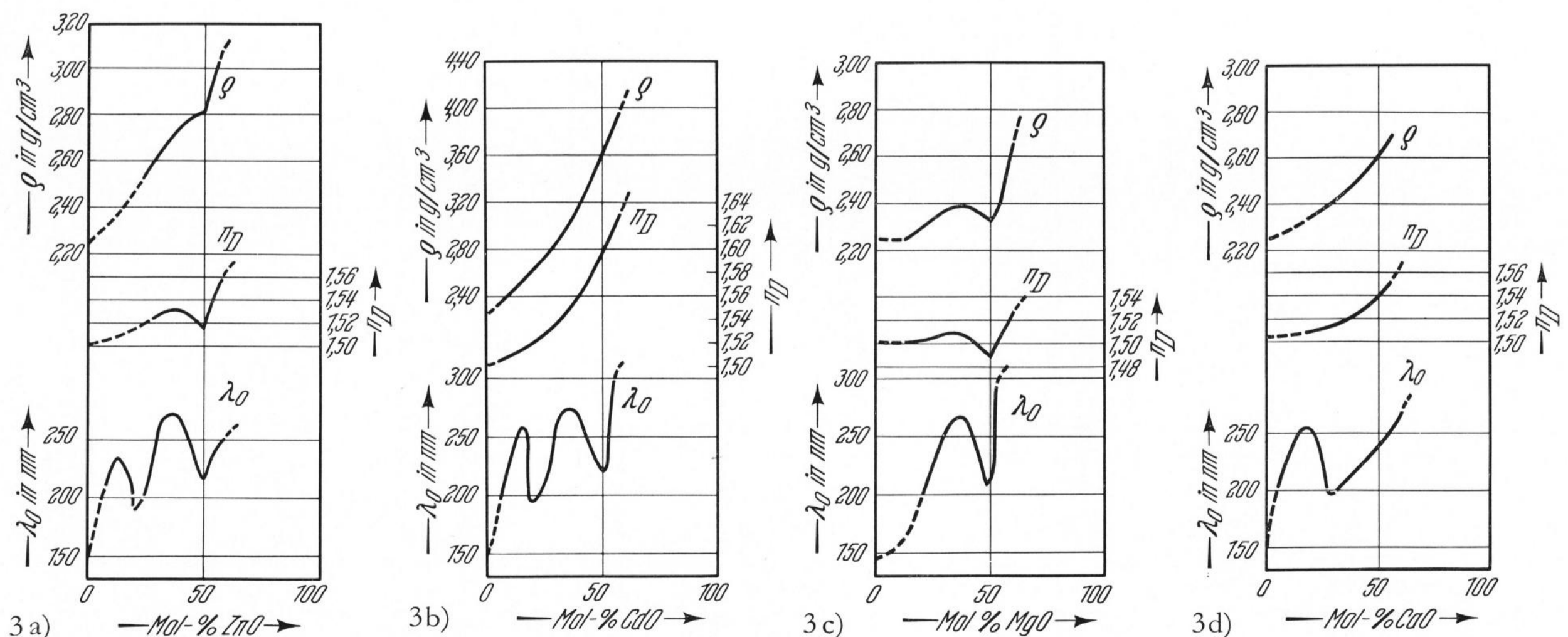


Bild 3. Lichtbrechung  $n_D$ , Dichte  $\rho$  und  $\lambda_0$ -Wert der Ultraviolett-Durchlässigkeit verschiedener Gläser, a) des Systems ZnO- $P_2O_5$ , b) des Systems CdO- $P_2O_5$ , c) des Systems MgO- $P_2O_5$ , d) des Systems CaO- $P_2O_5$ .

kurve der Calciumphosphatgläser im gemessenen Konzentrationsbereich gleichmäßig.

### 3. UV-Absorption von Gläsern

Die Absorption im sichtbaren und ultravioletten Bereich des Spektrums wird durch Elektronenübergänge aus dem Grundzustand in energiereichere Anregungszustände hervorgerufen. Die Absorptionsbanden befinden sich um so mehr im kurzwelligen Gebiet, je fester die Elektronen im Grundzustand gebunden sind.

Eine quantitative Betrachtung der Absorptionvorgänge im UV-Bereich im Zusammenhang mit dem Feinbau der Moleküle ist schwierig und bisher nur in sehr einfachen Fällen durchgeführt worden. Oxidische Gläser sind kompliziert gebaut, daher sind hier vorläufig nur qualitative Überlegungen möglich. Über den Mechanismus der UV-Absorption in Gläsern haben VERWEY [5], STEVELS [6], SCHOLZE [7] und KORDES [3, 8] Betrachtungen angestellt. Alle Verfasser vertreten übereinstimmend die Ansicht, daß die Zahl der Brückensauerstoffionen für die Lage der UV-Absorptionsbanden bestimmend ist. Brückensauerstoffionen sind gleichzeitig an zwei benachbarte „Netzwerkbildner“ (ZACHARIASEN), wie  $P^{5+}$ ,  $Si^{4+}$  oder  $B^{3+}$  usw., gebunden, im Gegensatz zu anderen Sauerstoffionen, die nur an ein netzwerkbildendes Ion geknüpft sind und deren zweite negative Ladung durch ein „netzwerk-modifizierendes“ Kation (ZACHARIASEN) abgesättigt wird. Diese Sauerstoffionen in Gläsern werden oft auch „Eckensauerstoffionen“ genannt. STEVELS nimmt an, daß die UV-Absorption bei Alkalihalogeniden und bei oxidischen Gläsern nach einem analogen Mechanismus vor sich geht. Eine Absorptionsbande tritt — wie bereits erwähnt — auf beim Übergang eines Elektrons vom Grundzustand in einen angeregten Zustand. Bei Alkalihalogeniden muß das Elektron dazu das sogenannte Madelungpotential (STEVELS) um das Halogenion überwinden, bei Gläsern das Potential um das Sauerstoffion. Bei Alkalihalogeniden verschiebt sich bei gleichbleibendem Anion mit zunehmendem Radius des Kations (konstanter Wertigkeit) die Absorptionskante nach längeren Wellen. Bei Vergrößerung des Kation-Anion-Abstandes werden die COULOMBSchen Kräfte zwischen diesen Ionen vermindert und die Bindung der Valenzelektronen gelockert. STEVELS nimmt bei Gläsern einen analogen Einfluß der COULOMBSchen Kräfte auf die Lage der Absorptionskanten an.

Die Ladung der Netzwerkbildner nimmt in der Reihenfolge  $B^{3+} \rightarrow Si^{4+} \rightarrow P^{5+}$  zu, gleichzeitig wird das Madelungpotential der zugehörigen Sauerstoffionen größer. Die Absorptionskante sollte sich daher von Boratgläsern ausgehend über vergleichbare Silicat- und Phosphatgläser nach kürzeren Wellen bewegen. Nach den neuesten Versuchsergebnissen trifft diese Voraussage von STEVELS für die Gläser aus einer einzigen Oxidkomponente zu. Nach Messungen von POCH [9] ergibt sich für wasserfreies  $B_2O_3$ -Glas ein  $\lambda_0$ -Wert von etwa 200 nm. Die Durchlässigkeitskurve von hochreinem  $SiO_2$ -Glas [10] („Spektrasilglas“ (Berliner Quarzschmelze, Mainz), hergestellt durch thermische Zersetzung von organischen Siliciumverbindungen) zeigt einen  $\lambda_0$ -Wert von etwa 162 nm. Wasserfreies  $P_2O_5$ -Glas dürfte gemäß vorliegender Arbeit einen  $\lambda_0$ -Wert der Absorptionskante in der Nähe von 145 nm haben.

Für binäre Phosphat-, Silicat- und Boratgläser kann ein solcher Gang der Absorptionskanten nicht ohne weiteres erwartet werden, weil sie wahrscheinlich zum Teil verschiedene Strukturen aufweisen, während für die obigen oxidischen Einkomponenten-Gläser übereinstimmend die ZACHARIASENsche Netzwerkstruktur angenommen werden kann.

Die Abnahme der UV-Durchlässigkeit der Silicat- und Boratgläser mit steigendem Gehalt an MO bzw.  $M_2O$  deutet VERWEY [5] unter Verwendung der von ZACHARIASEN angenommenen Struktur von oxidischen Gläsern auf folgende Weise: Durch das Metalloxid werden die starken Si-O-Si- und B-O-B-Bindungen des Netzwerks teilweise gesprengt, das neu hinzukommende Metallion kompensiert mehr oder weniger heteropolar die Ladungen der Sauerstoffionen an den benachbarten freien Ecken der  $SiO_4$ -Tetraeder bzw.  $BO_3$ -Dreiecke. Das Madelungpotential der hierbei neu gebildeten Eckensauerstoffionen ist kleiner als das der vorher vorhandenen Brückensauerstoffionen, es ist insgesamt eine geringere Energie zur Anregung der Elektronen nötig, die UV-Durchlässigkeitsgrenze verschiebt sich daher nach längeren Wellen. Mit anderen Worten: Mit abnehmender Brückensauerstoffionenanzahl bzw. mit zunehmender Anzahl von Eckensauerstoffionen sollte sich daher nach VERWEY der  $\lambda_0$ -Wert der Absorptionskante der Silicat- und Boratgläser nach längeren Wellen verschieben. Tatsächlich wurde eine solche Verschiebung der  $\lambda_0$ -Werte mit zunehmender Konzentration des basischen Oxids bei Silicat- und Boratgläsern auch gefunden [3].

Auch die Tatsache, daß bei binären Systemen mit gleichmäßigem Verlauf der  $\lambda_0$ -Kurven, wie z. B. bei PbO-haltigen Gläsern, bei gleicher Molkonzentration des basischen Oxids, z. B. bei 50 Mol-% PbO, die  $\lambda_0$ -Werte sich in der Reihenfolge:  $PbO \cdot P_2O_5 \rightarrow PbO \cdot B_2O_3 \rightarrow PbO \cdot SiO_2$  zu längeren Wellen verschieben, läßt sich mit einer Abnahme der Zahl von Brücken und einer Zunahme der Zahl von Eckensauerstoffionen erklären. Sind doch in diesen Gläsern mit jeweils 50 Mol-% PbO von den insgesamt vorhandenen Sauerstoffionen folgende Anteile von Eckensauerstoffionen enthalten:

$PbO \cdot P_2O_5$	: 33,3%	$\lambda_0$ -Wert	: 278 nm,
$PbO \cdot B_2O_3$	: 50,0%	$\lambda_0$ -Wert	: 363 nm,
$PbO \cdot SiO_2$	: 66,7%	$\lambda_0$ -Wert	: etwa 386 nm.

Hier übersteigt also der Einfluß der Konzentration der Ecken-Sauerstoffionen den der elektrischen Ladung der netzwerkbildenden Kationen. Sonst wäre eine Verschiebung der  $\lambda_0$ -Werte in der Reihenfolge:  $PbO \cdot P_2O_5 \rightarrow PbO \cdot SiO_2 \rightarrow PbO \cdot B_2O_3$  zu beobachten gewesen.

Durch diese Gedanken von VERWEY kann auch die Abnahme der UV-Durchlässigkeit im Bereich der Glasbildung im System  $P_2O_5$ - $H_2O$  mit wachsendem  $H_2O$ -Gehalt, soweit es bisher untersucht ist, erklärt werden. HUHTI und GARTAGANIS [11] haben durch papierchromatografische Untersuchungen den Feinbau dieser Gläser aufgeklärt. Sie finden nach Auflösung in Wasser bei einem Glas mit 55 Mol-%  $P_2O_5$  und 45 Mol-%  $H_2O$  einen Anteil von 70% hochpolymeren Phosphatketten, dazu noch Ketten vom Pyro- bis zum Nonapolyphosphat in Mengen von jeweils 2 bis 4%. Durch den hohen Anteil des hochpolymeren Phosphats liegen also im Glas verhältnismäßig viele Brückensauerstoffionen vor. Ent-

sprechend wird bei dieser Zusammensetzung eine relativ hohe Lichtdurchlässigkeit im UV gefunden ( $\lambda_0 = 245$  nm, Bild 2a). Mit Abnahme des  $P_2O_5$ -Gehaltes stellen HUHTI und GARTAGANIS einen Abbau der Ketten fest; durch hinzukommendes  $H_2O$  wird also die Konzentration der Eckensauerstoffionen auf Kosten der Brückensauerstoffionen vergrößert. Daher verschiebt sich der  $\lambda_0$ -Wert der Absorptionskanten mit steigender  $H_2O$ -Konzentration nach längeren Wellen (Bild 2a).

Bei Überschreitung der  $H_2O$ -Konzentration von 66,7 Mol-% entsprechend der Zusammensetzung  $H_4P_2O_7$  (Pyrophosphorsäure) bricht die Glasstruktur zusammen, man erhält nur noch zähviskose Flüssigkeiten und schließlich normale dünnflüssige wäßrige Lösungen von  $H_3PO_4$ . Wie andere wäßrige Ionenlösungen nicht zu hoher Konzentration haben auch diese  $P_2O_5$ -armen Phosphorsäurelösungen eine hohe Lichtdurchlässigkeit im Ultraviolett. Der  $\lambda_0$ -Wert der Absorptionskante verschiebt sich entsprechend beim Übergang von  $H_4P_2O_7$ -Glas zu zähflüssigem  $H_3PO_4$  nahezu sprunghaft zu kürzeren Wellenlängen, wie sie auch bei anderen Elektrolytlösungen beobachtet werden.

Die Überlegungen von VERWEY und STEVELS können jedoch eine Zunahme der UV-Durchlässigkeit mit wachsender Metalloxidkonzentration, wie sie neuerdings bei einer großen Zahl von binären Phosphatglassystemen in bestimmten Konzentrationsbereichen beobachtet wurde, nicht erklären. Wenn man zu einem  $P_2O_5$ -Netzwerk oder zu Phosphatketten oder Ringen Metalloxid zugibt, werden immer in äquivalenter Zahl P-O-P-Brücken aufgerissen, die Zahl der Brückensauerstoffionen nimmt ständig ab, der  $\lambda_0$ -Wert der Absorptionskante müßte sich gleichförmig nach längeren Wellen verschieben. In Ergänzung zu den Gedanken von VERWEY und STEVELS nahmen daher KORDES und WÖRSTER an [3], daß neben dem elektronenlockernden Einfluß, den die eingebauten Kationen (Netzwerk-wandler) beim Aufbrechen von Sauerstoffbrücken ausüben, auch irgendein elektronenverfestigender Einfluß auftritt. Bei einer bestimmten Metalloxidkonzentration, die von der Art der Netzwerkbildner und Netzwerk-wandler abhängt, kann eventuell der elektronenlockernde Einfluß durch einen elektronenverfestigenden Einfluß überkompensiert werden. Dann muß sich der  $\lambda_0$ -Wert mit steigender Konzentration des Metalloxids in bestimmten Konzentrationsbereichen nicht nach längeren, sondern nach kürzeren Wellenlängen verschieben. Dies wird, wie hier im experimentellen Teil

gezeigt wurde, bei zahlreichen binären Phosphat-systemen beobachtet.

Die Stärke des elektronenverfestigenden Einflusses hängt offenbar von der Stellung des eingebauten Kations im periodischen System ab. Bei den schweren, bzw. großen Ionen wie  $Cs^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^+$  und  $Hg^{2+}$  ist diese elektronenverfestigende Wirkung offensichtlich zu klein. Es tritt hier in keinem Falle mit steigender Konzentration des basischen Oxids eine Verschiebung des  $\lambda_0$ -Wertes nach kürzeren Wellen auf.

Auch innerhalb einer Gruppe des periodischen Systems tritt der Einfluß der Größe des eingebauten Kations (Netzwerk-wandler) deutlich zu Tage, wie am Beispiel der Alkaliphosphatgläser gezeigt werden konnte (Bild 2a). Bei den Lithiumphosphatgläsern ist das Minimum in der  $\lambda_0$ -Kurve besonders breit. Das Minimum wird in der Reihenfolge Li-Na-K-Rb immer schmaler, um bei den Cäsiumphosphatgläsern schließlich ganz zu verschwinden.

Ein analoges Bild ergibt sich in der Reihe  $Mg^{2+}$  bis  $Ba^{2+}$  (Bild 2b). Offenbar nimmt die elektronenverfestigende Wirkung mit steigender Polarisierbarkeit der edelgasähnlichen Kationen des basischen Oxids ab.

Das Auftreten von zwei Minima in den  $\lambda_0$ -Kurven der Zink- und Cadmiumphosphatgläser (Bild 2c) bedeutet offensichtlich, daß die elektronenlockernde von der elektronenverfestigenden Wirkung in zwei verschiedenen Konzentrationsbereichen überkompensiert wird. Offenbar wirken sich hier die besonders starken Polarisations-eigenschaften der nichtedelgasähnlichen Zink- und Cadmiumionen aus.

Wie anfangs erwähnt wurde, ist die Zuordnung von Elektronenanregungen zu bestimmten Absorptions-banden im Ultraviolett außerordentlich schwierig und bisher nur bei wenigen Verbindungen gelungen. Bei Gläsern ist eine solche quantitative Deutung der Lage der Absorptionskante offenbar noch nicht möglich. Der vorliegende qualitative Deutungsversuch über den Verlauf der  $\lambda_0$ -Werte der Absorptionskanten bei binären Phosphatgläsern, die sich weitgehend an frühere Überlegungen [3] anschließt, kann deshalb vorläufig noch nicht durch quantitative Betrachtungen untermauert werden.

Die Autoren danken der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

#### 4. Literatur

- [1] HOOD, H. P.: A new ultra-violet transmitting glass. *Glass Ind.* **7** (1926) S. 287–288. [Ref. *Glastechn. Ber.* **5** (1927/28) S. 75.]
- [2] KORDES, E., VOGEL, W. und FETEROWSKY, R.: Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Eigenschaften und den Feinbau von Phosphatgläsern. *Z. Elektrochem.* **57** (1953) 282–289. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 470.]
- [3] KORDES, E. und WÖRSTER, E.: Einfluß der Zusammensetzung und des Feinbaus auf die Ultraviolett-Durchlässigkeit binärer Borat- und Phosphatgläser. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 267.
- [4] KORDES, E.: Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. 1. Mitt. Die Molrefraktion binärer Phosphat-, Borat- und Silicatgläser. *Z. anorg. allg. Chem.* **241** (1939) S. 1–38. [Ref. *Glastechn. Ber.* **17** (1939) S. 190.]
- [5] VERWEY, E. J. W.: Elektronenleitung in nichtmetallischen Stoffen. *Philips techn. Rdsch.* **9** (1947) S. 46–54. [Ref. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 414.]
- [6] STEVELS, J. M.: Les propriétés optiques du verre en rapport avec sa structure. *Verr. et Réfract.* **2** (1948) S. 4–14. [Ref. *Glastechn. Ber.* **22** (1947/48) S. 429.]
- [7] SCHOLZE, H.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. I. Der Einfluß des im Glas gelösten Wassers auf das Ultrarot-Spektrum und die quantitative ultrarot-spektroskopische Bestimmung des Wassers in Gläsern. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 81–88.
- [8] KORDES, E.: Lichtdispersion, ultraviolette Eigenschwingung und Lichtdurchlässigkeit im Ultraviolett von oxidischen Gläsern. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 242 bis 249.
- [9] POCH, W.: Vollständige Entwässerung einer  $B_2O_3$ -schmelze und einige Eigenschaftswerte des daraus erhaltenen Glases. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 533–535.

- [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  $\varepsilon$  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  $\varepsilon = 56,0$  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:

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

den dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{\nu}$  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

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

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  $\varepsilon_{\text{prakt}} = 41$  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-