

Zum strukturellen Einbau des Eisens in oxidische Gläser

Von José Maria Fernandez Navarro, Madrid, und Rolf Brückner, Berlin

(Vortrag vor dem FA I der DGG am 22. März 1973 in Frankfurt (Main))

(Mitteilung aus dem Instituto de Ceramica y Vidrio, Madrid, dem Institut für Silicatforschung der Fraunhofer-Gesellschaft, Würzburg, und dem Institut für Nichtmetallische Werkstoffe — Anorganische Werkstoffe — der TU Berlin)

(Eingegangen am 25. August 1975)

Eisenoxidhaltige Alkalisilicat-, Alkaliborat- und Alkali-phosphatgläser mit konstantem Verhältnis an Netzwerk-wandlern zu Netzbildnern (1:3) wurden reduzierend und oxidierend erschmolzen, der Gehalt an Fe^{2+} und Fe^{3+} analysiert und magnetische Suszeptibilitäts- sowie spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen läßt folgende Schlüsse zu: Fe^{2+} wird in geringem Umfang in den Silicatgläsern in Viererkoordination (Tetraeder-Symmetrie), überwiegend in Sechserkoordination (Oktaeder-Symmetrie), eingebaut. In den Borat- und Phosphatgläsern findet der Einbau von Fe^{2+} ausschließlich in Sechserkoordination statt. Der Einbau von Fe^{3+} ist in den Boratgläsern begrenzt; es erfolgt eine teilweise Ausscheidung von Fe_2O_3 bei höheren Konzentrationen. Die spektroskopischen Messungen lassen Folgerungen zu, die die

vorangehenden Aussagen bestätigen und zusätzlich folgende Deutung über den Einbau von Eisenionen gestatten: Fe^{3+} wird in Silicatgläsern der hier gewählten Zusammensetzungen in Viererkoordination eingebaut. Der Anteil an freien OH-Gruppen nimmt relativ zu den gebundenen OH-Gruppen mit steigendem $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis in analoger Weise zu wie mit steigendem $\text{Al}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ -Verhältnis. Beides läßt auf eine vorwiegend netzwerkbildende Funktion des Fe^{3+} in Silicatgläsern schließen. In den Borat- und Phosphatgläsern erfolgt der Einbau des Fe^{3+} in Sechserkoordination (oktaedrische Symmetrie). Aus den optischen Spektren ist eine charakteristische Beeinflussung des Ligandenfeldes um die in den Silicatgläsern oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} -Ionen zu erkennen: Die Ligandenfeldstärke nimmt in den Fe^{2+}O_6 -Gruppierungen mit steigender Alkalität ($\text{Li} \rightarrow \text{K}$) ab.

On the structural incorporation of iron in oxide glasses

Alkali silicate, borate and phosphate glasses containing iron oxide with a constant (1:3) ratio of network modifiers to network formers were melted in oxidizing and reducing conditions. Fe^{2+} and Fe^{3+} were determined chemically and spectroscopic as well as magnetic susceptibility measurements also made. Evaluation of the susceptibility data led to the following conclusions: Fe^{2+} can exist, in silicate glasses, to a small extent in four coordination (tetrahedral symmetry) but then goes into six coordination (octahedral symmetry). In borate and phosphate glasses Fe^{2+} occurs only in six coordination. Fe^{3+} can be incorporated into borate glasses to only a limited extent and, at high concentrations, there is a

partial separation out of Fe_2O_3 . The spectroscopic data confirm these conclusions but also lead to some additional results: In silicate glasses of the compositions used here Fe^{3+} is four coordinated. The proportion of free OH groups increases relative to the bonded OH groups as $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio increases, just as it does with increasing $\text{Al}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ ratio. These both lead to the conclusion that Fe^{3+} acts as a network former in silicate glasses. In borates and phosphates Fe^{3+} is six coordinated (octahedral symmetry). A characteristic effect of the ligand field on Fe^{2+} can be seen from the optical spectra; the ligand field strength in the Fe^{2+}O_6 group decreases with increasing alkalinity ($\text{Li} \rightarrow \text{K}$).

Contribution à l'incorporation du fer dans la structure des verres d'oxydes

Des verres de silicates alcalins, de borates alcalins et de phosphates alcalins contenant de l'oxyde de fer et dont la proportion de modificateurs de réseau par rapport aux formateurs de réseau est constante (1:3) sont fondus en atmosphère réductrice et oxydante, leur teneur en Fe^{2+} et Fe^{3+} est analysée et l'on procède à des examens par susceptibilité magnétique et spectroscopie. L'exploitation des mesures de susceptibilité permet de tirer les conclusions suivantes: l'incorporation du Fe^{2+} dans les verres de silicates s'effectue pour une faible part sous forme tétracoordonnée (symétrie tétraédrique), pour une part prédominante en coordination 6 (symétrie octaédrique). Dans les verres de borates et de phosphates, l'incorporation du Fe^{2+} s'effectue exclusivement en coordination 6. L'incorporation de Fe^{3+} est limitée dans les verres de borates: pour des concentrations plus élevées, il se produit une séparation partielle du Fe_2O_3 . Les mesures spectroscopiques permettent de tirer des conclusions qui

confirment les indications antérieures et qui autorisent en outre à expliquer l'incorporation des ions fer par le fait que Fe^{3+} est incorporé en coordination 4 dans les verres silicatés des compositions sélectionnées ici. La proportion de groupes OH libres par rapport aux groupes OH liés augmente d'une manière analogue lorsque les rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Al}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ augmentent. Ces deux phénomènes permettent de conclure à la prédominance d'une fonction formatrice de réseau du Fe^{3+} dans les verres de silicates. Dans les verres de borates et de phosphates, l'incorporation du Fe^{3+} s'effectue en coordination 6 (symétrie octaédrique). Les spectres optiques mettent en évidence une influence caractéristique du champ de ligands autour des ions Fe^{2+} présents en coordination octaédrique dans les verres de silicates. La force du champ de ligands dans les groupements Fe^{2+}O_6 décroît lorsque l'alcalinité augmente ($\text{Li} \rightarrow \text{K}$).

1. Einleitung und Problematik

Von allen Farbionen der Gläser finden die des Eisens aus verschiedenen Gründen immer wieder Beachtung, weshalb gerade diesen Ionen viele Arbeiten gewidmet worden sind. Meist treten Eisenionen als Verunreinigungen der Rohstoffe auf und verleihen dem zu erschmelzenden Glas eine teils gewünschte, aber auch oft eine unerwünschte Färbung, die durch Anwendung verschiedener Entfärbungsprozesse wenigstens teilweise rückgängig gemacht werden kann. Dies ist für die

industrielle Erschmelzung der Massengläser von großer Bedeutung; bei optischen Gläsern sind eisenhaltige Verunreinigungen von vornherein zu vermeiden. Wird dagegen Eisenoxid als Farbstoffmittel dem Gemenge zugesetzt, so nutzt man bewußt die im langwelligen UV- und kurzwelligen IR-Bereich stark absorbierende Wirkung aus, die vom Gleichgewicht zwischen Ferro- und Ferri-Ionen abhängt und für spezielle strahlenabsorbierende Farbgläser eine Rolle spielt.

Sowohl für praktische Belange als auch für Struktur-

probleme ist die Frage wichtig, in welcher Form die Eisenionen in die Glasstruktur eingebaut werden und welcher Mechanismus die Färbung bestimmt. Die Färbung eines eisenhaltigen Glases hängt nicht nur von der Konzentration und vom Gleichgewicht der Oxidation-Reduktion, sondern auch zum Teil von der Koordination des Eisens ab. Das Gleichgewicht Fe^{2+}/Fe^{3+} und die Koordination der zwei- und dreiwertigen Eisenionen sind ihrerseits von der Zusammensetzung des Glases sowie von der Atmosphäre, in der die Erschmelzung stattfand, abhängig. Nur unter extremen Bedingungen wird es möglich sein, Glas zu erhalten, das Eisen in einer einzigen Oxidationsstufe enthält; gewöhnlich liegen Ferro- und Ferri-Ionen gleichzeitig vor.

Die Ansichten und strukturellen Rückschlüsse verschiedener Verfasser über die Rolle, die die Eisenionen in der Glasstruktur spielen, stehen oft im krassen Widerspruch. Bamford und Hudson [1] haben in schematischer Form eine Übersicht über diese widersprüchlichen Gesichtspunkte zusammengestellt. Zusätzlich zu dieser Übersicht sei hier auf folgendes hingewiesen. Andresen-Kraft [2] ist vielleicht die erste gewesen, die eine systematische Untersuchung über den Einbau von Eisenoxid in Natriumsilicatgläsern durchgeführt hat. Auf Grund ihrer Ergebnisse über spektrofotometrische und magnetische Suszeptibilitätsmessungen kam sie zu dem Schluß, daß das Eisen in silicatischer Form im Glas vorliegt, wenn der Alkalioxidgehalt gering ist, daß es dagegen bei Erhöhung des Alkaligehaltes zur Bildung von Alkaliferriten kommt, die eine Intensivierung der Farbe durch Absorption im blauen Bereich hervorrufen.

Weyl [3] nimmt an, daß das Eisen in Abhängigkeit vom Reduktions- bzw. Oxidationszustand auf folgende Arten ins Netzwerk eingebaut werden kann:

$Fe^{2+}O_6$ (farblos), $Fe^{3+}O_6$ (farblos oder blaß rosa),
 $Fe^{3+}-O-Fe^{2+}$ (blau), $Fe^{3+}O_4$ (braun).

Hierbei soll die blaue Farbe nur durch die Gegenwart von chromophoren Gruppen $Fe^{3+}-O-Fe^{2+}$ zustande kommen, wobei das Fe^{3+} in 4er- und das Fe^{2+} in 6er-Koordination vorliegt.

Cole [4] nimmt auf Grund magnetischer Suszeptibilitätsmessungen an, daß Fe^{2+} als $Fe^{2+}O_4$ oder als Fe^{2+} -„Ion“ und Fe^{3+} als $Fe^{3+}O_4$ eingebaut wird. Die Messungen von Cole fanden ihre Fortsetzung durch Untersuchungen von Moore u. a. [5 und 6] mit zusätzlich spektroskopischen Methoden, nach denen das Eisen im Glas in vier verschiedenen Zuständen auftreten kann:

- a) in Form von Fe^{2+} -Ionen, die eine blaue Farbe verursachen;
- b) im Ferri-Zustand, wobei es eine kolloidale Dispersion von Fe_2O_3 bildet, die für die gelbe oder Bernsteinfarbe verantwortlich ist;
- c) als kolloidales Ferro-Ferri-Oxid (Fe_3O_4) mit neutraler oder grauer Farbe und
- d) als Fe^{3+} -Ion, das mit Sauerstoffatomen koordiniert ist, die zu den anliegenden SiO_4 -Tetraedern gehören.

Zu ähnlichen Schlußfolgerungen gelangt Abou-El-Azm [7] und vermutet außerdem noch eine fünfte Art des Eiseneinbaues in Gläsern, und zwar in Form von Alkaliferrat bei hohen Alkaligehalten, das eine Absorptionsbande bei 0,48 bis 0,52 μm verursacht. Größere Mengen an Fe_2O_3 ergeben Fe_3O_4 mit ferromagnetischen

Eigenschaften, die stark von der thermischen Vorbehandlung und vom Verhältnis Netzwerk wandler zu Netzwerk bildner abhängen. In Borat- und Phosphatgläsern sollen die Fe^{3+} -Ionen in Dreierkoordination mit den Sauerstoffatomen vorliegen und im Fall der Phosphatgläser die rosa Farbe verursachen.

DeJong [8] kommt zu dem Schluß, daß sich sowohl das Fe^{3+} als auch das Fe^{2+} wie ein Netzwerk bildner verhält, also in Viererkoordination vorliegen soll. Bishay [9] findet in Alkali-Calciumsilicatgläsern eine Zunahme des Ferri-Gehaltes gegenüber dem Ferro-Gehalt mit steigender Alkalität. Auch das graufärbende Eisen in Form von $Fe^{2+}O_4$ -Gruppen soll mit Zunahme des Alkaligehaltes und der Alkalität der Kationen ansteigen. Jedoch soll ein Teil der Fe^{2+} -Ionen auch als Netzwerk wandler mit der Koordination $Fe^{2+}O_6$ in das Netzwerk eingebaut werden können. In einer weiteren Arbeit kommen Bishay und Makar [10] an Calciumphosphatgläsern zu dem Ergebnis, daß die Eisenionen beider Oxidationsstufen sowohl in tetraedrischer als auch in oktaedrischer Koordination auftreten können. Ihre Messungen beziehen sich hierbei auf spektroskopische und Elektronenspinresonanzuntersuchungen.

Aus spektroskopischen und Suszeptibilitätsmessungen von Bamford [11] folgt, daß das Eisen in Silicatgläsern in Form von $Fe^{2+}O_6$ und als $Fe^{3+}O_6$ -Gruppen in die Glasstruktur eingebaut wird. Mit zunehmender Alkalität steigt hierbei der Fe^{3+} -Anteil an. In Boratgläsern findet sich stets ein Anteil an Fe_2O_3 , der kolloidal gelöst ist. Unter reduzierenden Bedingungen vermindert sich der Fe_2O_3 -Gehalt um die Hälfte des Betrages, der bei oxidierenden Bedingungen vorhanden ist. Außerdem schließt Bamford, daß unter reduzierenden Bedingungen in Boratgläsern beide Wertigkeitsstufen des Eisens sowohl in Vierer- als auch in Sechserkoordination auftreten können. In Phosphatgläsern wird eine Verschiebung der Absorptionsbanden bei 0,415; 0,505 und 0,710 μm beobachtet, was er mit einer Schwächung des Ligandenfeldes deutet.

Aus Mößbauer-Effekt-Messungen folgern sowohl Kurkjian und Sigety [12] als auch Frischat und Tomandl [13], daß Fe^{3+} in Silicatgläsern im allgemeinen als $Fe^{3+}O_4$ und in Phosphatgläsern stets als $Fe^{3+}O_6$ eingebaut wird. Erst wenn das Verhältnis $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Na^{+} + 1/2 Ca^{2+})$ den Wert 0,5 überschreitet, liegt Fe^{3+} überwiegend als $Fe^{3+}O_6$ in Silicatgläsern vor [13].

Aus diesem noch relativ kurzen Literaturüberblick, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann, ist die Widersprüchlichkeit der Schlußfolgerungen über den Einbau des Eisens in den Gläsern zu erkennen. Nur in seltenen Fällen beruht dies auf verschiedenen Zusammensetzungen der untersuchten Gläser. Die Hauptursache der Widersprüche liegt dagegen darin, daß in den wenigsten Fällen [1, 12 und 13] der Gehalt an Fe^{2+} und Fe^{3+} getrennt bekannt war. Die Kenntnis dieser Gehalte oder zumindest das Verhältnis von Fe^{2+}/Fe^{3+} ist aber für die Deutung der Ergebnisse von ausschlaggebender Bedeutung.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen soll sein, die aufgezeigten Widersprüche nach Möglichkeit zu klären, wobei spektroskopische und magnetische Suszeptibilitätsmessungen und die chemische Bestimmung des Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Gehaltes Anwendung finden sollen.

2. Untersuchte Gläser

Die Untersuchungen wurden an drei Typen einfacher Silicat-, Borat- und Phosphatgläser durchgeführt, bei denen das Mol-Verhältnis Netzwerkbildner/Netzwerk wandler konstant gleich 3 gehalten wurde: $3 \text{ SiO}_2\text{R}_2\text{O}$, $3 \text{ B}_2\text{O}_3\text{R}_2\text{O}$ und $3 \text{ P}_2\text{O}_5\text{R}_2\text{O}$, wobei $\text{R}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O}$, LiKO und K_2O bedeutet. Jede dieser Zusammensetzungen wurde einmal ohne Fe_2O_3 und in zwei weiteren Reihen mit etwa 0,4 und 4,0 Gew.-% Fe_2O_3 -Zusatz erschmolzen. Beide Glasreihen der eisenoxidhaltigen Zusammensetzungen wurden unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen hergestellt, um das Gleichgewicht zur Ferri- bzw. Ferro-Seite zu verschieben. Im ersten Fall wurden die Gläser in einem elektrischen Ofen und im zweiten Fall (mit Ausnahme der Phosphatgläser) in einem Gasofen mit reduzierender Atmosphäre erschmolzen. Damit ergaben sich insgesamt $3 \cdot 3 + 3 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 2 = 45$ Gläser, zu denen einige im Elektroofen mit Kohlenstoff oder Eisenoxalat erschmolzene Gläser hinzukamen, die jedoch einen geringeren Reduktionsgrad als die im Gasofen erschmolzenen Gläser hatten. Die Schmelztemperatur betrug bei den Silicatgläsern 1400°C , bei den Borat- und Phosphatgläsern 1200 bzw. 1000°C . Für die Erschmelzung der Silicat- und Boratgläser wurden mit Ausnahme der reduzierend geschmolzenen hocheisenhaltigen (4% Fe_2O_3 -Zusatz) Gläser Platintiegel verwendet. Alle übrigen Schmelzen wurden in Tonerdetiegeln hergestellt.

Als Ausgangsstoffe wurden gewaschener Sand, vorgeschmolzenes B_2O_3 p.a. und analysenreine Reagenzien der Firma Merck verwendet: H_3PO_4 , $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$, Li_2CO_3 und K_2CO_3 .

Alle Phosphatgläser, die aus $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ erschmolzen wurden, stellten sich wegen der stark reduzierenden Wirkung des NH_3 als reduzierte Gläser heraus, obwohl sie unter oxidierenden Bedingungen im Elektroofen hergestellt wurden. Oxidierte Phosphatgläser waren nur unter Verwendung von H_3PO_4 zu erhalten.

Die Zugabe an Eisen wurde in allen Fällen in Form von Fe_2O_3 vorgenommen, mit Ausnahme der reduzierten Phosphatgläser, für die Eisenoxalat verwendet wurde¹⁾.

Bei allen Gläsern wurde durch chemische Analyse der Gesamtgehalt an Eisen mit Orthophenanthrolin und der Anteil an Fe^{2+} durch Titration mit Kaliumpermanganat nach raschem Aufschluß (1 min) unter Luftabschluß und Maskierung der überschüssigen HF und H_2SO_4 mit B_2O_3 bestimmt.

Um den vom Schmelztiegel herrührenden Gehalt der Phosphatgläser an Al_2O_3 zu überprüfen, wurden einige Proben analysiert. Die gefundenen niedrigen Werte (0,5 bis 0,7 Gew.-%) erlauben es, den Einfluß dieser Verunreinigungen bei den magnetischen und optischen Bestimmungen unberücksichtigt zu lassen. Bezüglich der korrekten Bestimmung des Fe^{2+} -Gehaltes in den Phosphatgläsern wurde auf einen möglichen Anteil an Phosphid geprüft. Der Befund ergab kein störendes Phosphid.

¹⁾ Graphitzusatz als Reduktionsmittel erwies sich bei den Phosphatgläsern als Fehlschlag, da der Graphit in dispergierter Form (auch im Elektroofen) erhalten blieb, ohne sich zu zersetzen.

Aus Gründen, die in Abschnitt 5. erläutert werden, wurde in Ergänzung zu den vorangegangenen Gläsern eine Reihe von Natriumsilicatgläsern erschmolzen.

3. Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

3.1. Theoretische Voraussetzungen

Der magnetische Charakter einer Substanz wird ausschließlich durch die elektronische Struktur der sie aufbauenden Elemente bestimmt und hängt einerseits von der Bewegung ab, die die Elektronen auf ihren Bahnen um den Kern beschreiben, andererseits von der Eigendrehung oder dem „Spin“ der genannten Elektronen. Das gesamte magnetische Moment eines Elektrons ergibt sich somit aus der Superposition seines magnetischen Bahnmoments und seines magnetischen Spinnoments. Das Bahnmoment μ_l hängt von der Form der Bahn und der Umlauffrequenz ab und ist senkrecht zur Ebene dieser Bahn gerichtet. Daher ist es von der magnetischen Quantenzahl $m_l = \sqrt{l(l+1)}$ neben dem elementaren magnetischen Moment, dem Bohrmagneton β , abhängig:

$$\mu_l = \beta \sqrt{l(l+1)},$$

wobei l die azimutale oder Nebenquantenzahl bzw. Bahndrehimpulsquantenzahl des Elektrons bedeutet mit den Werten 1; 2; 3 usw. Das Bohrmagneton (B.M.) hat die Werte $\beta = \frac{he}{4\pi mc} = 9,273 \cdot 10^{-21}$ (in erg/Gauß) bzw. $\beta = \frac{eh}{4\pi m} = 9,273 \cdot 10^{-24}$ (in Am^2) oder (in JT^{-1}), worin h die Plancksche Konstante, e die Elementarladung, m die Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Der Beitrag des Spinnoments zum gesamten magnetischen Moment des Elektrons ist durch die Spinquantenzahl $s = \pm 1/2$ gegeben:

$$\mu_s = 2 \beta \sqrt{s(s+1)} = 2 \sqrt{s(s+1)} \text{ B.M.}$$

Befinden sich auf der gleichen Bahn zwei Elektronen, werden ihre Spins entgegengesetzt gerichtet sein, wobei sich ihre Spinnomente gegenseitig ausgleichen, d. h. das Spinnmoment ist nur in solchen Elementen wirksam, die Bahnen mit nicht paarweise angeordneten Elektronen besitzen.

Im allgemeinen ist das gesamte magnetische Moment eines Atoms oder eines Ions durch die Vektorsumme der magnetischen Bahn- und Spinnomente aller Elektronen gegeben, die zu einem Atom gehören; d. h. das magnetische Moment wird von der Orientierung der Bahnmomente und von der Anzahl der ungepaarten Elektronen abhängen. Für den Fall sehr starker Spin-Bahn-Kopplung, d. h. wenn die Multiplettaufspaltung des Grundterms groß gegen die thermische Energie ($\lambda \gg kT$) ist, gilt:

$$\mu_j = g \sqrt{J(J+1)} \text{ B.M.},$$

wobei g der gyromagnetische Faktor von Landé ist:

$g = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1)$ und J die Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls, also die Vektorsumme von L und S , bedeutet.

Für den Fall geringer Spin-Bahn-Kopplung gilt für das magnetische Moment:

$$\mu = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \text{ B.M.}$$

Wenn die Bahnmomente nicht wirksam sind, weil sie bei

Fe (Z=26)

	K	L	M	N
<i>Fe</i> ⁰	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ⁶ ↑↓ ↑↑ ↑↑ ↑↑	4s ² ↑↓
<i>Fe</i> ²⁺	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ⁶ ↑↓ ↑↑ ↑↑ ↑↑	□
<i>Fe</i> ³⁺	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ⁵ ↑↑ ↑↑ ↑↑ ↑↑	□

Bild 1. Elektronenkonfigurationen des Eisens.

Anlegen eines äußeren Magnetfeldes nicht die Orientierungsfreiheit innerhalb der Elektronenkonfiguration besitzen (quenching of orbital momentum), so werden fast ausschließlich die Spinmomente allein zum magnetischen Moment beitragen. In diesem Fall kann $L=0$ angenommen werden:

$$\mu_s = \sqrt{4 S (S + 1)} \text{ B.M.} = \sqrt{2 n_s (2 n_s + 2)} \text{ B.M.} = \sqrt{n (n + 2)} \text{ B.M.,}$$

wenn das gesamte Spinmoment S gleich der Gesamtzahl n der ungepaarten Elektronen ist: $S = n_s$, wobei $s = \pm 1/2$ die Spinquantenzahl darstellt. Dies ist der Grund dafür, weshalb die Atome und Ionen mit nicht paarweise angeordneten Elektronen einen besonders ausgeprägten Paramagnetismus aufweisen.

Die für die vorliegende Arbeit interessierenden Ferro- und Ferri-Elektronen zeigen den in Bild 1 dargestellten elektronischen Aufbau. Die s- und p-Niveaus der K-, L- und M-Schalen sind vollständig. Im elementaren Eisen ist auch das 4s-Niveau vollständig. Die beiden Elektronen geben diesem Element seinen zweiwertigen Charakter in den Ferro-Verbindungen. Ähnlich wie in den meisten Übergangsmetallen ist das 3d-Niveau nicht vollständig, da es nur sechs der möglichen zehn Elektronen enthält. Diese sechs Elektronen verteilen sich auf fünf Bahnen, wobei eine davon vollständig wird und die anderen vier mit nur je einem Elektron ohne paarweise Anordnung verbleiben. Dies ist der Zustand des Ferro-Ions. Das Spinmoment der vier nicht paarweise angeordneten Elektronen hat einen theoretischen Wert von $\mu_s = \sqrt{4 (4 + 2)} \text{ B.M.} = \sqrt{24} \text{ B.M.} = 4,9 \text{ B.M.}$ Dieser Wert liegt etwas unter dem von Selwood [14] auf experimentellem Wege gefundenen Wert (5,0 bis 5,5 B.M.).

Das Ferri-Ion, dessen Dreiwertigkeit mit dem Übergang eines Elektrons des Unterniveaus 3d⁶ zu einem Liganden hin erklärt werden kann, zeigt fünf nicht paarweise angeordnete Elektronen dieses Niveaus, die folgenden theoretischen Wert des Spinmoments haben:

$$\mu_s = \sqrt{5 (5 + 2)} \text{ B.M.} = \sqrt{35} \text{ B.M.} = 5,91 \text{ B.M.}$$

in Übereinstimmung mit den ebenfalls von Selwood [14] gefundenen Werten (5,2 bis 6,0 B.M.).

Experimentell kann das effektive magnetische Moment in Abhängigkeit von der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi_M = \chi \cdot M$ aus der Gleichung von Langevin bestimmt werden:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\chi_M \cdot 3 k T / N \beta^2} = 2,84 \sqrt{\chi_M T} \text{ B.M.,}$$

worin k die Boltzmann-Konstante, N die Avogadrosche

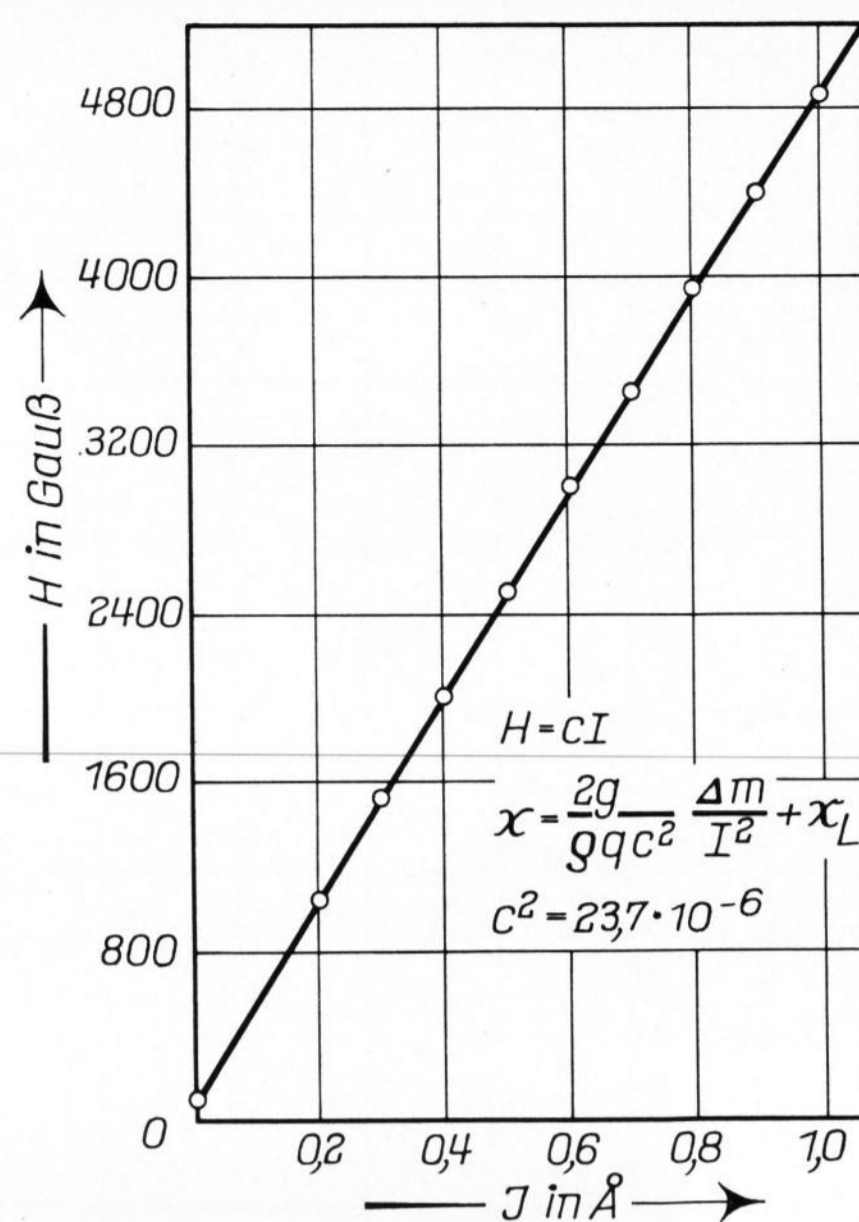


Bild 2. Magnetische Feldstärke als Funktion des Stromes zur Bestimmung der Gerätekonstante c .

Zahl, $\beta = \text{B.M.}$ das Bohrsche Magneton und T die absolute Temperatur bedeuten. Die experimentell bestimmten Werte liegen etwas höher als die aus den magnetischen Spinmomenten theoretisch berechneten, da der Beitrag des Bahnmomentes nicht vollkommen außer acht gelassen werden kann.

3.2. Meßmethode

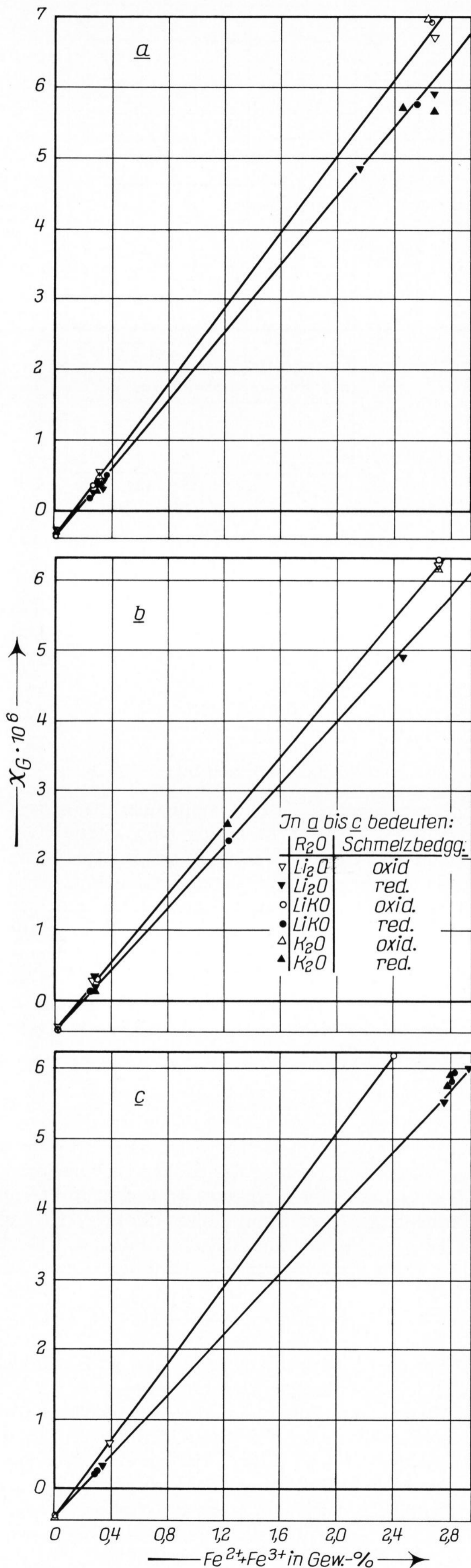
Die experimentelle Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte nach der Gouy-Methode. Sie beruht auf dem Gewichtsverlust (Diamagnetismus) bzw. auf der Gewichtszunahme (Paramagnetismus), die eine Substanz in einem Magnetfeld erfährt. Die Größe dieser Kraft ist proportional der magnetischen Suszeptibilität κ_m der Substanz, vermindert um den Wert der Suszeptibilität κ_0 des umgebenden Mediums, gewöhnlich Luft, und proportional dem Querschnitt q der Probe senkrecht zur Richtung der Kraft und dem Quadrat der magnetischen Feldstärke H :

$$F = \frac{1}{2} (\kappa_m - \kappa_0) q (H - H_0)^2,$$

wobei $H - H_0$ der Unterschied der magnetischen Feldstärke zwischen den Enden der Proben ist. Die Kraft F wurde mit einer Halbmikrowaage gemessen. Auf Grund der Probenlänge (etwa 8 cm) konnte das Feld H_0 an der einen Seite der Probe vernachlässigt werden, so daß sich mit $H = ci$ die folgende Beziehung ergibt:

$$F = \Delta m \cdot g = \frac{1}{2} (\kappa_m - \kappa_0) q c^2 i^2.$$

Die Proportionalitätskonstante c hängt von den Charakteristika des angewandten Elektromagneten ab, wie z. B. vom Abstand der Polschuhe, von der Geometrie der Pole, der Verteilung der Kraftlinien, den Wicklungen des Elektromagneten usw. Bild 2 gibt den Zusammenhang zwischen der Feldstärke H und der Stromstärke i wieder. Hieraus und aus der Kalibrierung des Systems mit Hilfe von Wasser, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol ergab sich für die Konstante c^2 der Wert $23,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$, so



daß folgende Beziehung für die experimentelle Durchführung der Messungen verwendet wurde:

$$\kappa_m = \frac{2 \text{ g} \cdot 10^6}{23,7 \cdot q} \frac{\Delta m}{i^2} + 0,031 \cdot 10^{-6},$$

in der der rechte Term auf der rechten Seite den Suszeptibilitätswert von Luft, Δm die Gewichtsänderung in Gramm und g die Erdbeschleunigung bedeuten. Die spezifische magnetische Suszeptibilität ergibt sich durch Division des Wertes κ_m durch die Dichte: $\chi = \kappa_m / \rho$.

3.3. Ergebnisse und Diskussion der magnetischen Messungen

Die Bestimmung der Gewichtsänderung Δm im Magnetfeld wurde mehrfach für neun verschiedene Werte des Stromes i zwischen 0,2 und 1 A ausgeführt. In allen Fällen wurden für Δm in Abhängigkeit von i^2 Geraden erhalten, die durch den Nullpunkt verliefen. Diese Linearität zeigt, daß die magnetische Suszeptibilität aller Gläser unabhängig von der Stärke des Magnetfeldes konstant bleibt und daß somit bei keinem Glas ein ferromagnetisches Verhalten vorliegt. Während die eisenhaltigen Gläser paramagnetisch sind, verhalten sich alle eisenfreien Ausgangsgläser diamagnetisch.

Bei allen drei Glasreihen scheint die magnetische Suszeptibilität linear vom Eisengehalt abzuhängen (Bilder 3a bis c). Innerhalb jeder Reihe liegen die Werte der unter oxidierenden Bedingungen erschmolzenen Gläser auf einer stärker geneigten Geraden als die Werte der unter reduzierenden Bedingungen erschmolzenen Gläser. Dieses Verhalten ist verständlich, da im ersten Fall der Gehalt an Ferri-Ionen höher ist und diese in größerem Maße als die Ferro-Ionen zum Wert der magnetischen Suszeptibilität beitragen (siehe Abschnitt 3.1.).

Auf Grund des geringen Gehaltes kann der diamagnetische Einfluß des in das Glas eingebauten „Wassers“ (Hydroxylgruppen) vernachlässigt werden. Er fällt in den Fehlerbereich der Bestimmungsmethode. Die beiden Alkaliionen Lithium und Kalium bzw. ihre äquimolare Mischung scheinen auf die Suszeptibilität keinen besonders unterschiedlichen Einfluß auszuüben. Auf jeden Fall bleibt dieser Einfluß bei weitem hinter dem Einfluß der oxidierenden und reduzierenden Bedingungen zurück. Die geringe Wirkung der Alkaliionen geht auch daraus hervor, daß die Suszeptibilitätsunterschiede der drei eisenfreien Ausgangsgläser in den Bereich des experimentellen Fehlers fallen.

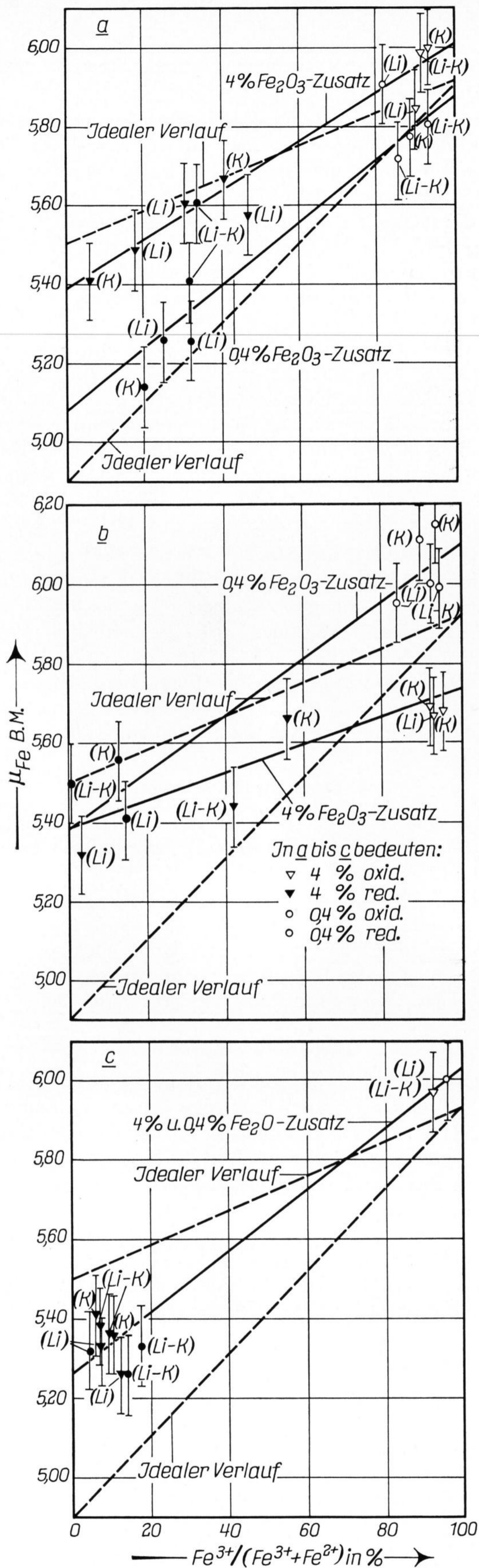
Um zu detaillierteren Aussagen zu gelangen, wurde die spezifische magnetische Suszeptibilität pro Eisenatom (χ_{Fe}) aus der spezifischen Suszeptibilität der entsprechenden Gläser (χ_G) und aus der des eisenfreien Ausgangsglases (χ_0) nach folgender Beziehung berechnet:

$$\chi_{\text{Fe}} = \frac{100}{[\text{Fe}]} \left[\chi_G - \chi_0 \left(1 - \frac{[\text{Fe}]}{100} \right) \right],$$

wobei $[\text{Fe}]$ Gew.-% Fe bedeutet. Aus diesen Werten ergeben sich die entsprechenden magnetischen Momente zu:

$$\mu_{\text{Fe}} = 2,84 \sqrt{\chi_{\text{Fe}} \cdot 55,85} \cdot \text{T B.M.}$$

◀ Bilder 3a bis c. Spezifische magnetische Suszeptibilität eisenoxidhaltiger Gläser als Funktion des Gesamteisengehaltes; a) Silicatgläser, b) Boratgläser, c) Phosphatgläser.



Bilder 4a bis c. Magnetisches Moment in Bohrmagnetonen als Funktion des Verhältnisses $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$; a) Silicatgläser, b) Boratgläser, c) Phosphatgläser.

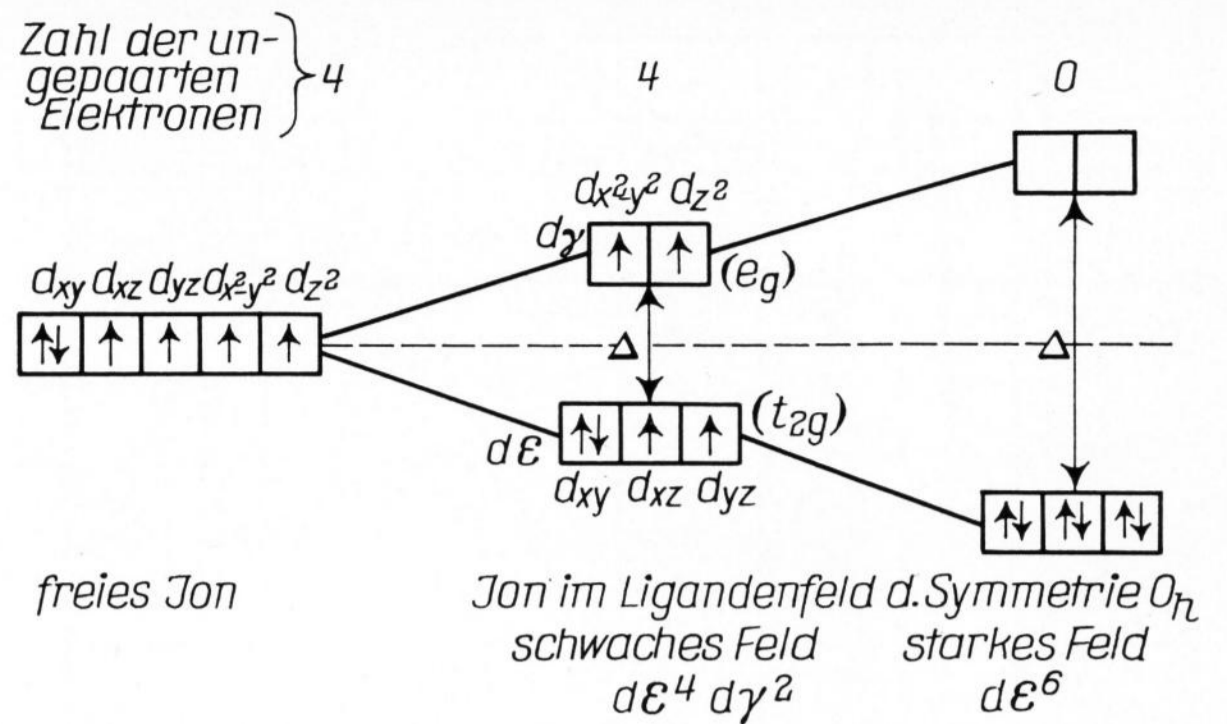


Bild 5. Aufspaltung der d-Orbitale von Fe^{2+} im schwachen und starken Ligandenfeld mit oktaedrischer Symmetrie [15].

Symmetrie	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
high spin O_h	dE^1 ${}^2T_{2g}$	dE^2 ${}^3T_{1g}$	dE^3 ${}^4A_{2g}$	$dE^3 d\gamma$ 5E_g	$dE^3 d\gamma^2$ ${}^6A_{1g}$	$dE^4 d\gamma$ ${}^5T_{2g}$	$dE^5 d\gamma^2$ ${}^4T_{1g}$	$dE^6 d\gamma^2$ ${}^3A_{2g}$	$dE^6 d\gamma^3$ 2E_g
low spin O_h				dE^4 ${}^3T_{1g}$	dE^5 ${}^2T_{2g}$	dE^6 ${}^1A_{1g}$	$dE^6 d\gamma$ 2E_g		
high spin T_d	$d\gamma^1$ 2E	$d\gamma^2$ 3A_2	$d\gamma^2 dE$ 4T_1	$d\gamma^2 dE^2$ 5T_2	$d\gamma^2 dE^3$ 6A_1	$d\gamma^3 dE^3$ 5E	$d\gamma^4 dE^3$ 4A_2	$d\gamma^4 dE^4$ 3T_1	$d\gamma^4 dE^5$ 2T_2
low spin T_d			$d\gamma^3$ 2E	$d\gamma^4$ 1A_1	$d\gamma^4 dE$ 2T_2	$d\gamma^4 dE^2$ 3T_1			

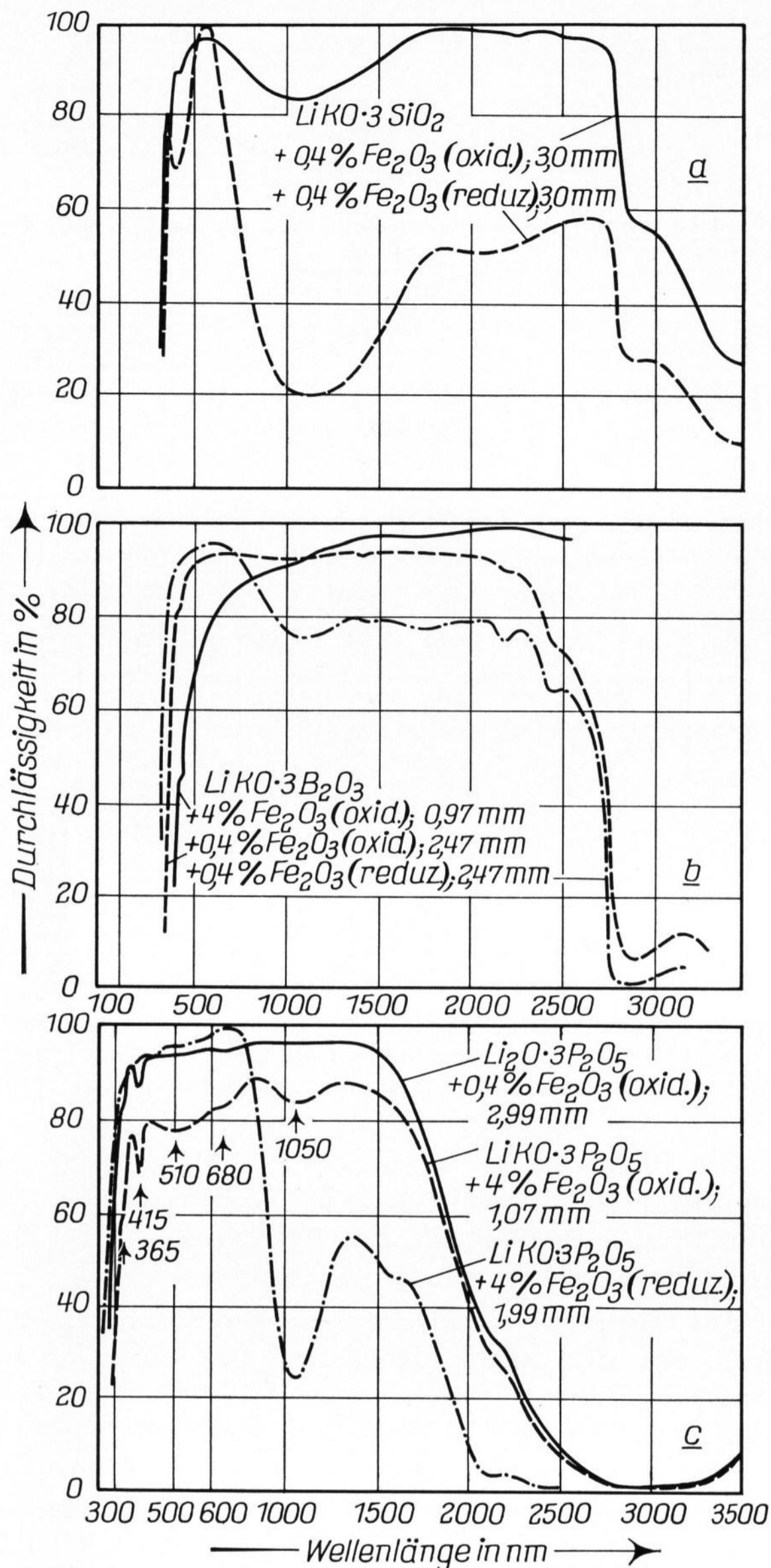
Bild 6. Zu erwartende Bahnmomentbeiträge zum magnetischen Moment bei oktaedrischer und tetraedrischer Umgebung mit Zentralionen der Konfiguration d^1 bis d^9 [15].

Die Bilder 4a bis c zeigen die Abhängigkeit der magnetischen Momente μ_{Fe} in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})^2$. Der Fehler von μ beläuft sich auf $\pm 0,1$ B.M.

Auf Grund der Elektronenkonfiguration der Eisenionen, also der $3d^6$ -Elektronen des Fe^{2+} mit vier ungepaarten Elektronen und der $3d^5$ -Elektronen des Fe^{3+} mit fünf ungepaarten Elektronen, ist ein überwiegender Einfluß der Spinnomente zu erwarten, wenn das Ligandenfeld um die Eisenionen herum schwach ist (high-spin-Zustand). Bei starkem Ligandenfeld fände eine solche Aufspaltung der Mischorbitale statt, daß die ungepaarten $3d$ -Elektronen aus energetischen Gründen Paare bildeten (Bild 5). Aus den Suszeptibilitätsmessungen geht hervor, daß die O^{2-} -Liganden jedoch ein schwaches Feld erzeugen.

Die Ligandenfeldtheorie [15] sagt nun folgendes aus: Für die $3d^5$ -Konfigurationen sind im high-spin-Zustand weder in oktaedrischer noch in tetraedrischer Symmetrie Beiträge der Bahnmomente zum magnetischen Moment μ zu erwarten. Bei der d^6 -Konfiguration dagegen sind im high-spin-Zustand in oktaedrischer Symmetrie Bahnmomentbeiträge zu erwarten, jedoch nicht in tetraedrischer Symmetrie (Bild 6). Dies stimmt mit den experimentellen Werten insofern überein, als für das Fe^{3+} -Ion in allen Gläsern μ -Werte von 5,9 bis 6,0 B.M. gefunden wurden (Bilder 4a bis c), also keine Bahn-

²⁾ Hierbei wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß χ_{Fe} eine additive Größe ist, die sich gewichtsanteilmäßig aus $\chi_{Fe^{2+}}$ und $\chi_{Fe^{3+}}$ zusammensetzt. Das Verhältnis $\alpha = Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ geht in χ streng linear ein, in μ dagegen mit der Wurzel daraus ($\sqrt{34,8 - 10,8 \alpha}$). Jedoch ist die Kurvenkrümmung im Wertebereich 0 bis 1 so gering, daß eine Unterscheidung von der Linearität in den Bildern 4a bis c kaum möglich ist.



Bilder 7a bis c. Beispiele für die Absorptionsspektren eisenoxidhaltiger Gläser unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen;

a) Silicatgläser, b) Boratgläser, c) Phosphatgläser.

momentbeiträge, die außerhalb der Fehlergrenze liegen. Für das Fe^{2+} -Ion dagegen wurden wesentliche Bahnmomentbeiträge, d. h. oktaedrische Symmetrie gefunden (Bilder 4a bis c), bis auf die Silicatgläser mit geringem Fe_2O_3 -Zusatz (0,4 Gew.-%), in denen der Beitrag der Bahnmomente deutlich geringer ist (Bild 4a). Die theoretischen Werte der magnetischen Momente der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen lassen also einerseits eine Variation zwischen $\mu = 4,9$ und $5,9$ B.M. erwarten, wenn man die Wirkung der Bahnmomente ausschließt, andererseits eine Variation zwischen $5,5$ und $5,9$ B.M., wenn man ein Bahnmoment mit dem Wert $L = 2$ für das Fe^{2+} -Ion voraussetzt. Beide Fälle sind in den Bildern 4a bis c mit gestrichelten Linien als ideale Verläufe dargestellt.

Die Ergebnisse an den Silicatgläsern legen auf Grund der vorangegangenen Diskussion und nach Bild 4a die Vermutung nahe, daß die Fe^{2+} -Ionen vorwiegend in oktaedrischer Symmetrie als Fe^{2+}O_6 -Gruppen und teil-

weise in tetraedrischer Symmetrie als Fe^{2+}O_4 -Gruppen eingebaut sind. Bei geringen Eisengehalten scheinen die tetraedrischen, bei höheren Eisengehalten die oktaedrischen Gruppen zu dominieren.

Die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen an den Boratgläsern (Bild 4b) zeigen ein völlig anderes Verhalten als an den Silicatgläsern. In ihnen macht sich ein hoher Anteil an Bahnmomenten des Fe^{2+} -Ions sowohl für die Gläser mit 4,0 als auch mit 0,4% Fe_2O_3 -Zusatz bemerkbar. Dies läßt den Schluß zu, daß die Fe^{2+} -Ionen in den Boratgläsern als Netzwerkwandler in oktaedrischer Koordination (Fe^{2+}O_6) vorliegen. Für das Fe^{3+} -Ion ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 100\%$) zeigen die magnetischen Momente bei hohem Eisengehalt (4% Fe_2O_3 -Zusatz) mit $5,65$ B.M. wesentlich kleinere Werte als $6,0$ B.M., wie es bei geringem Eisengehalt (0,4% Fe_2O_3 -Zusatz) und bei den Silicatgläsern der Fall ist. In Übereinstimmung mit Ergebnissen von Moore u. a. [5 und 6] und Bamford [11] kann dieses Ergebnis mit der Annahme erklärt werden, daß ein Teil des Ferri-Oxids im Glas als kolloidale Dispersion in Form von Fe_2O_3 ungelöst bleibt. Fe_2O_3 hat ein magnetisches Moment von etwa $4,2$ B.M.

Bei den Phosphatgläsern (Bild 4c) variieren die magnetischen Momente zwischen $5,3$ und $6,0$ B.M. für die Grenzkonzentrationen des Verhältnisses $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 0$ bzw. 100% . Dies läßt den Schluß zu, daß das Ferro-Ion in allen Phosphatgläsern wie in den Boratgläsern in Fe^{2+}O_6 -Koordination vorliegt mit etwas geringerem Anteil an Bahnmomenten als bei den Boratgläsern.

4. Optische Messungen

Die Durchlässigkeitskurven der Gläser vom nahen UV-Bereich bis ins nahe Infrarot wurden mit einem Spektrofotometer vom Typ Beckman DK-2A an ebenen polierten Plättchen unterschiedlicher Dicke von $3,0$ bis $1,0$ mm erhalten, zum Teil, soweit erforderlich, auch bis zu einer Dicke von $0,3$ mm. Eine Übersicht über diese Spektren ist in den Bildern 7a bis c an einigen Beispielen der Silicat-, Borat- und Phosphatgläser gegeben.

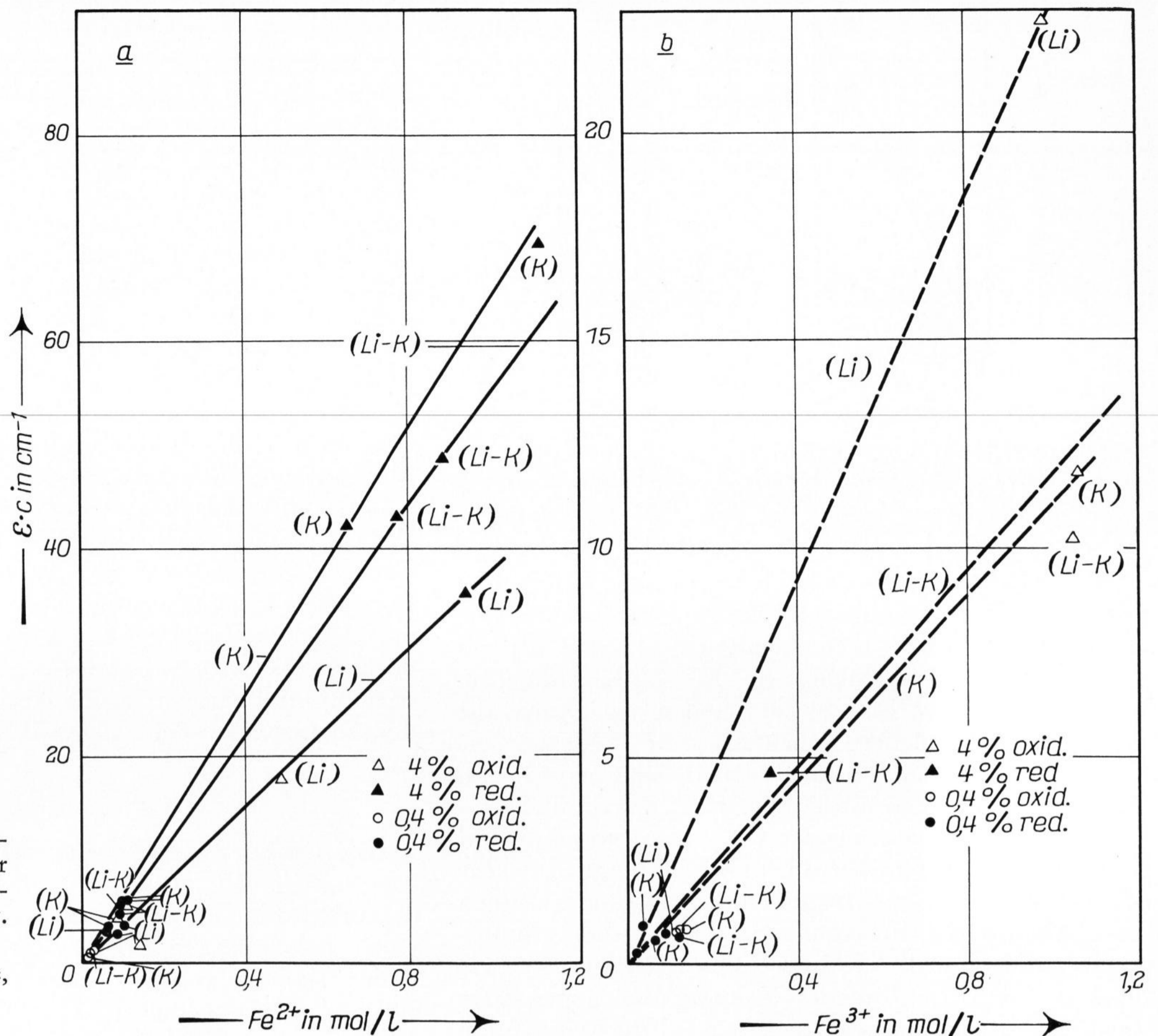
4.1. Silicatgläser

Die unter reduzierenden Bedingungen erschmolzenen Silicatgläser weisen intensive Absorptionsbanden bei $2,1$; $1,1$ und $0,44 \mu\text{m}$ auf; d. h. diese Banden resultieren von den Fe^{2+} -Ionen (Bild 7). Bei den oxidierend erschmolzenen Gläsern tritt eine beachtliche Intensitätsverminderung dieser Banden ein. Es entstehen zwei neue Banden bei $0,42$ und $0,38 \mu\text{m}$, wobei die $0,44 \mu\text{m}$ -Bande zumindest teilweise erhalten bleibt. Die Extinktionen ϵc der Absorptionsbanden sind aus den Spektren bestimmt worden. Hieraus ließen sich, teils recht gut, teils jedoch recht ungenau, die Extinktionskoeffizienten ϵ für die einzelnen Banden ermitteln.

4.1.1. Die 2,1- und 1,1- μm -Banden

Innerhalb des untersuchten Konzentrationsintervalls der Fe^{2+} -Ionen gehorchen alle Gläser dem Lambert-

³⁾ Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Bamford [11] an einer Reihe von binären Natriumsilicatgläsern überein, mit dem Unterschied, daß Bamford die $0,38$ - und $0,42 \mu\text{m}$ -Bande auch bei reduzierend erschmolzenen Gläsern findet. Seine Gläser sind allerdings sehr reich an Natriumoxid, so daß das Auftreten dieser Banden mit der Wirkung des größeren Oxidationspotentials der hochalkalihaligen Gläser erklärt werden kann.



Bilder 8a und b. Extinktion eisenoxidhaltiger Silicatgläser als Funktion des Fe²⁺- bzw. Fe³⁺-Gehaltes

a) für die 1,1- μ m-Bande,
 b) für die 0,38- μ m-Bande.

Beerschen Gesetz, und zwar unabhängig von den oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen, unter denen sie erschmolzen wurden (Bild 8a). Dies bedeutet, daß das Ligandenfeld des Fe²⁺-Ions, das diese Bande verursacht, sich unter den gegebenen experimentellen Bedingungen konstant verhält. In Übereinstimmung mit den Absorptionsbanden der entsprechenden wäßrigen Lösungen der Fe²⁺-Ionen ist die Symmetrie dieses Ligandenfeldes oktaedrisch (Fe²⁺O₆) [11, 15 und 16].

Die 1,1- μ m-Bande erfährt eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen mit steigender Alkalität der Gläser, und zwar liegt sie bei den Lithiumsilicatgläsern bei 0,98 μ m, bei den Lithium-Kaliumsilicatgläsern bei 1,07 und bei den Kaliumsilicatgläsern bei 1,21 μ m. Im gleichen Sinne ändert sich der Wert des Extinktionskoeffizienten dieser Bande von 37,5 für die Lithiumgläser, 55 für die Lithium-Kaliumgläser und 63,5 (in l mol⁻¹ cm⁻¹) für die Kaliumgläser⁴).

4.1.2. Die 0,42- und 0,44- μ m-Banden

Bamford und Hudson [1] und Bamford [11] ordnen die drei Absorptionsbanden bei 0,38; 0,42 und 0,44 μ m allein den Fe³⁺-Ionen in oktaedrischer Koordination zu. Aus den vorliegenden Messungen geht jedoch hervor, daß die unter reduzierenden Bedingungen intensiver werdende Bande bei 0,44 μ m zumindest teilweise durch

Fe²⁺-Ionen verursacht sein muß. Unter oxidierenden Bedingungen tritt eine Aufspaltung dieser Bande ein, in eine bei 0,44 und eine bei 0,42 μ m; d. h. erstere ist teilweise, letztere vollständig den Fe³⁺-Ionen zuzuordnen.

Trägt man die Extinktion der 0,44- μ m-Bande in Abhängigkeit von der Konzentration der Fe³⁺-Ionen auf, erhält man eine große Streuung, die es unmöglich macht, eine allgemeine Korrelation aufzustellen. Das gleiche gilt für die Abhängigkeit von der Fe²⁺-Ionen-Konzentration. Die dabei am stärksten abweichenden Punkte stammen von oxidierend erschmolzenen Gläsern mit 4% Fe₂O₃. Es liegt daher der Gedanke nahe, daß die 0,44- μ m-Bande durch die Überlagerung zweier verschiedener Banden, die beiden Eisenionen zuzuordnen sind, zustande kommt. Diese Überlagerung verhindert es, den Beitrag der Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen zu dieser Absorption sowie deren Extinktionskoeffizienten genau zu ermitteln.

In Abschnitt 3.3. ergab sich aus der Variation des magnetischen Momentes μ , daß bei den Gläsern mit 0,4% Eisenoxidgehalt die Ferro-Ionen teilweise tetraedrische Koordination besitzen. Es scheinen somit vor allem bei geringen Eisenoxidgehalten beide Koordinationsarten gleichzeitig zu bestehen. Jede Koordination muß eine Absorption bei verschiedener Wellenlänge erzeugen, wobei angenommen werden kann, daß die Fe²⁺O₆-Koordination für die Absorption bei 2,1 und 1,1 μ m verantwortlich ist und vermutlich die Fe²⁺O₄-Koordination die 0,44- μ m-Bande — wenigstens teilweise — verursacht (siehe Abschnitt 6.).

⁴) Die große Breite dieser Bande, die bis in den roten Bereich des sichtbaren Spektrums hineinreicht, dürfte für den blauen Farbanteil der reduzierten Gläser verantwortlich sein.

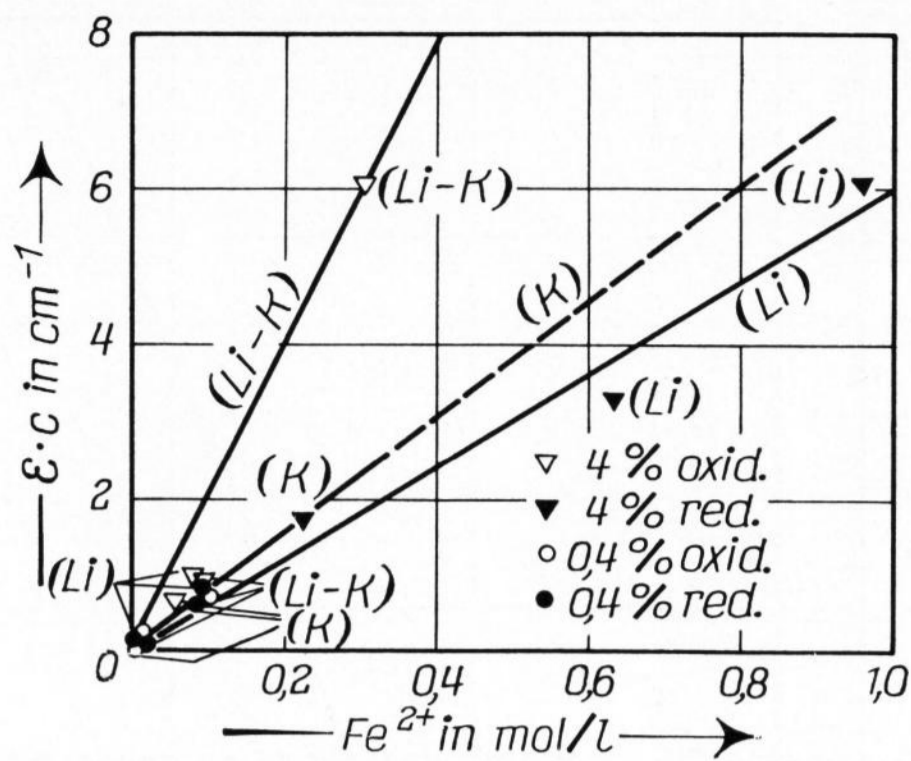


Bild 9. Extinktion eisenoxidhaltiger Boratgläser als Funktion des Fe^{2+} -Gehaltes für die $1,1\text{-}\mu\text{m}$ -Bande.

4.1.3. Die $0,38\text{-}\mu\text{m}$ -Bande

Die Absorptionsbande bei $0,38\text{ }\mu\text{m}$ ist mit Sicherheit den Fe^{3+} -Ionen zuzuordnen, die in Übereinstimmung mit Mößbauer-Effekt-Untersuchungen [12 und 13] mit großer Wahrscheinlichkeit in Fe^{3+}O_4 -Koordination vorliegen. Wie aus Bild 8b zu ersehen ist, können die Extinktionskoeffizienten ebenfalls nur ungenau ermittelt werden. Der Grund hierfür liegt jedoch, im Gegensatz zu der $0,44\text{-}\mu\text{m}$ -Bande, darin, daß die $0,38\text{-}\mu\text{m}$ -Bande in den Steilanstieg der UV-Absorption fällt und zum Teil nur als Schulter erkennbar ist. Legt man vorwiegend die Gläser mit 4% Eisenoxid zugrunde, können die Extinktionskoeffizienten zu 22,5 für die Lithiumgläser, zu 11,5 für die Lithium-Kaliumgläser und zu 11,0 (in $1\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) für die Kaliumgläser abgeschätzt werden. Es liegt hier also die umgekehrte Reihenfolge vor wie bei den Extinktionskoeffizienten der $1,1\text{-}\mu\text{m}$ -Bande. Dies kann damit gedeutet werden, daß das Fe^{3+} in Viererkoordination Bestandteil des Glasnetzwerkes ist im Gegensatz zur Fe^{2+}O_6 -Gruppe (siehe Abschnitt 6.).

4.2. Boratgläser

Die Absorptionsspektren der eisenoxidhaltigen Boratgläser (Bild 7) zeigen ähnliche Absorptionsbanden bei $1,8$ (die der $2,1\text{-}\mu\text{m}$ -Bande der Silicatgläser entspricht), $1,1$ und $0,44\text{ }\mu\text{m}$ wie die Silicatgläser, jedoch fehlt die $0,38\text{-}\mu\text{m}$ -Bande bei den oxidierten vollkommen und die $0,44\text{-}\mu\text{m}$ -Bande bei den reduzierten Boratgläsern.

4.2.1. Die $1,8$ - und $1,1\text{-}\mu\text{m}$ -Banden

Diese Banden zeigen Charakteristika auf, die denen der Silicatgläser analog sind: hohe Intensitäten bei den reduzierten Gläsern, geringe bei den oxidierten Gläsern, d. h. sie sind den Fe^{2+} -Ionen zuzuordnen. Auf Grund der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen liegen diese Fe^{2+} -Ionen in den Boratgläsern nur in oktaedrischer Koordination vor. Die der $1,1\text{-}\mu\text{m}$ -Bande entsprechenden Extinktionskoeffizienten können nur mit relativ großem Fehler (Grund siehe Abschnitt 4.2.2.) aus Bild 9 abgeschätzt werden, und zwar zu 6 für die Lithiumboratgläser, zu 7,7 für die Kaliumboratgläser und zu 20 (in $1\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) für die Lithium-Kaliumboratgläser. Diese Werte sind wesentlich geringer als die der Silicatgläser. Im Gegensatz zu den Silicatgläsern erfährt die $1,1\text{-}\mu\text{m}$ -Bande bei den Boratgläsern keine Wellenlängenverschiebung durch die Wirkung des Alkaliionentyps. Anders dagegen verhält es sich mit der zweiten langwelligen Fe^{2+} -Bande. Sie ist nach kürzeren Wellenlängen unabhängig von der Alkaliart verschoben ($1,8\text{ }\mu\text{m}$)⁵⁾.

4.2.2. Die $0,44\text{-}\mu\text{m}$ -Bande

Diese Bande, die bei den Silicatgläsern sowohl bei den reduzierend als auch bei den oxidierend erschmolzenen Proben auftrat, wird nur bei den oxidierend, nicht dagegen bei den reduzierend erschmolzenen Boratgläsern beobachtet (siehe Bild 7b). Dies ist ein Indiz dafür, daß bei ihnen nicht dieselbe Ferrokonfiguration vorliegt, die die genannte Absorption bei den Silicatgläsern bestimmt (Fe^{2+}O_4). Daraus kann weiterhin gefolgert werden, daß der relativ hohe Wert des magnetischen Momentes, den die Boratgläser für das Fe^{2+} -Ion aufweisen ($\mu = 5,39$ B.M., siehe Bild 4b), nur durch oktaedrisch koordiniertes Ferroeisen zu erklären ist. Andererseits läßt der niedrige Wert des magnetischen Momentes für das Fe^{3+} -Ion den Schluß zu, daß ungelöstes kolloidales Fe_2O_3 in den Boratgläsern mit 4% Fe_2O_3 -Zusatz vorliegt (siehe Bild 4b). Dies ist auch der Grund dafür, daß für die oxidierend erschmolzenen Boratgläser keine eindeutige Korrelation der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration weder der Fe^{3+} - noch der Fe^{2+} -Ionen auf Grund zu großer Meßwertstreuung und eine nur grobe Abschätzung der Extinktionskoeffizienten der $1,1\text{-}\mu\text{m}$ -Bande erhalten werden kann.

4.3. Phosphatgläser

Die Spektren der Phosphatgläser zeigen bei $1,05$; $0,68$; $0,51$; $0,415$ und bei $0,365\text{ }\mu\text{m}$ Absorptionsbanden, die auf den Einfluß von Eisenionen zurückgehen (Bild 7). Unter reduzierenden Bedingungen wird die $1,05\text{-}\mu\text{m}$ -Bande stark intensiviert, und eine neue Bande bei $0,45\text{ }\mu\text{m}$ wird deutlicher. Die übrigen Banden entsprechen den oxidierend erschmolzenen Phosphatgläsern.

4.3.1. Die $1,05\text{-}\mu\text{m}$ -Bande

Diese Bande liegt im Vergleich zu den Silicat- und Boratgläsern bei etwas kürzeren Wellenlängen, was nach Abschnitt 6. auf ein stärkeres Ligandenfeld um das Fe^{2+} bzw. auf ein relativ schwächeres P_2O_5 -Netzwerk im Vergleich zu den Silicat- und Boratgläsern hindeutet. Im übrigen zeigt sie die gleiche Abhängigkeit von den Redoxbedingungen wie bei den anderen Glastypen, d. h. sie ist der oktaedrischen Koordination des Ferroeisens Fe^{2+}O_6 zuzuordnen, der ein Wert des magnetischen Momentes von 5,25 B.M. nach Abschnitt 3.3. entspricht. Der Extinktionskoeffizient ergibt sich aus Bild 10a zu 6,4 für die Lithiumgläser, zu 5,4 für die Lithium-Kaliumgläser und zu 5,0 für die Kaliumgläser. Diese Werte sind kleiner als die der Boratgläser und wesentlich kleiner als die der Silicatgläser, was mit der Deutung des stärkeren Ligandenfeldes um das Fe^{2+} in Phosphatgläsern im Vergleich zu den Silicat- und Boratgläsern übereinstimmt.

4.3.2. Die $0,415\text{-}\mu\text{m}$ -Bande

Diese Bande ist für die unter oxidierenden Bedingungen erschmolzenen Phosphatgläser charakteristisch und fehlt völlig bei den reduzierten Proben. Bei der Darstellung der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration der Fe^{3+} -Ionen (Bild 10b) wird eine eindeutige lineare Abhängigkeit erhalten, nicht dagegen in Abhängigkeit von der Fe^{2+} -Konzentration. Für das

⁵⁾ Die Banden bei $2,2$ und $2,4\text{ }\mu\text{m}$ sind Kombinations-schwingungsbanden von OH-Gruppen.

Lithium-Kaliumphosphatglas ergibt sich ein Wert für den Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 2,5$ (in $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

4.3.3. Die 0,365- μm -Bande

Diese Bande ist ebenfalls nur in den oxidierten Phosphatgläsern vorhanden. Für den Extinktionskoeffizienten des Lithium-Kaliumphosphatglases ergibt sich der Wert $\epsilon = 3,7$ (in $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (siehe Bild 10b).

4.3.4. Die 0,68- und 0,51- μm -Banden

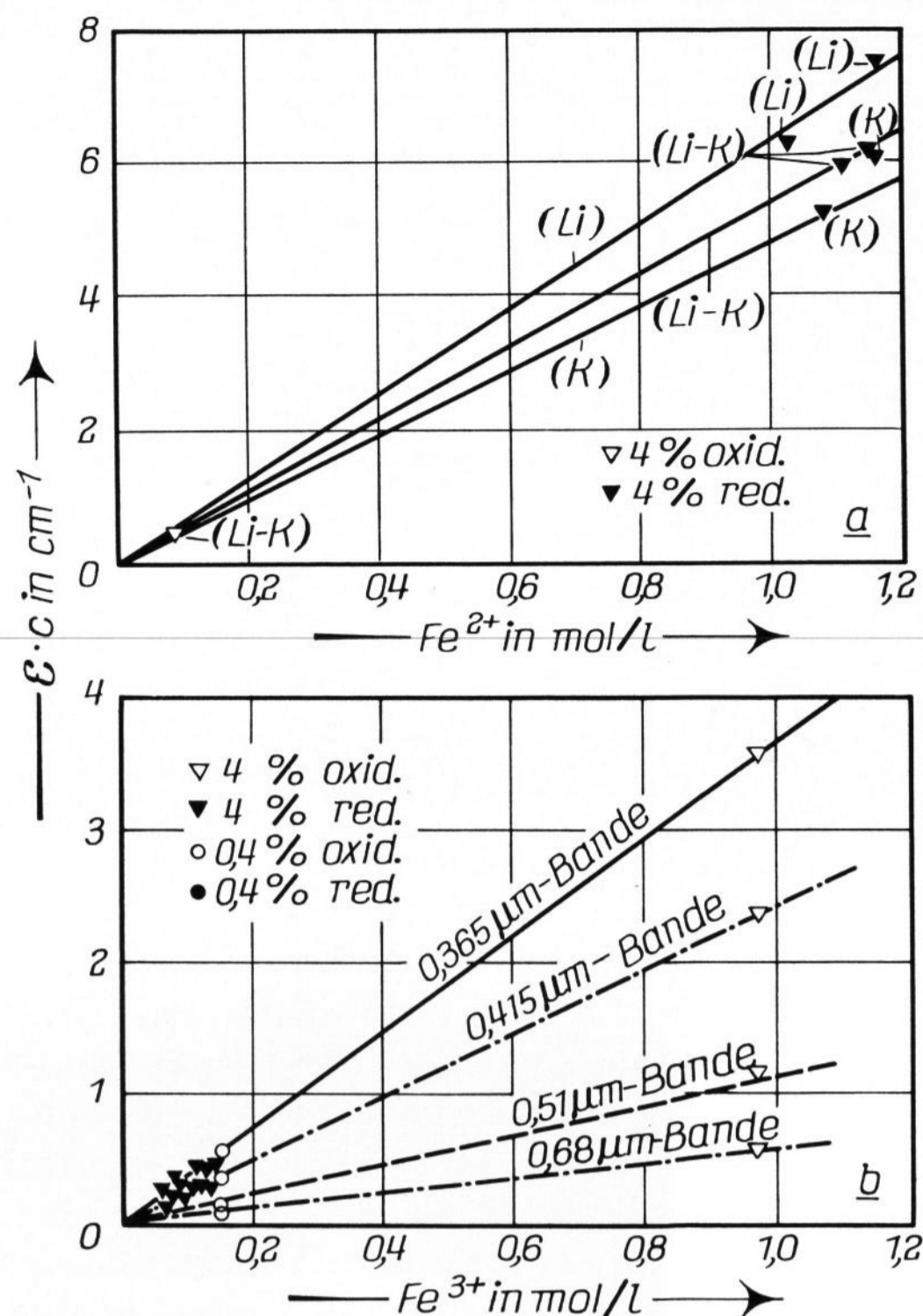
Aus den Spektren läßt sich qualitativ feststellen, daß die Banden bei 0,68 und 0,51 μm von den Fe^{3+} -Ionen hervorgerufen werden (Bilder 7 und 10b).

5. Die Hydroxybanden der Silicatgläser

Die Hydroxybanden bei 2,8 und 3,6 μm wurden an den Silicatgläsern mit Hilfe eines Infrarotspektrometers der Firma Leitz gesondert untersucht. Sie sollten zusätzlich zu den vorangegangenen Abschnitten strukturelle Informationen über den Einbau der Eisenionen in die Glasstruktur geben. Hierzu wurden polierte Plättchen mit einer Dicke von etwa 1 bis 2 mm hergestellt.

Bei der Auswertung der Infrarotspektren fällt der starke Einfluß der Schmelzbedingungen auf das Verhältnis der im Glasnetzwerk unterschiedlich eingebauten OH-Gruppen auf. Es zeigte sich, daß nicht nur die reduzierten Gläser erwartungsgemäß insgesamt mehr OH-Gruppen als die oxidierten Gläser enthalten, sondern daß auch das Verhältnis der Extinktion $E = \log 1/D$ ($D = \text{Durchlässigkeit}$) der Banden bei 3,6 und 2,8 μm ($E_{3,6}/E_{2,8}$) bei den reduzierten Gläsern deutlich höher ist als bei den oxidierend erschmolzenen Gläsern gleicher Grundzusammensetzung und gleicher Menge an Fe_2O_3 -Zusatz. Aus Tabelle 1 ist qualitativ zu ersehen, daß das Verhältnis $E_{3,6}/E_{2,8}$ um so kleiner wird, je kleiner das Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ist. Dieser Befund kann durch die verschiedene Art des Einbaus der Eisenionen in das Glas erklärt werden. Die Wirkung ist analog zu der Veränderung der Absorptionsbanden, die von Scholze [17] an einem Natriumsilicatglas beobachtet wurde, wenn ein Teil des SiO_2 durch Al_2O_3 ersetzt wird. Scholze erklärt dies damit, daß bei Erhöhung des Aluminiumoxidgehaltes im Glas die Anzahl der einfach gebundenen Sauerstoffionen und somit die Anzahl der gebundenen OH-Gruppen zurückgeht, weil das Aluminium als Netzwerkbildner in AlO_4 -Koordination vorliegt. In analoger Weise kann angenommen werden, daß bei den oxidierten Gläsern die Verschiebung zugunsten der freien OH-Gruppen (2,8- μm -Bande) ebenfalls durch eine Verminderung der Anzahl der einfach gebundenen Sauerstoffionen und somit vermutlich durch einen bevorzugten Einbau von Ferri-Ionen als Netzwerkbildner mit tetraedrischer Koordination (Fe^{3+}O_4) verursacht wird. Im Gegensatz hierzu sollten die bei den reduzierend erschmolzenen Gläsern vorherrschenden Ferro-Ionen die Rolle von Netzwerkwandlern übernehmen.

Zur Unterstützung dieses Analogieschlusses wurden vier Gläser der Zusammensetzung $60 \text{ SiO}_2 \cdot 20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot (20-x) \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3$ mit $x = 0; 5; 10; 15$ Gew.-% erschmolzen, wobei nicht wie bei Scholze ein Teil des SiO_2 durch Al_2O_3 , sondern CaO durch Al_2O_3 ersetzt wird, um die direkte Analogie $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ zu $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ zu erhalten. Außerdem wurde in diesen Gläsern Na_2O an



Bilder 10a und b. Extinktion eisenoxidhaltiger Phosphatgläser als Funktion des Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} -Gehaltes
 a) für die 1,05- μm -Bande,
 b) für die 0,365-; 0,415-; 0,51- und 0,68- μm -Banden.

Stelle von Li_2O bzw. K_2O verwendet, um zusätzlich zu sehen, ob der gleiche Mechanismus auch in Natriumsilicatgläsern vorhanden ist. Hierzu wurde ein Glas der Zusammensetzung (in Mol-%) $25 \text{ Na}_2\text{O}, 75 \text{ SiO}_2$ erschmolzen, dem einmal 0,5 Gew.-% Fe_2O_3 reduzierend und einmal 0,5 Gew.-% Fe_2O_3 oxidierend hinzugefügt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt und zeigen die enge Analogie zwischen dem Verhältnis $E_{3,6}/E_{2,8}$ einerseits und den Verhältnissen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ andererseits auf. In Bild 11 ist der reduzierende und oxidierende Einfluß auf die Natriumsilicatgläser demonstriert.

Aus den Tabellen 1 und 2 ist im einzelnen folgendes zu ersehen:

Tabelle 1. Verhältnis der OH-Banden $E_{3,6}/E_{2,8}$ und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis

Grundglas	Fe_2O_3 -Zusatz in Gew.-%	Schmelzbedingung	$E_{3,6}/E_{2,8}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	
$\text{Li}_2\text{O} \ 3 \ \text{SiO}_2$	—	oxidierend	0,95	—	
	0,4	oxidierend	0,86	0,23	
	0,4	leicht reduz.	1,12	0,74	
	0,4	reduzierend	0,91	3,00	
	4,0	oxidierend	0,67	0,14	
$\text{Li}_2\text{O} \ 3 \ \text{SiO}_2$	4,0	reduzierend	0,97	4,6	
	$\text{Li}_2\text{O} \ 3 \ \text{SiO}_2$	—	oxidierend	3,08	—
		0,4	oxidierend	2,52	0,08
		0,4	leicht reduz.	3,20	0,18
		0,4	reduzierend	2,66	5,27
4,0		oxidierend	1,36	0,10	
$\text{Li}_2\text{O} \ 3 \ \text{SiO}_2$	4,0	reduzierend	2,10	10,7	
	$\text{K}_2\text{O} \ 3 \ \text{SiO}_2$	—	oxidierend	3,74	—
		0,4	oxidierend	2,81	0,13
		0,4	leicht reduz.	3,30	0,78
		0,4	reduzierend	3,55	4,0

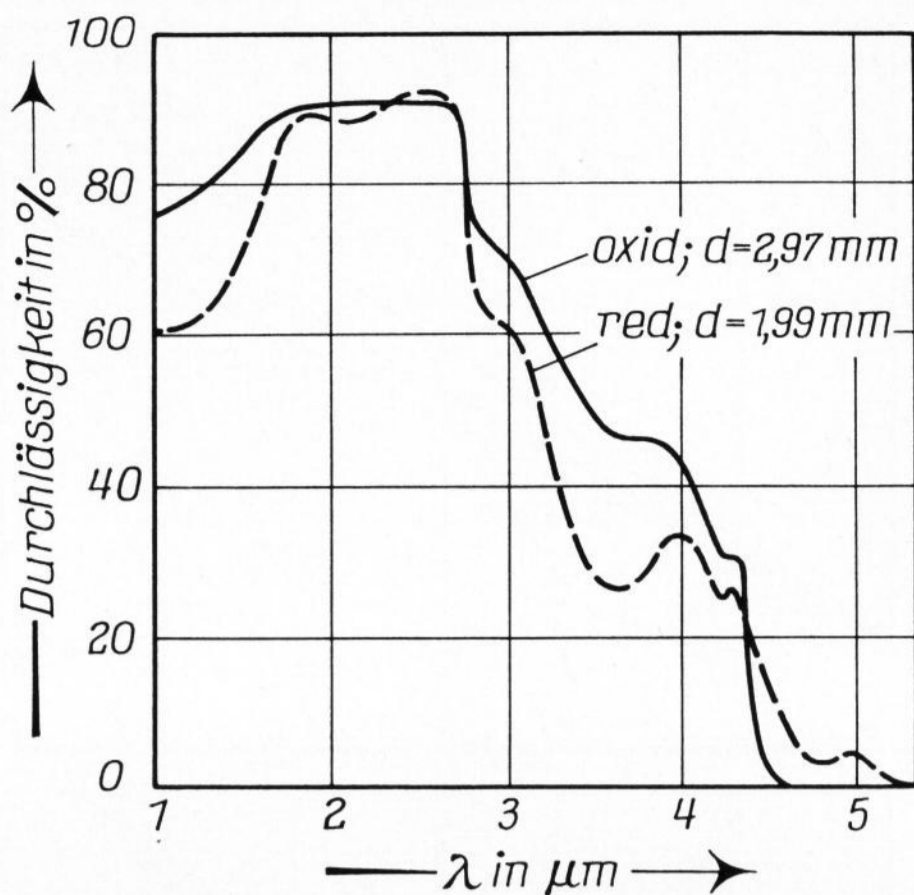


Bild 11. Durchlässigkeit eisenoxidhaltiger Natriumsilicatgläser im nahen Infrarotbereich (OH-Banden bei 2,8 und 3,6 μm).

a) Das Verhältnis $E_{3,6}/E_{2,8}$, und damit das Konzentrationsverhältnis OH (gebunden)/OH (frei), nimmt in der Reihenfolge der Silicatgläser $\text{Li} \rightarrow \text{Li/K} \rightarrow \text{K}$ zu, was mit den Ergebnissen von Scholze übereinstimmt. Dieser Sachverhalt ist weitgehend unabhängig von der Gegenwart und vom Oxidationszustand des Eisenoxids in den Gläsern und ausschließlich der unterschiedlichen Feldstärke, Alkalität und Konzentration der Alkaliionen zuzuschreiben.

b) Das Verhältnis $E_{3,6}/E_{2,8}$ nimmt mit größer werdendem Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ zu. Hieraus kann zusätzlich zu den vorangegangenen Abschnitten geschlossen werden, daß das Fe^{3+} vorwiegend als Netzwerkbildner und das Fe^{2+} vorwiegend als Netzwerkwanderer in die Glasstruktur eingebaut werden. Erstaunlich ist, daß sich dieser Effekt auch noch bei der geringen Konzentration an Eisenoxid von 0,5 bzw. 0,4% deutlich bemerkbar macht.

c) Mit steigendem Gesamteisenoxidgehalt scheint eine Tendenz zur Verkleinerung des Verhältnisses $E_{3,6}/E_{2,8}$ auch unter reduzierend erschmolzenen Gläsern zu bestehen, ähnlich wie es bei Zusatz von CaO zu binären Alkalisilicatgläsern der Fall ist [17]. Jedoch wird der Fehler bei höheren Eisenoxidgehalten wegen des Einflusses der intensiven und breiten Absorptionsbanden bei 1,1 und 2,1 μm auf die OH-Banden bei 2,8 und 3,6 μm recht groß, so daß das Verhältnis $E_{3,6}/E_{2,8}$ für die Kaliumsilicatgläser mit 4% Fe_2O_3 -Zusatz nicht mehr eindeutig bestimmt werden konnte.

Tabelle 2. Vergleich der OH-Banden $E_{3,6}/E_{2,8}$ mit dem Verhältnis von zweiwertigen zu dreiwertigen Kationen; Analogie zwischen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ in Natriumsilicatgläsern

Nr.	Zusammensetzung	Fe_2O_3 -Zusatz in Gew.-%	Schmelzbedingung	$E_{3,6}/E_{2,8}$	$\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$
A	} $\text{Na}_2\text{O} \ 3 \ \text{SiO}_2$	—	reduzierend	3,24	—
B		0,5	reduzierend	3,25	1,11
C		0,5	oxidierend	3,01	0,07
60 SiO_2 + 20 Na_2O					
D	+20 CaO	—	—	1,88	∞
E	+15 CaO + 5 Al_2O_3	—	—	1,29	4,03
F	+10 CaO + 10 Al_2O_3	—	—	0,90	1,35
G	+5 CaO + 15 Al_2O_3	—	—	0,41	0,45

6. Schlußfolgerungen

Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen gestatten im Zusammenhang mit Ergebnissen der Ligandenfeldtheorie Aussagen über die Koordination des Fe^{2+} . Es sei daher an dieser Stelle auf Abschnitt 3.3. verwiesen. Hiernach tritt das Ferro-Ion in der Struktur der Silicatgläser bei geringen Eisenoxidgehalten zum großen Teil in Viererkoordination, bei höheren Eisenoxidgehalten bevorzugt in Sechserkoordination auf.

In den Boratgläsern dagegen wird das Fe^{2+} nur in Sechserkoordination eingebaut. Weiterhin deuten die Suszeptibilitätsmessungen darauf hin, daß ein Teil des Eisenoxids, vor allem unter oxidierenden Schmelzbedingungen, als Fe_2O_3 kolloidal ausfällt, der andere Teil der Ferri-Ionen in der Glasstruktur auf Grund der optischen Messungen in Sechserkoordination vorliegt.

Das starke Bestreben des Bors zur Viererkoordination bei der gegebenen Grundglaszusammensetzung (Borsäureanomalie!) und seine große Feldstärke könnten die Ursache zur Bildung von Fe^{3+}O_6 -Gruppen sein, die sich zum Teil zu Fe_2O_3 -Agglomeraten zusammenlagern. Scheinbar sind die Polarisationswirkung und das Koordinationsbestreben von B^{3+} auf die Sauerstoffe (BO_4 -Gruppenbildung) noch zu groß, als daß die ebenfalls dreiwertigen, aber in ihrer Feldstärke wesentlich schwächeren Eisenionen sich am Aufbau des Glasnetzwerkes beteiligen könnten. Die andernfalls zu erwartenden Tetraeder werden daher nicht nur zu Oktaedern aufgeweitet, sondern agglomerieren sogar teilweise.

Die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen lassen den Schluß zu, daß auch in den Phosphatgläsern die Ferro-Ionen in Sechserkoordination vorliegen. Eine Ausfällung von Ferri-Ionen in Form von Fe_2O_3 wie in den Boratgläsern findet in ihnen nicht statt, was möglicherweise auf die besonders lockere Netzwerkstruktur der Phosphatgläser (Sauerstoffdoppelbindung) zurückgeführt werden kann.

Während die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie vorwiegend Deutungen über die Koordination des Fe^{2+} zulassen, können entsprechende Rückschlüsse über die Koordination des Fe^{3+} vorwiegend aus den optischen Spektren gezogen werden. Nach der Ligandenfeldtheorie sind für den Fall oktaedrischer Symmetrie um das Fe^{3+} -Ion herum Absorptionsmaxima bei 0,380 μm (${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$), 0,427 μm (${}^4\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{E}_g$), 0,570 μm (${}^4\text{T}_{2g}$) und 0,735 μm (${}^4\text{T}_{1g}$) zu erwarten; für den Fall tetraedrischer Koordination sollten die Absorptionsmaxima entsprechend bei 0,380; 0,427; 0,446 und 0,500 μm liegen [15 und 16]. Da die Übergänge spinverboten sind, weisen sie eine sehr geringe Intensität auf (Interkombinationsbanden magnetisch normaler Komplexe der Konfiguration d^5 des Zentralions).

Vergleicht man die experimentell gefundenen Absorptionsbanden mit den theoretisch berechneten und berücksichtigt man, daß letztere noch eine Verschiebung durch den Ligandenfeldparameter Dq und den Racah-Parameter B erfahren können, so ergibt sich die beste Zuordnung für die Phosphatgläser. Hiernach liegt in ihnen das Fe^{3+} in Sechserkoordination vor.

Bei den Boratgläsern ist eine Deutung insofern schwierig, als nur eine Fe^{3+} -Absorptionsbande bei

0,44 μm im untersuchten Spektralbereich zu erkennen ist. Nimmt man an, daß eine Verschiebung von 0,38 nach 0,44 μm vorliegt, bedeutet dies eine Schwächung des Ligandenfeldes um das Fe^{3+} -Ion herum im Vergleich zu den Phosphat- und Silicatgläsern. Das heißt aber, daß eine starke Konkurrenz um die Sauerstoffatome von seiten der Boratome vorliegt. Diese Vorstellung steht im Einklang mit der Beobachtung, daß Fe_2O_3 (siehe Suszeptibilitätsmessungen) ausgeschieden wird. Aus beiden Feststellungen kann man den Schluß ziehen, daß das Fe^{3+} -Ion auch in den Boratgläsern oktaedrische Koordination besitzt und nicht als Netzbildner eingebaut sein kann; denn durch die Konkurrenz mit den Boratomen wird eine eventuell zu erwartende tetraedrische Koordination des Fe^{3+} nicht nur zu einer oktaedrischen aufgeweitet, sondern darüber hinaus Fe_2O_3 ausgefällt.

Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei den Silicatgläsern. Hier liegen die experimentell ermittelten Absorptionsmaxima eng beieinander und sind durchaus vergleichbar mit denen der aus der Ligandenfeldtheorie folgenden tetraedrischen Koordination des Fe^{3+} . Lediglich die bei 0,500 μm erwartete Bande konnte wegen ihrer geringen Intensität und wegen der Breite der Fe^{2+} -Bande bei 1,1 μm experimentell nicht einwandfrei festgestellt werden. Somit ergibt sich aus den vorliegenden Messungen in weitgehender Übereinstimmung mit Literaturangaben zum Mößbauer-Effekt am Fe^{3+} und aus den vorliegenden magnetischen und optischen Messungen am Fe^{2+} folgendes Bild:

Silicatgläser:

(Fe^{3+}O_4) mit Banden bei 0,38; 0,42 und 0,44 μm ;

(Fe^{2+}O_6) mit Banden bei 1,1 und 2,1 μm ;

(Fe^{2+}O_4)-Anteil bei vorwiegend geringen Eisenoxidgehalten auf Grund der magnetischen Suszeptibilität; möglicherweise Zuordnung eines Teils der 0,44- μm -Bande.

Boratgläser:

(Fe^{3+}O_6) mit nur einer im vorliegenden Rahmen nachweisbaren Bande bei 0,44 μm und begrenzter Löslichkeit;

(Fe^{2+}O_6) mit Banden bei 1,1 und 1,8 μm und Bahnmomentbeitrag.

Phosphatgläser:

(Fe^{3+}O_6) mit Banden bei 0,365; 0,415; 0,510 und 0,680 μm ;

(Fe^{2+}O_6) mit einer Bande bei 1,05 und einer relativ schwachen Bande bei 1,7 μm und Bahnmomentbeitrag.

Die Alkalität der Grundgläser hat einen charakteristischen Einfluß auf den Einbau der Fe^{2+} -Ionen, wie aus dem Verhalten der 1,1- μm -Bande hervorgeht. So verschiebt sich nach Abschnitt 4.1.1. die 1,1- μm -Bande bei den Silicatgläsern zu größeren Wellenlängen und gleichzeitig der Extinktionskoeffizient zu höheren Werten in der Reihenfolge $\text{Li} \rightarrow \text{Li/K} \rightarrow \text{K}$. Dies kann mit einer Abnahme der Ligandenfeldstärke in den oktaedrischen

Fe^{2+}O_6 -Gruppierungen erklärt werden, die demnach in Richtung $\text{Li} \rightarrow \text{K}$ in Silicatgläsern erfolgt. Ein solches Verhalten kommt dadurch zustande, daß infolge der im Vergleich zu den Li^+ -Ionen geringeren Bindungsfestigkeit der K^+ -Ionen an die Sauerstoffionen das SiO_2 -Netzwerk fester und das Ligandenfeld um das Fe^{2+} herum schwächer werden, wodurch die d-d-Übergänge des Fe^{2+} begünstigt werden (Verschiebung der Bande zu größeren Wellenlängen, niedrigere Anregungsenergie, größere Übergangswahrscheinlichkeit, d. h. steigender Extinktionskoeffizient in Richtung $\text{Li} \rightarrow \text{Li/K} \rightarrow \text{K}$ -Silicatgläser). Diese Deutung befindet sich in Analogie zur Wellenlängenverschiebung der Cr^{3+} -Absorption in verschiedenen Ligandenfeldern: Das im Vergleich zum H_2O schwächere Ligandenfeld des SO_4^{2-} verursacht eine Verschiebung der Cr^{3+} -Absorption zu längeren Wellenlängen [15 und 16]. So wie in diesem Fall die negative Ladung durch die starke Bindung zwischen S und O vom Cr^{3+} stärker „weggezogen“ (Polarisation) wird als durch H, wird die negative Ladung des Sauerstoffs in den Kaliumsilicatgläsern durch die Siliciumatome stärker vom Fe^{2+} „weggezogen“ als in den Lithiumsilicatgläsern. Es tritt also in den hier untersuchten Silicatgläsern in analoger Weise eine Schwächung des Ligandenfeldes in den Fe^{2+}O_6 -Gruppen ein, je fester das die Fe^{2+} -Ionen umgebende SiO_2 -Netzwerk ist, und das ist der Fall in Richtung $\text{Li} \rightarrow \text{Li/K} \rightarrow \text{K}$ -Silicatgläser⁶⁾. Aus dieser Feststellung ergibt sich nun wiederum die Folgerung, daß die Fe^{2+}O_6 -Gruppen nicht in alkalireicher, sondern in SiO_2 -reicher Umgebung eingebaut werden. In alkalireicher Umgebung würde sich nämlich eine Wellenlängenverschiebung in umgekehrter Richtung ergeben.

Bei den Phosphatgläsern liegt die Fe^{2+} -Absorption bei 1,05 μm ; also bei kürzerer Wellenlänge als bei den Silicatgläsern. Nach den Vorstellungen der Ligandenfeldtheorie läßt dies auf ein stärkeres Ligandenfeld um das Fe^{2+} bzw. nach den vorstehenden Deutungen auf ein relativ schwächeres P_2O_5 -Netzwerk im Vergleich zu den Silicat- und Boratgläsern schließen. Dies ist durch die Doppelbindung eines der vier Sauerstoffatome des PO_4^- -Tetraeders bedingt. Eine Wellenlängenverschiebung der 1,05- μm -Bande mit der Alkaliart konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit zwar nicht festgestellt werden, jedoch stimmen die im Vergleich zu den Silicat- und Boratgläsern niedrigeren Werte der Extinktionskoeffizienten mit der Deutung des stärkeren Ligandenfeldes um das Fe^{2+} in Phosphatgläsern überein. Allerdings liegt eine umgekehrte Reihenfolge von ϵ vor: steigende ϵ -Werte in Richtung $\text{K} \rightarrow \text{Li/K} \rightarrow \text{Li}$ -Phosphatgläser, aber nur sehr schwach: 5,0 \rightarrow 5,4 \rightarrow 6,4. Dies läßt — wenn überhaupt signifikant — auf eine Schwächung des Ligandenfeldes um das Fe^{2+} durch Lithium schließen, was wiederum auf eine andere Wirkung der Alkaliart auf das Phosphatnetzwerk deutet im Vergleich zum Silicatnetzwerk.

Die OH-Banden bei 2,8 und 3,6 μm zeigen bei den Silicatgläsern den folgenden Effekt: Unter sonst gleichen Bedingungen sind in den oxidierend erschmolzenen Gläsern mehr freie OH-Gruppen im Vergleich zu den gebundenen OH-Gruppen vorhanden als in den reduzierend erschmolzenen Gläsern, d. h. man erhält eine

⁶⁾ Hier ist eine direkte Analogie zur Deutung des Viskositätsverhaltens zu erkennen: Aus dem gleichen Grunde ist die Viskosität von Kaliumsilicatgläsern wesentlich höher als die von Lithiumsilicatgläsern entsprechender Zusammensetzung.

Abnahme des Verhältnisses $(OH)_{geb.}/(OH)_{frei}$ mit steigendem Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnis. Analog hierzu erhält man bei Gläsern der Zusammensetzung (in Gew.-%) $20 Na_2O \cdot x CaO \cdot (20 - x) Al_2O_3 \cdot 60 SiO_2$ eine Abnahme von $(OH)_{geb.}/(OH)_{frei}$ mit wachsendem Ca^{2+}/Al^{3+} -Verhältnis. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß Fe^{3+}

ähnlich wie Al^{3+} in Silicatgläsern als Netzwerkbildner bei dem hier vorliegenden Alkaligehalt eingebaut wird.

Die Autoren danken Herrn R. Sauer, Institut für Silicatforschung, Würzburg, für die sorgfältige Durchführung der chemischen Analysen.

7. Literatur

- [1] Bamford, C. R. und Hudson, E. J.: A spectrophotometric method for the determination of the ferrous/ferric ratio of iron in soda-lime-silica glass. In: VII^e Congrès Internat. du Verre, Bruxelles 1965. C. r. I/1.6. S. 1 – 11. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 207.]
- [2] Andresen-Kraft, C.: Physikalische Untersuchungen an FeO- und Fe₂O₃-haltigen Natronsilikatgläsern. Glastechn. Ber. **9** (1931) S. 577 – 597.
- [3] Weyl, W. A.: Coloured glasses. Sheffield: Soc. Glass Technol. 1967.
- [4] Cole, H.: The magnetic susceptibility and constitution of coloured glasses. Part I. Theoretical considerations and experimental method. Part II. Glasses containing iron oxide. J. Soc. Glass Technol. **35** (1951) S. 5 – 24, 25 – 40. [Ref. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 12.]
- [5] Moore, H. und Prasad, S. N.: A spectrophotometric study of the colours given by iron in alkali-lime-silica and alkali-lime-borosilicate glasses. Part 1 – 3. J. Soc. Glass Technol. **33** (1949) S. 336 – 370; **34** (1950) S. 173 bis 192, 193 – 219. [Ref. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 40.]
- [6] Moore, H. und Kumar, S.: Magnetic studies on glasses containing iron, in relation to their colour and constitution. J. Soc. Glass Technol. **35** (1951) S. 58 – 92. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 255.]
- [7] DeJong, J.: The influence of different elements on the colour and magnetic susceptibility of glass. Part I. Iron. J. Soc. Glass Technol. **38** (1954) S. 57T – 83T. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 313.]
- [8] Abou-El-Azm, Abd-El-Moneim: Spectrophotometric and magnetic studies of glasses containing iron in relation to their structure. Part I. The forms in which iron exists in glass. Part II. The alkali-silica glasses. Part III. Alkali-silica glasses containing the oxides of certain divalent, trivalent and tetravalent metals. Part IV. Borate, cabal and phosphate glasses. Part V. Applicability of the colour and magnetic measurements to the study of the states of iron in the glass, the structure of glass and the roles played by various "decolorisers". J. Soc. Glass Technol. **38** (1954) S. 101T – 145T, 146T – 196T, 197T – 243T, 244T – 270T, 271T – 276T. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 207.]
- [9] Bishay, A.: Colors and magnetic properties of iron in glasses of various types and their implications concerning structure: I. High alkali silicate glasses. J. Amer. ceram. Soc. **42** (1959) S. 403 – 407. [Ref. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 309.]
- [10] Bishay, A. M. und Makar, L.: Role of iron in calcium phosphate glasses. J. Amer. ceram. Soc. **52** (1969) S. 605 bis 609. [Ref. Glastechn. Ber. **44** (1971) R71-0423.]
- [11] Bamford, C. R.: A study of the magnetic properties of iron in relation to its colouring action in glass. Part I. Iron in sodium borate glasses melted under oxidizing conditions. Part II. Iron in sodium borate glasses melted under reducing conditions. Part III. Iron in sodium silicate glasses, and the sulphur-amber coloration. Part IV. Iron in sodium phosphate glasses. Physics Chem. Glasses **1** (1960) S. 159 – 164, 165 – 169; **2** (1961) S. 163 – 168; **3** (1962) S. 54 – 57. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 136.]
- [12] Kurkjian, C. R. und Sigety, A. E.: Coordination of Fe^{3+} in glass. Physics Chem. Glasses **9** (1968) S. 73 – 83.
- [13] Frischat, G. H. und Tomandl, G.: Mößbaueruntersuchungen von Wertigkeitsverhältnis und Koordination des Eisens in Silicatgläsern. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 182 – 185.
- [14] Selwood, P. W.: Magnetochemistry. New York: Interscience 1956.
- [15] Schläfer, H. L. und Gliemann, G.: Einführung in die Ligandenfeldtheorie. Frankfurt: Akad. Verl.-Ges. 1967.
- [16] Bates, T.: Ligand field theory and absorption spectra of transition-metal ions in glasses. In: Mackenzie, J. D. (Editor): Modern aspects of the vitreous state. Vol. 2. London: Butterworth 1962. S. 195 – 254.
- [17] Scholze, H.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. II. UR-Messungen an Silikatgläsern mit systematisch variiertes Zusammensetzung und Deutung der OH-Banden in Silikatgläsern. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 142 – 152.

76R0398