

DK 535.33-15:666.11.016.242:666.11:539.213.1:539.194

# Zusammenstellung der Infrarotspektren von Glasbildnern und Gläsern

Von NORBERT NEUROTH, Mainz

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Mainz)

(Eingegangen am 20. Februar 1968)

Das Infrarotspektrum gibt Auskunft über die Schwingungen des Moleküls, die mit einer Änderung des elektrischen Dipolmomentes verbunden sind. Unter den zahlreichen Schwingungsformen des Moleküls sind vor allem die asymmetrischen Valenzschwingungen und die asymmetrischen Biegeschwingungen für das Infrarotspektrum von Bedeutung. Bei der ersten Art handelt es sich um Bewegungen der Atome in Valenzrichtung, bei der zweiten wird der Valenzwinkel geändert.

Die Spektren der wichtigsten Glasbildner werden mit denen der kristallinen Formen verglichen. Daraus erhält man den Hinweis, welche Struktur in glasigem Zustand vorliegt. Es folgen Beispiele, wie die Zugabe von Netzwerkwandlern die Spektren der Glasbildner verändern und welche Strukturveränderungen daraus zu erkennen sind (Silicat-, Germanat-, Borat-, Phosphatgläser, andere Oxidgläser, Chalcogenidgläser). Das Infrarotspektrum gibt Auskunft über die Art des Wassereinbaus in Gläser. Zum Schluß werden Messungen über den Temperatureinfluß auf das IR-Spektrum referiert.

## 1. Informationsgehalt des IR-Spektrums<sup>1)</sup>

Die Infrarotspektroskopie gibt Auskunft über die Schwingungsvorgänge der Atome bzw. Ionen gegeneinander, die ein elektrisches Dipolmoment erzeugen oder verändern. Nur ein Teil der im Festkörper vorkommenden Schwingungsarten bewirkt diesen Effekt, ein anderer Teil verändert die dielektrische Polarisation, d. h. sie verursachen Raman-Effekt. Bestimmte Schwingungsarten rufen sowohl Infrarotabsorption als auch Raman-Effekt hervor. Die Interpretation der Infrarotspektren von Kristallen ist in letzter Zeit sehr fortgeschritten. Man konnte in zahlreichen Fällen die Schwingungen der räumlich streng periodisch angeordneten und miteinander verketteten Atome bzw. Ionen berechnen und die dadurch verursachten Infrarotabsorptionen angeben [8 bis 12]. Für die Spektroskopie der Gläser, bei denen keine Weitbereichsordnung besteht, ist die Theorie der Gitterschwingungen noch nicht ausgearbeitet. Man hat aber trotzdem mit ihr die Berechnungen von mechanischen und thermischen Eigenschaften der Gläser versucht [13, 14, 15].

Ein anderer Weg der Interpretation ist auch für Glas gut anwendbar. Man geht von den Schwingungen des freien Moleküls aus. Man hat beobachtet, daß charakteristische Schwingungen des Moleküls nicht nur im gasförmigen Zustand — wo man bei niedrigem Druck von einem freien Molekül sprechen kann —, sondern auch im flüssigen und festen Zustand auftreten. Allerdings erfährt die Struktur und Lage der Banden durch den Einfluß der Nachbarmoleküle gewisse Veränderungen. Die Absorptionsbanden werden den Schwingungsformen eines durch die Kräfte der Nachbarn modifizierten Moleküls zugeordnet. Jedes Atom wird von Potentialkräften in einer bestimmten Lage gehalten. Die rücktreibenden Kräfte, die bei Bewegung aus dieser Lage auftreten, sind von Lage und Richtung abhängig. Die Bewegungen der Ionen in Valenzrichtung erfordern die größte Kraft. Die antisymmetrische Valenzschwingung (Beispiel Bild 2a) hat die höchste Frequenz unter den Grundschwingungen und meist auch die größte Infrarot-Intensität. Daher benutzt man sie gerne als Kennzeichen für das Molekül. Ein zweites Charakteristikum sind die Schwingungsformen, bei denen sich der Valenzwinkel ändert (Deformations- oder Biegeschwingung, Beispiel Bild 2b) mit niedrigerer Frequenz.

Die Absorptionsbanden der Gläser sind im allgemeinen breiter als die der Kristalle, d. h. die Atomabstände im Glas haben einen größeren Schwankungsbereich als im kristallinen Zustand. Bei den Berechnungen der Gläser hat sich daher als günstig erwiesen, für die Kraftkonstanten an Stelle eines diskreten Wertes einen gewissen Wertebereich anzusetzen.

Wenn auch die strenge theoretische Interpretation des Infrarotspektrums der Gläser oft noch nicht möglich ist, so sind seine qualitativen Aussagen für die Strukturchemie schon sehr wertvoll. So kann man durch Vergleich der Spektren der glasigen mit denen der kristallinen Formen des Glasbildners auf die Koordination schließen, die im glasigen Zustand vorliegt. Denn bei Änderung der geometrischen Anordnung der Ionen ändern sich auch die Schwingungsformen. Weiterhin erhält man durch Vergleich der Spektren von Gläsern mit systematisch abweichender chemischer Zusammensetzung Einblicke, wie sich der strukturelle Aufbau der Glasbildner ändert. Die Ergebnisse anderer Untersuchungsmethoden (Raman-Spektroskopie, Röntgenbeugung, magnetische Kernresonanz, Elektronenmikroskopie) sind bei der Interpretation wichtige Hilfsmittel.

## 2. Spektren der Glasbildner im Vergleich zu denen der kristallinen Formen

### 2.1. Siliciumdioxid

Die IR-Spektren der verschiedenen kristallinen Modifikationen der Kieselsäure haben denselben Grund-

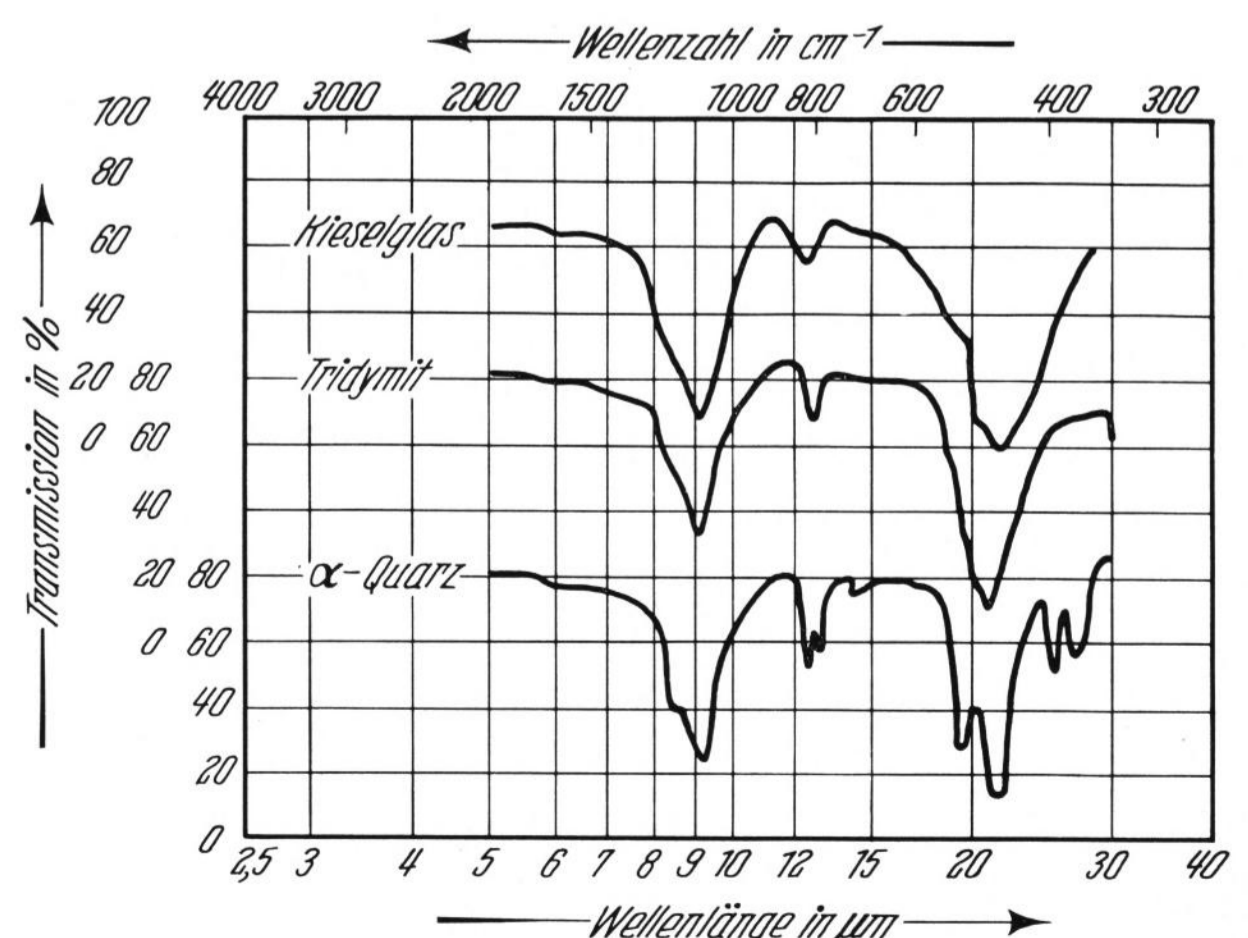


Bild 1. Transmission von Kieselglas,  $\alpha$ -Quarz und Tridymit nach [19].

(Pulver in KBr verpreßt.)

<sup>1)</sup> Über experimentelle und theoretische Grundlagen der Infrarotspektroskopie siehe die Monografien [1 bis 12] oder andere. Zusammenfassende Berichte über die Infrarotspektroskopie der Gläser sind in [15, 34, 35, 41, 43].

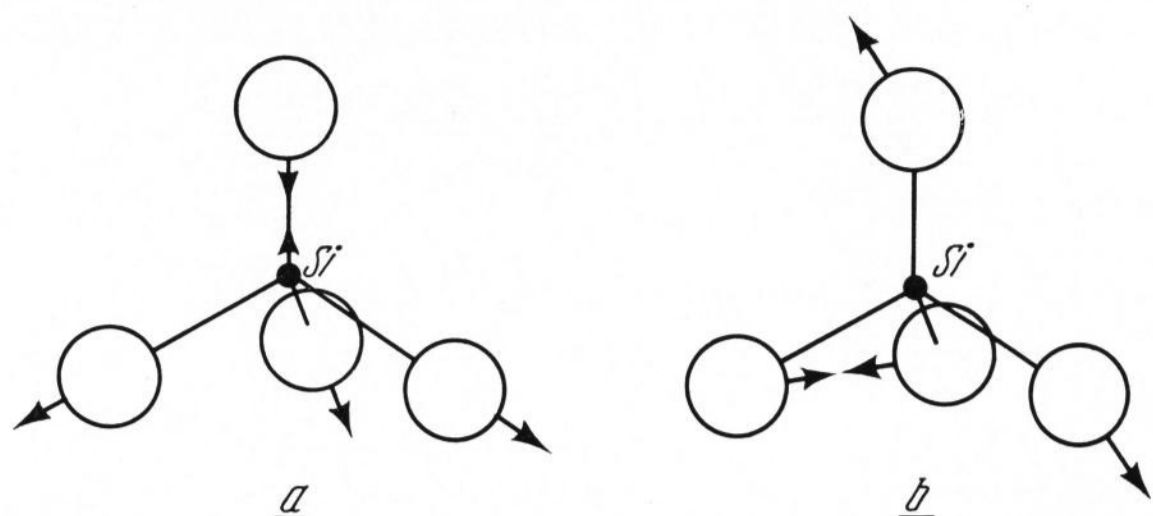


Bild 2. Zwei vereinfachte Beispiele der Schwingungsformen des SiO<sub>4</sub>-Tetraeders.  
(Kreise: O-Atome).

charakter und ebenso auch das Spektrum des Kieselglases (Bild 1). Daraus darf man schließen, daß die SiO<sub>4</sub>-Tetraederstruktur in allen Fällen vorliegt. Aus den Symmetrieeigenschaften des SiO<sub>4</sub>-Tetraeders ergeben sich seine Schwingungsformen (zwei Beispiele davon siehe Bild 2).

Schon seit einiger Zeit arbeitet man daran, durch verschiedene Modelle der Verknüpfung der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder (kettenförmig, in der Ebene, in räumlichem Komplex) die Frequenzen der Silicate zu berechnen [16

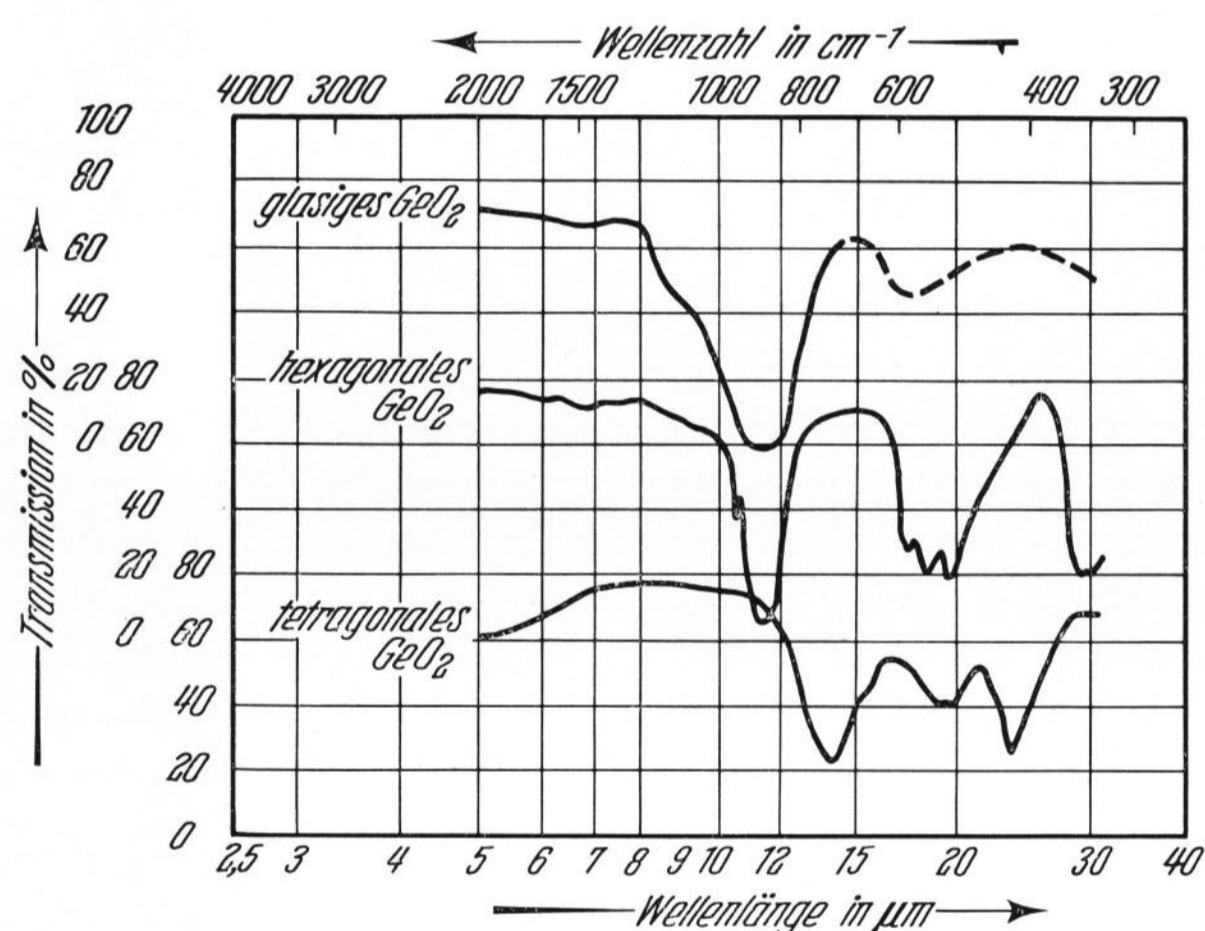


Bild 3. Transmission des glasigen GeO<sub>2</sub> und der hexagonal (vierkoordiniert) und tetragonal (sechskkoordiniert) kristallinen Form nach [19].  
(Pulver in KBr verpreßt.)

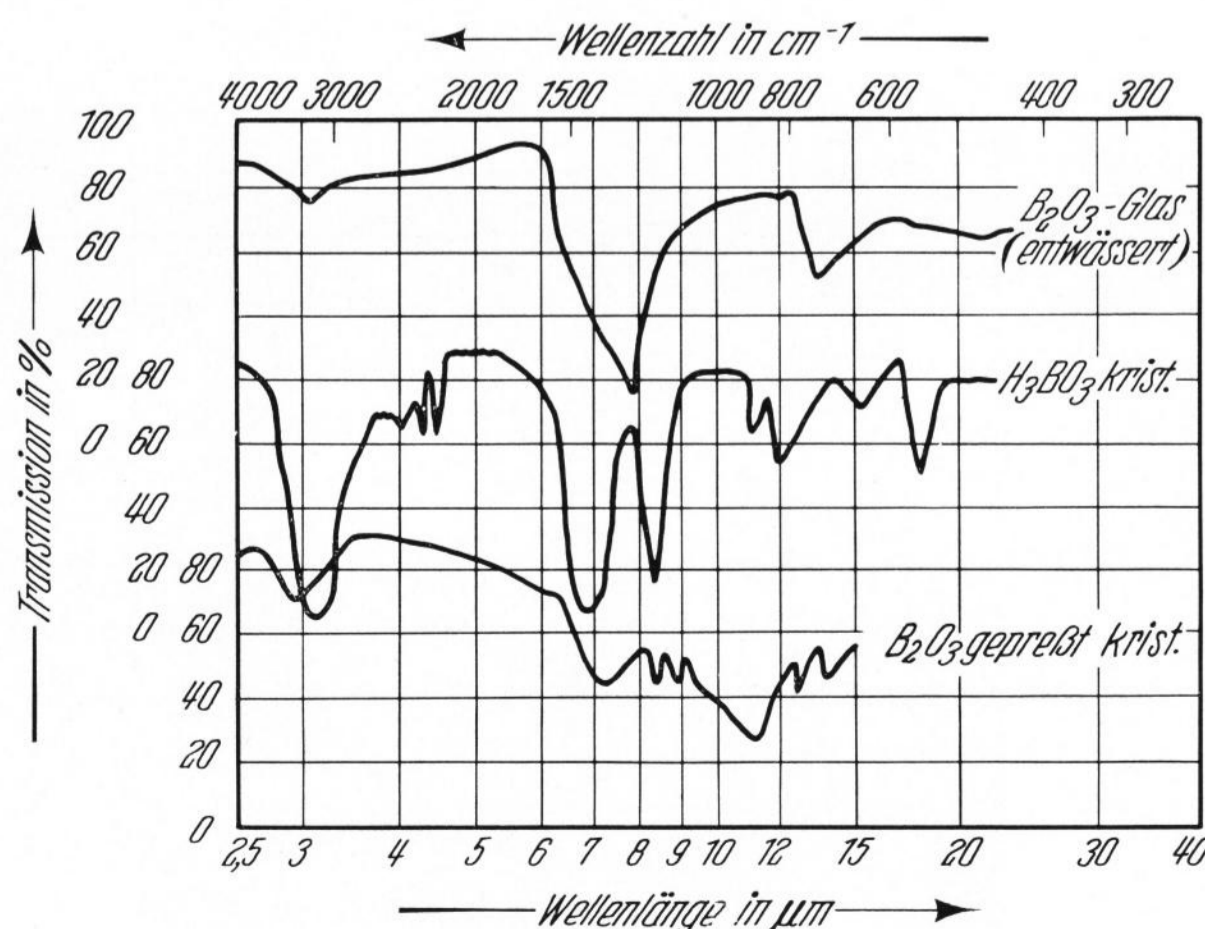


Bild 4. Transmission von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> und gepreßtem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach [27] und [28].  
(Filme etwa 2 μm dick bzw. eingebettetes Pulver).

bis 19]. Man hat diese Methode auch auf Kieselglas angewandt [17 bis 20]. Die Differenzen zwischen berechneten Frequenzen und Experiment sind z. T. groß. Man wird wie erwähnt den Verhältnissen im Glas am ehesten nahekommen, wenn man für die mittleren Abstände zwischen den Ionen und für die Kraftkonstanten nicht singuläre Werte, sondern einen gewissen Wertebereich ansetzt [21]. Dann ergibt auch die Rechnung einen gewissen Frequenzbereich, was die breiten Absorptionsbanden des glasigen Zustandes besser erklärt. Allgemein ist unter den Schwingungsformen die mit der größten Frequenz — bei Kieselglas die Absorptionsbande bei 9 μm — der antisymmetrischen Valenzschwingung ( $\leftarrow \text{SiO} \rightarrow \leftarrow \text{Si}$ ) zuzuordnen, denn hierbei ist die größte Kraftkonstante wirksam. Diese Zuordnung geht auch aus den Spektren organischer Siliciumverbindungen hervor. Die Absorptionsbande bei 12,5 μm wird der symmetrischen Valenzschwingung ( $\text{Si} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{Si}$ ) zugeordnet, die hier ausnahmsweise infrarotaktiv ist. Es wurde gefunden, daß diese Schwingungsform empfindlicher strukturabhängig als andere ist. Man hat sie mit dem Auftreten von ringförmigen Gruppen in Verbindung gebracht [22, 23, 16]. Die nächste starke Absorptionsbande im Kieselglas, die bei 21,5 μm, wird einer Schwingungsform zugeordnet, bei der sich der Winkel Si-O-Si ändert (Biege- oder Deformationsschwingung). An dem Spektrum des α-Quarzes erkennt man, daß mehrere Schwingungstypen dieser Art mit etwas verschiedener Frequenz auftreten können. In diesem Zusammenhang ist eine besonders starke Ähnlichkeit des Spektrums von Kieselglas mit dem des Tridymits auffallend. Die bei kristallinem Quarz beobachteten Banden bei 37 und 78 μm sind bei Kieselglas nicht zu beobachten [21, 24].

## 2.2. Germaniumoxid

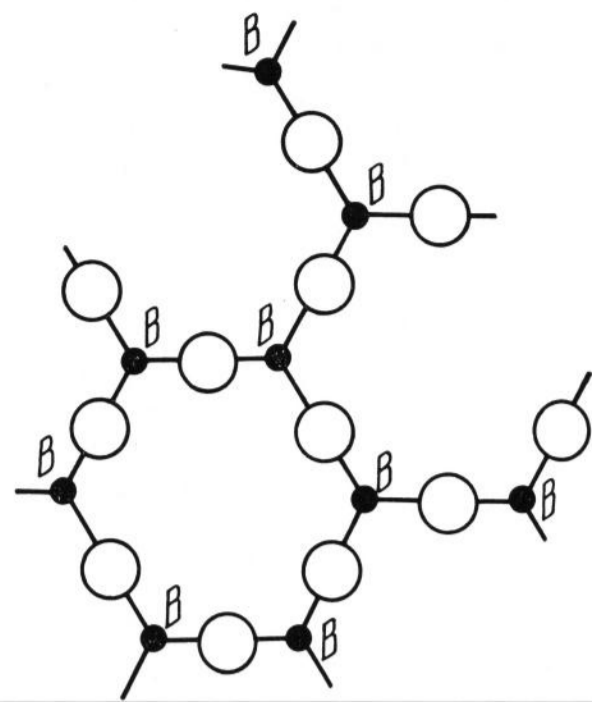
In Bild 3 sind die Spektren des glasigen und der zwei kristallinen Formen des GeO<sub>2</sub> wiedergegeben [19]. Daraus entnimmt man, daß die glasige Form dieselbe Koordinationszahl wie die hexagonale kristalline Form (mit Quarzstruktur) hat, nämlich 4. Die antisymmetrische Ge-O-Ge-Valenz-Streckschwingung liegt bei beiden bei 11,2 μm. Demgegenüber liegt diese Schwingungsform bei tetragonalem GeO<sub>2</sub> (Rutil-Struktur), das die Koordinationszahl 6 hat, bei 14,0 μm. Dies ist ein bekanntes Beispiel dafür, wie die Koordination sich im Spektrum ausdrückt. Die Bande von GeO<sub>2</sub> bei 11,2 μm entspricht der bei 9,0 μm von SiO<sub>2</sub>. Die geringere Frequenz ist durch schwächere Bindungskraft, d. h. den größeren Abstand des Ge-Ions vom Sauerstoffion, und die größere Masse des Ge-Ions verursacht.

## 2.3. Boroxid

Für das Spektrum des wasserfreien B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist die breite Absorptionsbande zwischen 7 und 8 μm besonders charakteristisch, die der antisymmetrischen B-O-Valenz-Streckschwingung zugeordnet wird, und als zweite die Bande 13,5 μm, die durch die antisymmetrische B-O-Biegeschwingung verursacht wird. Das Schwingungsspektrum des ganz entwässerten kristallinen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist bisher nicht gemessen worden. Da Boroxid sehr hygroskopisch ist, muß man die wasserhaltige Form, d. h. die eigentliche Borsäure, beachten, in deren Spektrum die OH-Schwingungen vertreten sind. In Bild 4 ist das Spektrum der Borsäure (trikline Modifikation) angegeben. Die beiden stärksten

Bild 5. Mögliche durchschnittliche Konfiguration von  $B_2O_3$ -Glas über kleine Bereiche.

(Vereinfachte Darstellung; zwischen benachbarten Borsauerstoffdreiecken kann sich stellenweise ein  $H^+$ -Ion befinden.)  
(Kreise: O-Atome).



der hinzugekommenen Banden, die bei  $3,1$  und  $8,4 \mu m$ , betreffen die OH-Valenz- bzw. Biegeschwingung. Auch die anderen Veränderungen des Spektrums gegenüber der entwässerten (glasigen) Form sind relativ gut aufgeklärt [26, 27]. Manche Borsäuregläser sind hygroskopisch (z. B. ein Teil der binären Alkaliboratgläser). Wenn sie sich an Luft befinden, bildet sich in kurzer Zeit ein Film aus  $H_3BO_3$  an der Oberfläche [49]. Es ist anzunehmen, daß manche in der Literatur angegebenen Spektren durch diesen Vorgang verfälscht sind.

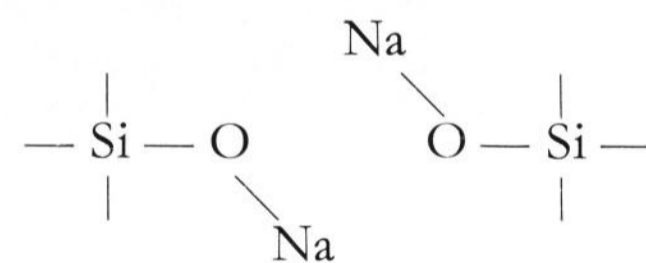
Durch Druckanwendung ( $22000 \text{ atm}$ ) gelingt es, eine dichtere Form von kristallinem  $B_2O_3$  mit merklich verschiedenen Eigenschaften herzustellen [28]. Auch das IR-Spektrum zeigt Veränderungen (Bild 4). Das Bandenmaximum liegt bei  $7,2 \mu m$ , und die zweite breite Bande tritt zwischen  $10$  bis  $11 \mu m$  auf. Man nimmt an, daß das Borion nun auch in Viererkoordination vorliegt. Normalerweise wird das Borion (Bild 5) von drei Sauerstoffionen umgeben, deren andere Valenz mit einem Nachbar-Borion bzw. mit einem H-Ion verbunden ist. Im ungestörten Fall erfolgt die Verknüpfung etwa in einer Ebene; die drei das B umgebenden

O-Ionen bilden ein gleichseitiges Dreieck. Bei höherem Druck werden die Dreiecke verbogen bzw. ineinander geschoben. So kann es Bereiche geben, in denen ein Borion vier Sauerstoffionen gleich nahe um sich hat (tetraedrische Anordnung, d. h. nicht mehr eben). Die Borionen in Viererkoordination verursachen das Hervortreten des Nebenmaximums bei  $7,2 \mu m$  und die Absorption zwischen  $10$  und  $11 \mu m$ . Das Auftreten der Viererkoordination wird bei Boroxidgläsern vielfach beobachtet ebenso wie bei kristallinen Verbindungen. Daher ist deren Spektrum meist viel komplizierter als das einer Substanz mit strenger  $XY_3$ -Struktur. Bei hygroskopischen Gläsern kann — wie erwähnt — noch die Überlagerung von oberflächlich entstandener Borsäure hinzukommen. (Dies ist vermutlich der Grund für die Unterschiede der Spektren in [34] und [51].) Bei unter normalem Druck hergestelltem  $B_2O_3$ -Glas hat die Frequenzberechnung der Schwingungen der Molekülgruppe gemäß Bild 5 eine relativ gute Übereinstimmung ergeben [29].

### 3. Silicatgläser

#### 3.1. Binäre Glassysteme

Die Silicatgläser sind schon lange Gegenstand von infrarotspektroskopischen Untersuchungen, die bis heute andauern [1, 18, 20, 21, 22, 30 bis 42]. Bei den binären Alkalisilicatsystemen ergeben sich systematische Änderungen mit steigendem Alkaligehalt, die bei etwa  $30 \text{ Mol-}\%$  Alkaligehalt besonders auffällig werden (Bild 6). Das Bandenmaximum der antisymmetrischen Si-O-Valenzstretschwingung bei  $1100 \text{ cm}^{-1}$  ( $9 \mu m$ ) nimmt ab und verschiebt sich nach größerer Wellenlänge. Die Bandenbreite nimmt zu, d. h. der Bereich der Si-O-Bindungsstärke (Bereich der Kraftkonstante) wird größer. Die Struktur des Netzwerkes wird durch die Alkalizugabe aufgelockert. Es tritt allmählich eine Aufspaltung der Bande auf, die bei etwa  $30 \text{ Mol-}\%$  Alkaligehalt klar zu erkennen ist. Die Alkalizugabe bewirkt, daß die Brückenbildung der Sauerstoffionen zu Nachbar-Si-Ionen z. T. aufgehoben wird. Es entstehen einseitig an Si gebundene Sauerstoffionen



mit einer schwächeren Kraftkonstanten, die die zusätz-

Bild 6. Reflexionspektrum des Glassystems  $(1 - x) \text{ SiO}_2 \cdot x \text{ Na}_2\text{O}$ , Einfallswinkel  $20^\circ$  nach [31].

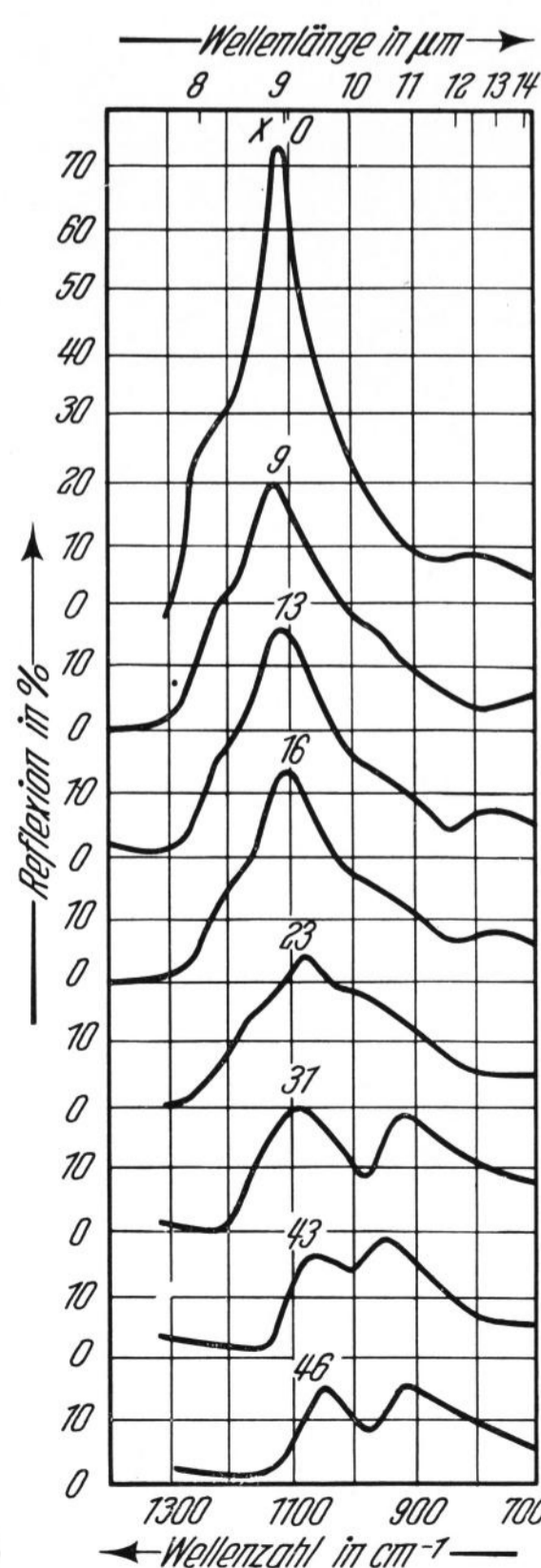
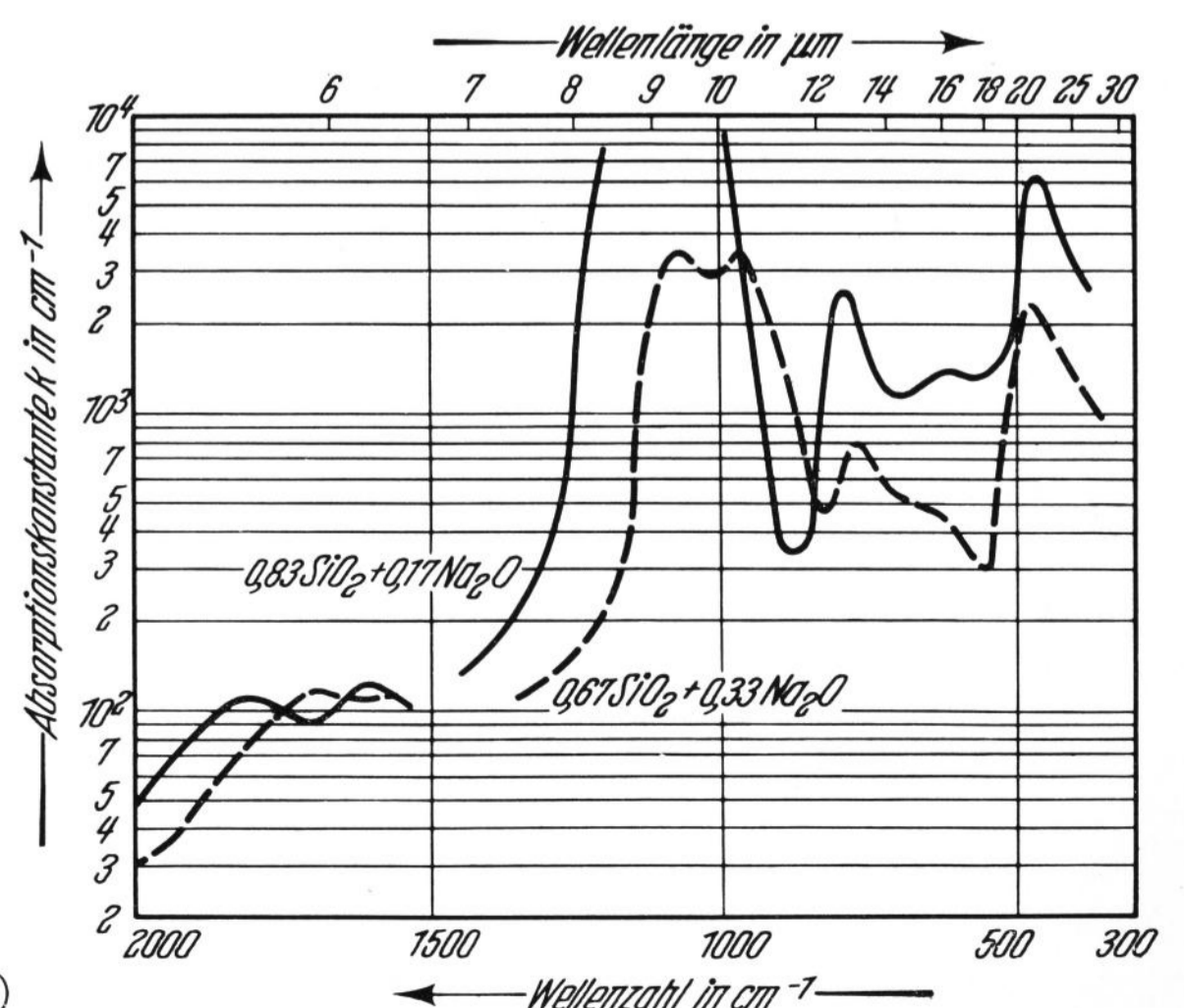


Bild 7. Absorption der Gläser  $0,83 \text{ SiO}_2 \cdot 0,17 \text{ Na}_2\text{O}$  und  $0,67 \text{ SiO}_2 \cdot 0,33 \text{ Na}_2\text{O}$ . (k ist errechnet nach den Werten aus [38] gemäß  $k = 1/d \ln 1/\theta$ ,  $\theta$  = interne Transmission, d = Dicke in cm.)



6)

7)

liche Bande zwischen 10 und 11  $\mu\text{m}$  verursachen. Die ebenfalls zu erwartenden Na-O-Schwingungen haben niedrigere Frequenzen, so daß sie in dem gemessenen Spektralbereich nicht zu erfassen sind.

Im Raman-Spektrum dieser Gläser [15] tritt die 1100  $\text{cm}^{-1}$ -Bande, die entsprechend den Auswahlregeln der Theorie der Molekülgruppenschwingungen bei Kieselglas nicht erscheint, mit steigendem Alkaligehalt immer stärker auf.

Die Infrarotbande bei 780  $\text{cm}^{-1}$  (12,8  $\mu\text{m}$ ) wird mit steigendem Alkaligehalt nach niedrigeren Frequenzen verschoben und ihre Intensität nimmt mit steigendem Alkaligehalt ab (Bilder 6 und 7). Da sie der symmetrischen Si-O-Si-Valenzstreckung zugeordnet ist, ist ein solches Verhalten zu erwarten, denn die Zahl der Si-O-Bindungen nimmt ab. Demgegenüber bleibt die Lage des Maximums der Biegeschwingung bei 470  $\text{cm}^{-1}$  (21  $\mu\text{m}$ ) praktisch unverändert. Das unterschiedliche Verhalten der Bande bei 470  $\text{cm}^{-1}$  von dem der Banden bei 1100 und 780  $\text{cm}^{-1}$  ist ein Beweis für die Verschiedenartigkeit der Schwingungstypen.

Die beschriebenen Vorgänge sind bei den Alkaliionen, Lithium, Natrium, Kalium, praktisch gleich [31, 32, 34]. Lediglich die Größe der Verschiebung der 1100  $\text{cm}^{-1}$ -Bande ist unterschiedlich, und zwar bei Lithium am größten und Kalium am schwächsten (entsprechend der Feldstärke  $z/a^2$  der Kationen,  $z$  = Ladungszahl,  $a$  = Abstand vom O-Atom) [34]. Eine besondere Studie ist den Entglasungserscheinungen gewidmet [36].

Ähnliches Verhalten zeigt das System der Erdalkaliosilicatgläser [31]. Die auftretenden Veränderungen haben denselben Charakter, unabhängig von dem Gewicht des Metalloxides.

Bei dem binären System  $\text{SiO}_2$ -PbO sind die Veränderungen des IR-Spektrums mit steigendem PbO-Gehalt stärker [40 bis 42] als bei dem binären Alkali- bzw. Erdalkalisystem. Die 9  $\mu\text{m}$ -Bande wird nach längeren Wellen (bis etwa 10  $\mu\text{m}$ ) verschoben und verbreitert. Außerdem tritt eine Nebenbande im Bereich 10,5 bis 11,5  $\mu\text{m}$  auf. Bei der molaren Zusammensetzung  $1,0\text{SiO}_2 \cdot 1,06\text{PbO}$  sind beide zu einer breiten Absorptionsbande zwischen 10 und 12  $\mu\text{m}$  verschmolzen, deren Schwerpunkt bei noch höherem PbO-Gehalt bis 11,5  $\mu\text{m}$  verschoben wird. Die längerwellige Komponente der Bande wird wieder dem einseitig an Si gebundenen O-Atom zugeordnet. Sie wird bei der Zusammensetzung  $1\text{SiO}_2 \cdot 2\text{PbO}$  stärker als die kurzwellige Komponente, entsprechend der großen Zahl von einseitig an Si gebundenen O-Atomen. Da man den Bleioxidgehalt sehr groß machen kann, ist es möglich, in diesem System mehr oder weniger stark isolierte  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zu erhalten [35]. Die 12,5  $\mu\text{m}$ -Bande wird ebenfalls nach längeren Wellen verschoben und nimmt ab, bis sie bei der molaren Zusammensetzung  $1\text{SiO}_2 \cdot 1\text{PbO}$  praktisch nicht mehr zu erkennen ist [42].

### 3.2. Mehrkomponentige Gläser

Für die mehrkomponentigen Silicatgläser gilt meistens, daß die 9,5  $\mu\text{m}$ -Bande verbreitert und nach längeren Wellen verschoben wird, entsprechend dem kleiner werdenden Verhältnis der Zahl der Si-Atome zu der der O-Atome. Bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Gläsern gibt es dazu eine Besonderheit. In einem Glas mit den Oxiden

$\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  beobachtet man bei Steigerung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes im Austausch gegen  $\text{SiO}_2$  außer der Verschiebung der 9,5  $\mu\text{m}$ -Bande das Auftreten einer Bande bei 13,5 bis 14,0  $\mu\text{m}$  (Bild 8), die der Valenzschwingung des  $\text{AlO}_4$ -Tetraeders zugeordnet wird [37]. Wenn man bei konstantem Mol-Gehalt  $\text{SiO}_2$  das Al gegen Na austauscht, so wird die Lage der Si-O-Schwingung bei 9,5  $\mu\text{m}$  wenig geändert. Wenn man bei Bleisilicatgläsern einen Teil des Bleis durch andere Metalloxide ersetzt, treten nur geringfügige Änderungen im IR-Spektrum auf [41].

### 4. Germanatgläser

Das System der binären Alkaligermanatgläser zeigt ähnliches Verhalten wie das der Alkalisilicatgläser [45, 46]. Die 11,2  $\mu\text{m}$ -Bande der antisymmetrischen Ge-O-Valenzschwingung verschiebt sich mit steigendem Alkaligehalt nach längeren Wellen und verbreitert sich. Bei etwa 25 Mol-% Alkaligehalt beginnt eine Aufspaltung der Bande. Auch hier ist die Erklärung, daß mit steigendem Alkaligehalt einseitig an Ge gebundene O-Atome auftreten mit etwas kleinerer Kraftkonstante. Die Bande bei 18  $\mu\text{m}$  wird bei den Systemen  $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$  mit steigendem Alkaligehalt ebenfalls verbreitert, abgeschwächt und nur geringfügig nach längeren Wellen verschoben. Bei den binären Systemen mit K-, Cs-, Rb-Oxid wird die 18  $\mu\text{m}$ -Bande jedoch nicht breiter, sondern schmaler.

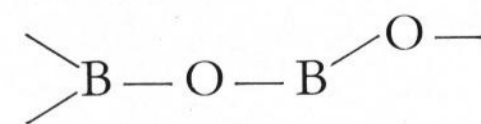
Da die infraroten Schwingungen der Germanatgläser bei größeren Wellenlängen liegen, ist die Durchlässigkeit dieser Gläser im kurzwelligen IR weitreichender als die der Silicatgläser. Sie werden daher als infrarotdurchlässiges optisches Material verwandt (siehe auch Abschnitt 7. und 8.).

### 5. Boratgläser

Boratgläser sind in den letzten 20 Jahren mehrfach untersucht worden [47, 32, 48, 34, 49, 42, 28, 27, 50, 51, 29, 52, 53, 54, 55]. Der erwähnte Wechsel in der Sauerstoffkoordination des Bors wird im IR-Spektrum oft beobachtet. Die binären AlkaliboratSysteme [32, 48, 34, 51] zeigen ähnliche Veränderungen im IR-Spektrum, unabhängig von der Art des Alkalimetalls [32]. Die Absorption bei 6,9  $\mu\text{m}$ , die im reinen  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas als Nebenbande der 7,9  $\mu\text{m}$ -Bande erscheint, wird mit steigendem Alkaligehalt intensiver und bei etwa 25%  $\text{R}_2\text{O}$ -Gehalt übertrifft sie diese (Bild 9). Die B-O-Biegeschwingung bei 14  $\mu\text{m}$  wird mit steigendem Alkaligehalt vermindert. Nach [32] wird die 6,9  $\mu\text{m}$ -Bande mit dem Auftreten von viererkoordiniertem Bor in Verbindung

gebracht, d. h. einer Gruppe  $\begin{array}{c} > \text{B} - \text{O} - \text{B} \\ | \\ \vdots \end{array}$ , während

die 7,9  $\mu\text{m}$ -Bande der  $\begin{array}{c} > \text{B} - \text{O} - \text{B} < \\ & \diagdown \quad \diagup \end{array}$ -Schwingung zugeordnet wird. Außerdem treten mit steigendem Alkaligehalt Banden bei 9,5 und 10,5  $\mu\text{m}$  auf, die sowohl mit der Viererkoordination als auch durch einseitig an Bor gebundenen O-Ionen



in Verbindung gebracht werden. Der zweite Grund entspricht der Interpretation der breiten Bande 10 bis 11  $\mu\text{m}$  bei den binären Silicatgläsern. Der Gang des Intensitätsverhältnisses zweier dieser Banden, z. B. der bei 7,9  $\mu\text{m}$  zu der bei 10,5  $\mu\text{m}$ , zeigt z.T. eine Unregelmäßigkeit bei



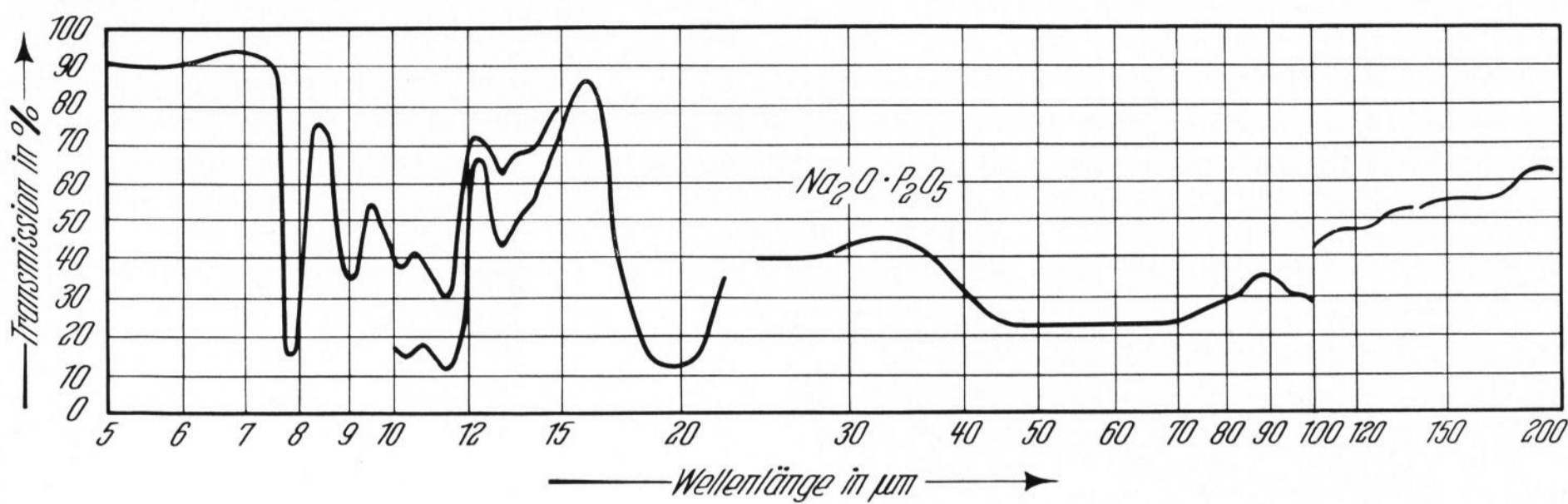


Bild 11. Transmission von  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Glas nach [62].  
(Dicke der Filme 1 bis 2  $\mu\text{m}$ .)

koordination bei 45% Mol-%  $\text{PbO}$  [58]; in diesem Fall sind die Interpretationen der IR-Spektroskopie und der Kernresonanzspektroskopie in besserer Übereinstimmung als bei den Alkaliboratgläsern.

### 6. Phosphatgläser

Die Phosphatgläser zeichnen sich im molekularen Aufbau durch Kettenbildung aus. Das wahrscheinlichste Modell sind  $\text{PO}_4$ -Tetraeder mit zwei brückenbildenden O-Atomen zu den Nachbarn [59, 62]. Dabei sind die P-Atome nicht auf einer Geraden angeordnet, sondern in Zick-Zack-Form. Die Berechnung der Schwingungsspektren nach diesem Modell ergibt gute Übereinstimmung mit der Messung für binäre Phosphatglassysteme [62], obwohl diese Vorstellung schematisierend ist. In Wirklichkeit bestehen je nach Mengenanteil weiterer Kationen mehr oder weniger Quervernetzungen, die offenbar für das Schwingungsspektrum von geringerer Bedeutung sind. Es liegen Messungen an  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Gläsern im Bereich von 2 bis 200  $\mu\text{m}$  vor (Bild 11), und es zeigt sich, daß die verschiedenen Metalloxide nur geringen Einfluß auf das Schwingungsspektrum der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder-Kette besitzen. Die (hauptsächlich kovalenten) Bindungskräfte innerhalb des Tetraeders überwiegen stark. Daher ist auch bei hohem Alkali- bzw. Erdalkalioxidgehalt keine Änderung der Koordination des Phosphats zu erkennen.

Wenn sich das Verhältnis  $\text{R}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  vergrößert, wird die Bande zwischen 11,0 und 11,5  $\mu\text{m}$  nach kürzeren Wellenlängen verschoben [60]. Bei höheren Metalloxydgehalten wird die Kettenlänge der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder verringert und dadurch die sonst ungewöhnliche Verschiebung der Bande nach kürzeren Wellenlängen bewirkt.

### 7. Andere Oxidgläser

$\text{As}_2\text{O}_3$  kann in zwei kristallinen Formen auftreten, kubisch und monoklin, und in glasiger Form. Das IR-Spektrum der glasigen Form (Bild 12) ist praktisch gleich dem der kubischen Form [63, 64]. Es zeichnet sich durch drei Hauptbanden bei 12,5  $\mu\text{m}$  (mit Nebenbande bei 12  $\mu\text{m}$ ), 20,7 und 29,7  $\mu\text{m}$  aus. In dem binären System  $\text{As}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$  wird die 12,5  $\mu\text{m}$ -Bande mit steigendem  $\text{PbO}$ -Gehalt nach größeren Wellenlängen verschoben [64] (weitere binäre Gläser siehe [41]).

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  kommt in rhombischer und kubischer Form vor. Glas entsteht erst, wenn man es zusammen mit anderen Oxiden, die nicht glasbildend zu sein brauchen, schmilzt. Ein Beispiel  $0,83 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0,17 \text{ Na}_2\text{O}$  ist in Bild 12 angegeben [66]. Das Spektrum hat denselben Charakter wie das der kubisch kristallinen Form des  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (nicht abgebildet, siehe auch [64]). Die  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Gläser haben meist keine gute chemische Beständigkeit. Zugabe von  $\text{PbO}$  macht sie beständig gegen Feuchtigkeit [67].

$\text{TeO}_2$  bildet ebenfalls erst Glas, wenn ein anderes Oxid beigegeben wird. Das Spektrum hat den Charakter der tetragonal-kristallinen Form [64, 35]. Spektren von  $\text{TeO}_2$ -Gläsern mit verschiedenen Oxiden findet man in [41, 68].

Auch  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bildet mit anderen Oxiden zusammen Gläser, die z. T. bessere Infrarotdurchlässigkeit zeigen als Silicatgläser [69, 70].

Ein weiteres Glassystem mit besonderer Infrarotdurchlässigkeit ist  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  und weitere Oxide, z. B.  $\text{BaO}$  oder  $\text{MgO}$  [71 bis 73]. Eine Zusammenstellung der infrarotdurchlässigen Gläser findet man in [70 und 74]. Von den letzten in diesem Abschnitt erwähnten Gläsern ist meist nur die Durchlässigkeit von etwa 2 mm dicken Proben bekannt, nicht aber das IR-Spektrum im Gebiet der Molekülschwingung.

### 8. Nichtoxidische Gläser

Das Interesse an beständigem optischen Material, das besonders weit in den infraroten Spektralbereich hinein durchlässig ist, hat in letzter Zeit die Entwicklung nichtoxidischer Gläser verstärkt. Infrarote Eigenfrequenzen liegen um so niedriger, je schwerer die Atome sind und je kleiner die Kraftkonstante ist. Im Falle der Oxidgläser kennt man das am Vergleich der  $\text{SiO}_2$ -Gläser mit  $\text{GeO}_2$ -Gläsern bzw.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Gläsern. Die Eigenfrequenzen werden niedriger, wenn man den Sauerstoff durch Schwefel, Selen oder Tellur austauscht [75 bis 80]. Am bekanntesten ist das  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Glas, dessen Durchlässigkeit in 2 mm Schichtdicke bis etwa 12  $\mu\text{m}$  reicht. Die schwachen Banden im Bereich von 8 bis 12  $\mu\text{m}$  rühren von nicht gebundenem Schwefel her [87] (eine andere Ursache kann  $\text{As}_2\text{O}_3$  sein). Messungen im langwelligen Infrarot sind in [86] zu finden. Auch mehrere Dreistoffsysteme sind inzwischen untersucht worden:  $\text{As-S-Tl}$  [81, 82],  $\text{As-S-Br}$  [83, 84],  $\text{As-S-Ge}$  [87],  $\text{As-S-Te}$  [117],  $\text{Ge-Se-Te}$  [118] sowie das Monoselenid  $\text{AsSe}$  [85]. In vielen Fällen ist das Gebiet der starken Absorption noch nicht untersucht. Die Dreistoffsysteme schmelzen meist bei sehr niedrigen Temperaturen bis herab zu 100 °C.

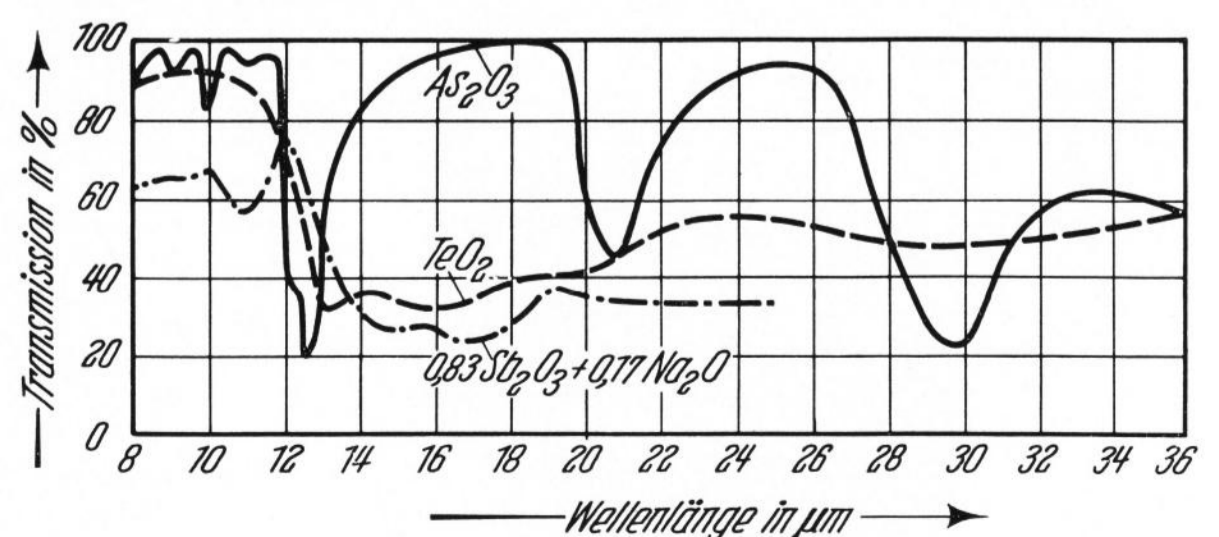


Bild 12. Transmission von  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Glas,  $\text{TeO}_2$ -Glas und  $0,83 \text{ Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,17 \text{ Na}_2\text{O}$ -Glas aus [65 und 66].  
(Pulver mit Paraffinöl aufgeschwämmt.)

Daher ist ihre Anwendungsmöglichkeit eingeschränkt. (Zusammenfassende Berichte über die Chalcogenidgläser siehe [119 bis 121].) An dieser Stelle sei das glasige Selen erwähnt, dessen optische Eigenschaften auch in letzter Zeit untersucht wurden [88 bis 90].

### 9. Wassergehalt

Das Infrarotspektrum gibt wichtige Auskünfte über den Wassergehalt und den -einbau im Festkörper [91]. Die unter normalen Bedingungen geschmolzenen Gläser enthalten einen geringen Betrag Wasser in der Größenordnung von 0,02 bis 0,2 Gew.-%, der trotzdem gut im Infrarotspektrum zu erkennen ist. Hauptsächlich erfaßt man die O-H-Valenzschwingung im Bereich von  $2,8 \mu\text{m}$ , die meistens eine Beeinträchtigung oder die Grenze der Infrarotdurchlässigkeit der Gläser verursacht. Ihre Breite und Intensität wird von der chemischen Zusammensetzung des Glases wesentlich beeinflusst. Außer dieser können in der Nachbarschaft nach längeren Wellen weitere Banden auftreten, die von O-H-Schwingungen herrühren, und zwar bei  $3,6$ ,  $4,3$ ,  $4,8 \mu\text{m}$  (Bild 13). Es hängt von der chemischen Zusammensetzung des Glases ab, welche dieser Banden auftritt und welches Verhältnis ihre Intensitäten zueinander haben. Bei den binären Alkaligläsern — z. B. in Mol-%:  $15 \text{ R}_2\text{O}-85 \text{ SiO}_2$  — nimmt die Intensität der  $3,6 \mu\text{m}$ -Bande gegenüber der  $2,8 \mu\text{m}$ -Bande systematisch zu, je schwerer das Alkali-metalloxid ist. Bei  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläsern nimmt die  $3,6 \mu\text{m}$ -Bande mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ab und stattdessen die Intensität der  $2,8 \mu\text{m}$ -Bande zu. Die nur wenig gestörte OH-Valenzschwingung (sogen. freie OH-Schwingung) verursacht Absorption bei etwa  $2,8 \mu\text{m}$ . Wenn aber dem Wasserstoff der OH-Gruppe ein weiteres Sauerstoffatom sehr nahe gelagert ist, tritt eine Erniedrigung der Frequenz, d. h. eine Vergrößerung der Wellenlänge ein (Wasserstoffbrückenbindung). Bei Silicatgläsern sind zwei Typen von Wasserstoff-Brückenbindungen nämlich bei  $3,6$  und  $4,3 \mu\text{m}$  zu beobachten (Deutung siehe [92 und 98]). Als Erklärung für die O-H-Bande bei  $4,8 \mu\text{m}$ , die auch in Kristallen auftritt, wird in [91] eine gehinderte Deformationsschwingung angegeben. Bei Boratgläsern ist immer die OH-Bande bei  $2,8 \mu\text{m}$  stark ausgeprägt. Sie hat eine unsymmetrische Form. Maxima in der Nachbarschaft treten nur bei sehr hohem Alkaligehalt auf [97]. Die Me-O-H-Deformationsschwingung im Bereich um  $6 \mu\text{m}$  ist ebenfalls in Gläsern nachgewiesen worden [41, 94, 99], sie kann beträchtlich nach längeren Wellen verschoben sein.

Man hat die O-H-Valenzschwingungen zur quantitativen Bestimmung des Wassergehaltes im Glas herangezogen, indem man die Absorptionskonstante im Maximum oder die Integralintensität einer bzw. mehrerer Wasserbanden an zwei Glasproben mit unterschiedlichem Wassergehalt gemessen hat und die aus dem Glas (durch Schmelzen im Vakuum) extrahierte Wassermenge chemisch bestimmte [92, 95 bis 98]. Es ist ein systematischer Anstieg des Eichfaktors mit der Wellenlänge zu beobachten. Bei Gläsern mit verschiedener chemischer Zusammensetzung ergeben sich unterschiedliche Eichfaktoren. Man kann zur Eichung auch die Protonenresonanz zu Hilfe nehmen [99]. (Über die infrarotspektroskopische Bestimmung des Wassergehaltes bei Kieselglas siehe [95].) Im allgemeinen ist die vom Glas aufgenommene Wasserdampfmenge proportional der Wurzel aus dem Wasserdampfpartialdruck, d. h. das Wasser

reagiert chemisch, es werden O-H-Gruppen eingebaut und nicht  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle. Auch die oberflächliche Wasserabsorption ist infrarotspektroskopisch untersucht worden [100 bis 102].

### 10. Temperatureinfluß

Während früher [1] der Temperatureinfluß auf das Infrarotspektrum von Gläsern nur bis zu Temperaturen, bei denen das Glas fest ist, untersucht wurde, ist man in letzter Zeit bis in den Bereich oberhalb der Einfrieretemperatur vorgedrungen [103, 104, 106 bis 109, 116]. Ein besonderer Antrieb dazu war die Absicht, die Wärmeübertragung in der Schmelze zu errechnen. Den entscheidenden Beitrag dazu liefert die Strahlung. Zur Berechnung der Strahlungsleitung [110] ist die Kenntnis des spektralen Absorptions- bzw. Emissionsvermögens erforderlich. An Kieselglas hat man das Emissionsvermögen bis  $2100^\circ\text{C}$  direkt gemessen [113]. Aber auch für die Fragen der Struktur des Festkörpers sind die Messungen bei verschiedener Temperatur von Bedeutung. Die Messungen im kurzwelligen Spektralbereich geben Auskunft über die Veränderungen der O-H-Schwingungen. Im allgemeinen beobachtet man, daß die  $2,8 \mu\text{m}$ -Bande nur wenig von der Temperatur beeinflusst wird, dagegen nimmt die  $3,6 \mu\text{m}$ -Bande stark mit steigender Temperatur ab. Durch die Vergrößerung der Atomabstände wird die Zahl der O-H-Gruppen mit Wasserstoffbrückenbindungen verringert.

Das Infrarotspektrum erlaubt, die Veränderung des Oxydationszustandes von Eisen zu verfolgen [104, 115, 116]. Beim Schmelzen an Luft nimmt die FeO-Bande bei  $1,2 \mu\text{m}$  irreversibel ab. Das Eisen ist in den dreiwertigen Zustand übergegangen, in dem es keine Absorption im kurzwelligen Infraroten hat [104, 115]. Die Neigung zum Übergang in die höhere Oxydationsstufe ist bei den Glastypen unterschiedlich stark. Der Temperatureinfluß auf die Absorption anderer färbender Oxide siehe [116]. Die Entwässerung von  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas bei höheren Temperaturen wird in [114] mit Infrarotmessungen direkt beobachtet.

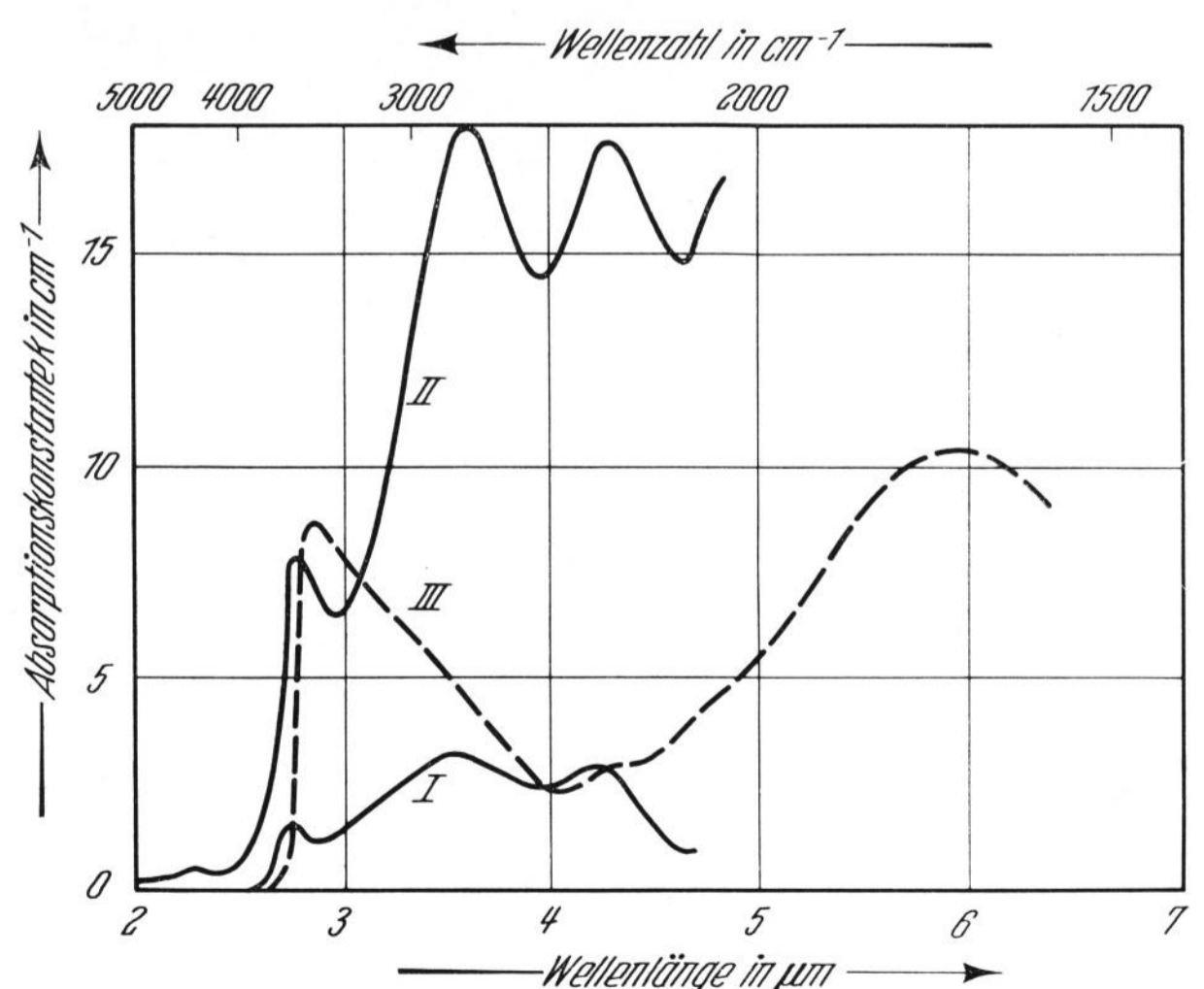


Bild 13. OH-Absorption in Gläsern verschiedener Zusammensetzung in Gew.-%.

Kurve I:  $85,3 \text{ SiO}_2-14,7 \text{ Na}_2\text{O}$ , unter normalen Bedingungen erschmolzen, Kurve II:  $85,3 \text{ SiO}_2-14,7 \text{ Na}_2\text{O}$ , Wasserdampf in die Schmelze geleitet, Kurve III:  $57 \text{ SiO}_2, 20 \text{ TiO}_2, 9 \text{ Na}_2\text{O}, 9 \text{ K}_2\text{O}$  und  $4 \text{ B}_2\text{O}_3$ .

Es ist die Differenz der Absorptionsspektren der wasserhaltigen und einer entwässerten Probe aufgetragen aus [99].

Der Temperatureinfluß im Gebiet der Eigenschwingung der Glasbildner besteht in einer Verschiebung der Banden nach größeren Wellenlängen. Bei Kieselglas [107, 112, 118] nimmt außerdem das Maximum der  $8,8\mu\text{m}$ -Bande stark ab und die Breite zu. Bei  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas [112] ist die Abnahme des Maximums der  $7,8\mu\text{m}$ -Bande nur gering, die  $14\mu\text{m}$ -Bande (Biegeschwingung) bleibt in Intensität und Frequenz auffälligerweise unverändert. Bei beiden Glasbildnern bleibt auch im geschmolzenen Zustand der Charakter des Spektrums erhalten. Dies zeigt an, daß die grundlegende Struktur dieser Glasbildner bereits im geschmolzenen Zustand vorliegt. Die  $9\mu\text{m}$ -Bande von Kieselglas bei etwa  $1300^\circ\text{C}$  ist ähnlich

breit wie die eines  $15\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-75\text{SiO}_2$ -Glases (in Gew.-%). Man entnimmt daraus, daß die Netzwerk-wandler  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  in dieser Konzentration eine vergleichbare Störung des  $\text{SiO}_2$ -Netzwerkes verursachen wie die Temperaturbewegung bei  $1300^\circ\text{C}$ .

Die Untersuchungen bei tiefen Temperaturen [105, 112, 21] zeigen, daß sich die Lage und Breite der Banden bei Gläsern nur wenig ändern, im Gegensatz zu einigen Kristallen. Die bei Zimmertemperatur vorliegenden Atomabstände sind wesentlich durch den im Einfrierbereich eingefrorenen Ordnungszustand gegeben und die Erniedrigung der Temperatur unter Zimmertemperatur hat nur noch geringen Einfluß darauf.

### 11. Literatur

- [1] SCHÄFER, CL. und MATOSI, F.: Das ultrarote Spektrum. Berlin: Springer 1930.
- [2] HERZBERG, G.: Molecular spectra and molecular structure. Vol. 2: Infrared and Raman-spectra of polyatomic molecules. London: Van Nostrand 1951.
- [3] BRÜGEL, W.: Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Darmstadt: Steinkopff 1954. [Ref. Glastechn. Ber. 27 (1954) S. 350.]
- [4] LECOMTE, P. J.: Spectroscopie dans l'infrarouge. In: Handbuch der Physik. Bd. 26. Berlin: Springer 1958. S. 244—937.
- [5] WILSON, E. B., DECIUS, J. C. und CROSS, P. C.: Molecular vibrations. London: McGraw Hill 1955.
- [6] NAKAMOTO, K.: Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. New York, London: Wiley 1963.
- [7] SIEBERT, H.: Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Berlin: Springer 1966.
- [8] BRILLOUIN, L.: Wave propagation in periodic structures. New York: McGraw Hill 1946.
- [9] BORN, M. und HUANG, K.: Dynamical theory of crystal lattices. London: Clarendon Press 1954.
- [10] GENZEL, L.: Optische Absorption von Festkörpern durch Gitterschwingungen. In: Festkörperprobleme. Bd. 6. Braunschweig: Vieweg 1967. S. 32—65.
- [11] BILZ, H.: Theorie der Gitterschwingungen und ihrer Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung. In: Festkörperprobleme. Bd. 6. Braunschweig: Vieweg 1967. S. 222—238.
- [12] Handbuch der Physik. Bd. 25, T. 2b. Berlin: Springer. [In Vorb.]
- [13] ANDERSON, O. L.: The Debye temperature in vitreous silica. Phys. Chem. Solids 12 (1959) S. 41—52.
- [14] ANDERSON, O. L.: Lattice dynamics of glass. In: The structure of glass. Vol. 6. New York: Consultants Bureau 1966. S. 25—31.
- [15] SIMON, I.: Infrared studies of glass. In MACKENZIE, J. D. (Hrsg.): Modern aspects of the vitreous state. Vol. 1. London: Butterworths 1960. S. 120—151.
- [16] MATOSI, F.: Vibration frequencies and binding forces in some silicate groups. J. chem. Phys. 17 (1949) S. 679 bis 685.
- [17] SAKSENA, B. D.: Infrared absorption studies of some silicate structures. Trans. Faraday Soc. 57 (1961) S. 242 bis 258. [Ref. Glastechn. Ber. 35 (1962) S. 293.]
- [18] STEPANOV, B. I. und PRIMA, A. M.: Vibrational spectra of silicates. Part 1: Calculation of the frequencies of the spectral lines of silicates. Part 2: Interpretation of the spectra of glasses. Optics and Spectroscopy 4 (1958) S. 734—749 und 5 (1958) S. 15.
- [19] LIPPINCOTT, E. R., VALKENBURG, A. VAN, WEIR, C. E. und BUNTING, E. N.: Infrared studies on polymorphs of silicon dioxide and germanium dioxide. J. Res. nat. Bur. Stand. 61 (1958) S. 61—70. [Ref. Glastechn. Ber. 33 (1960) S. 102.]
- [20] ZARZYCKI, J. und NAUDIN, F.: Sur l'interprétation des spectres d'adsorption infrarouge de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  et  $\text{BeF}_2$  vitreux et des verres  $\text{SiO}_2\text{-X}_2\text{O}$ ,  $\text{GeO}_2\text{-X}_2\text{O}$  et  $\text{BeF}_2\text{-XF}$ . Verr. et Réfract. 14 (1960) S. 113—123. [R. f. Glastechn. Ber. 37 (1964) S. 264.]
- [21] SU, G. J., BORRELLI, N. F. und MILLER, A. R.: An interpretation of the infrared spectra of silicate glasses. Phys. and Chem. Glasses 3 (1962) S. 167—176. [Ref. Glastechn. Ber. 37 (1964) S. 264.]
- [22] MATOSI, F. und BLUSCHKE, H.: Das ultrarote Reflexionsspektrum von Gläsern. Z. Phys. 108 (1938) S. 295 bis 313.
- [23] MATOSI, F. und BRONDER, O.: Das ultrarote Absorptionsspektrum einiger Silicate. Z. Phys. 111 (1938) S. 1 bis 17. [Ref. Glastechn. Ber. 17 (1939) S. 116.]
- [24] GEICK, R.: Der Brechungsindex von kristallinem und geschmolzenem Quarz im Spektralbereich um  $100\mu$ . Z. Phys. 161 (1961) S. 116—122. [Ref. Glastechn. Ber. 35 (1962) S. 252.]
- [25] RANDALL, C. M. und RAWCLIFFE, R. D.: Refractive index of Ge, Si and fused quartz in the far infrared. Appl. Optics 6 (1967) S. 1889—1895.
- [26] BETHELL, D. E. und SHEPPARD, N.: The infrared spectrum and structure of boric acid. Trans. Faraday Soc. 51 (1955) S. 9—15.
- [27] PARSONS, J. L. und MILBERG, M. E.: Vibrational spectra of vitreous  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . J. Amer. ceram. Soc. 43 (1960) S. 326—330. [Ref. Glastechn. Ber. 34 (1961) S. 225.]
- [28] DACHILLE, F. und ROY, R.: A new high-pressure form of  $\text{B}_2\text{O}_3$  and inferences on cation coordination from IR spectroscopy. J. Amer. ceram. Soc. 42 (1959) S. 78 bis 80. [Ref. Glastechn. Ber. 33 (1960) S. 146.]
- [29] BORRELLI, N. F. und SU, G. J.: An interpretation of the infrared spectra of vitreous boron oxide. Phys. and Chem. Glasses 4 (1963) S. 206—212. [Ref. Glastechn. Ber. 38 (1965) S. 294.]
- [30] SMEKAL, A.: Ultrarot- und Raman-Spektren von Oxidgläsern. Glastechn. Ber. 22 (1949) S. 177—179.
- [31] SIMON, J. und McMAHON, H. O.: Study of some binary silicate glasses by means of reflection in infrared. J. Amer. ceram. Soc. 36 (1953) S. 160—164. [Ref. Glastechn. Ber. 27 (1954) S. 257.]
- [32] JELLYMAN, P. E. und PROCTER, J. P.: Infrared reflection spectra of glasses. J. Soc. Glass Technol. 39 (1955) S. 173 T—192 T. [Ref. Glastechn. Ber. 31 (1958) S. 316.]
- [33] HOUZIAUX, L.: Spectres d'absorption de quelques verres de silices dans l'infrarouge entre 2 et  $24\mu$ . Silic. ind. 21 (1956) S. 491—500. [Ref. Glastechn. Ber. 31 (1958) S. 99.]
- [34] MOORE, H. und McMILLAN, P. W.: A study of glasses consisting of oxides of elements of low atomic weight. Part 1—3. J. Soc. Glass Technol. 40 (1956) S. 66 T bis 161 T. [Ref. Glastechn. Ber. 30 (1957) S. 522.]
- [35] ADAMS, R. V. und DOUGLAS, R. W.: The absorption of infrared radiation and the structure of glasses. Glastechn. Ber. 32K (1959) S. VII/12—24.
- [36] FLORINSKAJA, W.: Die ultraroten Reflexionsspektren einiger Silicate des Systems  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ . Silikattechn. 11 (1960) S. 364—367. [Ref. Glastechn. Ber. 34 (1961) S. 225.]
- [37] DAY, D. E. und RINDONE, G. E.: Properties of soda aluminosilicate glasses. Part 1—2. J. Amer. ceram. Soc. 45 (1962) S. 489—504. [Ref. Glastechn. Ber. 37 (1964) S. 261.]
- [38] HANNA, R. und SU, G. J.: Infrared absorption spectra of sodium silicate glasses from 4 to  $30\mu$ . J. Amer. ceram. Soc. 47 (1964) S. 597—601.
- [39] AWGUSTINIK, A. I. und SINTSOWA, I. T.: IR-Spektren und mechanische Eigenschaften von Gläsern des Systems  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  bei teilweisem Ersatz von  $\text{K}_2\text{O}$

- durch CaO, MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedinii, Khim. i Khim. Tekhnol.* **7** (1964) S. 274—279.
- [40] PEPPERHOFF, W.: Ultrarote Reflexionsspektren binärer Blei-Silicat-Gläser. *Z. Elektrochem.* **58** (1954) S. 520 bis 522. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 163.]
- [41] HEATON, H. M. und MOORE, H.: A study of glasses consisting mainly of the oxides of elements of high atomic weight. Part 1—3. *J. Soc. Glass Technol.* **41** (1957) S. 3T—85T. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 317.]
- [42] ABOU-EL-AZM, A. und HUSSEIN, A. L.: Infrared transmission of glasses containing high proportions of lead oxide in relation to their structure. *Glastechn. Ber.* **32K** (1959) S. VI/66—83.
- [43] TARTE, P.: Les possibilités de la spectrométrie infrarouge pour l'étude de la structure des verres. *Rev. univ. Mines* **18** (1962) S. 384—395.
- [44] BLAIN, B. J. und DOUGLAS, R. W.: Infrared optical constants of glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **6** (1965) S. 233—239. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 64.]
- [45] MURTHY, M. K. und AGUAYO, J.: Studies in germanium oxide systems. Part 2: Phase equilibria in the system Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub>. *J. Amer. ceram. Soc.* **47** (1964) S. 444 bis 447.
- [46] MURTHY, M. K. und KIRBY, E. M.: Infrared spectra of alkali-germanate glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **5** (1964) S. 144—146. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 375.]
- [47] ANDERSON, S.: Investigation of structure of glasses by their infrared reflection spectra. *J. Amer. ceram. Soc.* **33** (1950) S. 45—51. [Ref. *Glastechn. Ber.* **23** (1950) S. 108.]
- [48] ANDERSON, S., BOHON, R. L. und KIMPTON, D. D.: Infrared spectra and atomic arrangement in fused boron oxide and soda borate glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **38** (1955) S. 370—377. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 90.]
- [49] BRÜCKNER, R. und SCHOLZE, H.: Über Ultrarotbanden von frisch hergestelltem und verwittertem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Glas. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 417—422.
- [50] KROGH-MOE, J.: New evidence on the boron coordination in alkali borate glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **3** (1962) S. 1—6. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 261.]
- [51] BORRELLI, N. F., MCSWAIN, B. D. und SU, G. J.: Infrared spectra of vitreous boron oxide and sodium borate glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **4** (1963) S. 11—21. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 64.]
- [52] BOBOVICH, Y. S.: The spectroscopic manifestation of the coordination transitions of boron in some vitreous systems. *Optics and Spectroscopy* **15** (1963) S. 412 bis 416. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 375.]
- [53] BRAY, P. J. und O'KEEFE, J. G.: Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of alkali borate glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **4** (1963) S. 37—46. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 380.]
- [54] BUES, W., FÖRSTER, G. und SCHMITT, R.: Strukturen von Schmelzen im System Alkaliorthoborat-Metaborat. *Z. anorg. allg. Chem.* **344** (1966) S. 148—156.
- [55] POCH, W.: Eigenschaften und Aufbau von NaF-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gläsern. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 261—267.
- [56] SIDOROV, T. A.: A comparison of the results of investigations of the NMR and infrared spectra of sodium borate glasses. *Optics and Spectroscopy* **18** (1965) S. 218 bis 220.
- [57] KROGH-MOE, J.: Interpretation of the infrared spectra of boron oxide and alkali borate glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **6** (1965) S. 46—54. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 261.]
- [58] BRAY, P. J., LEVENTHAL, M. und HOOPER, H. O.: Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of lead borate glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **4** (1963) S. 47—66. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 380.]
- [59] BUES, W. und GEHRKE, H.-W.: Schwingungsspektren von Schmelzen, Gläsern und Kristallen des Natrium-di-, -tri- und -tetraphosphats. *Z. anorg. allg. Chem.* **288** (1956) S. 291—306. Schwingungsspektren geschmolzener, glasiger und kristallisierter hochpolymerer Phosphate. *Z. anorg. allg. Chem.* **288** (1956) S. 307—323.
- [60] WILLIAMS, D. J., BRADBURY, B. T. und MADDOCKS, W. R.: Studies of phosphate melts and glasses. Part 3: Infrared spectra of some binary phosphate and phosphate-fluoride glasses. *J. Soc. Glass Technol.* **43** (1959) S. 337T—351T. Part 4: Densities and volumes of mixing in the binary system sodium metaphosphate-potassium metaphosphate. *J. Soc. Glass Technol.* **43** (1959) S. 352T—358T. [Ref. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 421.]
- [61] MURTHY, M. K., MÜLLER, A. und WESTMAN, A. E. R.: Phosphate-halide systems. Part 1: Constitution of NaPO<sub>3</sub>-NaF glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **46** (1963) S. 530—535. Part 2: Infrared spectra of glasses in the system NaPO<sub>3</sub>-NaF. S. 558—559. Part 3: Constitution of glasses in the system NaPO<sub>3</sub>-LiF. *J. Amer. ceram. Soc.* **47** (1964) S. 375—378. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 227.]
- [62] SHIH, C. K. und SU, G. J.: Infrared spectra of binary metaphosphate glasses. VII<sup>e</sup> Congrès International du Verre, Brüssel 1965. *Compte rendu. Charleroi: Inst. Nat. Verre* 1965. I.3.3/48.
- [63] CHEREMISINOV, V. P.: Vibrational spectrum and structure of the arsenic trioxide molecule. *Optics and Spectroscopy* **7** (1959) S. 293—296.
- [64] ADAMS, R. V.: Infrared absorption and the structure of glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **2** (1961) S. 101—110. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 361.]
- [65] CHEREMISINOV, V. P.: Vibrational spectra and the structure of some oxides in crystalline and glassy states. *Tr. fiz. Inst., Akad. Nauk SSSR* **25** (1964) S. 153—208. Engl. Übers. in: *Proc. P. N. I ebedev Phys. Inst. Acad. Sci. USSR* **26** (1965) S. 127—175.
- [66] BISHAY, A. M. und ASKALANI, P.: Properties of antimony glasses in relation to structure. VII<sup>e</sup> Congrès International du Verre, Brüssel 1965. *Compte rendu. Charleroi: Inst. Nat. Verre* 1965. I.3.1/24.
- [67] HEDDEN, W. A. und KING, B. W.: Antimonate glass for infrared-transmitting windows. *J. Amer. ceram. Soc.* **43** (1960) S. 387—388. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 435.] Antimony oxide glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **39** (1956) S. 218—222. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 32.]
- [68] JAMES, J. A. und STANWORTH, J. E.: Infrared transmission properties of black tellurite glasses. *J. Soc. Glass Technol.* **38** (1954) S. 421T—424T, 425T bis 435T [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 62.]
- [69] HEYNES, M. S. R. und RAWSON, H.: Bismuth trioxide glasses. *J. Soc. Glass Technol.* **41** (1957) S. 347T bis 349T. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 357.]
- [70] LIN, F. C.: Infrared transmission of several non-silicate glass systems. *Glass Ind.* **44** (1963) S. 19—23, 87—91, 102. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 521.]
- [71] FLORENCE, J. M., GLAZE, F. W. und BLACK, M. H.: Infrared transmittance of some calcium aluminate and germanate glasses. *J. Res. nat. Bur. Stand.* **55** (1955) S. 231—237. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 439.]
- [72] HAFNER, H. C., KREIDL, N. J. und WEIDEL, R. A.: Optical and physical properties of some calcium aluminate glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **41** (1958) S. 315 bis 323.
- [73] BLAU, H. H.: Infrared transmitting glasses. *Glastechn. Ber.* **32K** (1959) S. VII/6—10. KREIDL, N. J.: Discussion of the paper by H. H. BLAU: Infrared transmitting glasses. *Glastechn. Ber.* **32K** (1959) S. VII/10—11.
- [74] FAULSTICH, M.: Infrarotdurchlässige Gläser. In: Beiträge zur angewandten Glasforschung. Stuttgart: Wiss. Verl.-Ges. 1959. S. 269—286. [Ref. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 426.]
- [75] FRERICHS, R.: New optical glasses transparent in the infrared up to 12 μ. *Phys. Rev.* **78** (1950) S. 643. [Ref. *Glastechn. Ber.* **23** (1950) S. 320.] New optical glasses with good transparency in the infrared. *J. opt. Soc. Amer.* **43** (1953) S. 1153—1157. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 488.]
- [76] FRASER, W. A. und JERGER, J.: Arsenic trisulfide: A new infrared transmitting glass. *J. opt. Soc. Amer.* **43** (1953) S. 332. [Vortragsref.] FRASER, W. A.: A new triaxial system of infrared glasses. *J. opt. Soc. Amer.* **43** (1953) S. 823. [Vortragsref.]
- [77] GLACE, F. W., BLACKBURN, D. H., OSMALOV, J. S., HUBBARD, D. und BLACK, M. H.: Properties of arsenic sulfide glass. *J. Res. nat. Bur. Stand.* **59** (1957) S. 83 bis 92.
- [78] RODNEY, W. S., MALITSON, I. H. und KING, T. A.: Refractive index of arsenic trisulfide. *J. opt. Soc.*

- Amer. **48** (1958) S. 633—636. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 201.]
- [79] HILSUM, C.: The absorption edge of arsenic-sulphur-selenium mixtures. Proc. phys. Soc. **74** (1959) S. 667—669.
- [80] VASHKO, A., PROKOPOVA, G., KOLOMIETS, B. T., PAVLOV, B. V. und SHILO, V. P.: Absorption spectra of glasses of the system  $As_2S_3$ - $As_2Se_3$ . Optics and Spectroscopy **12** (1962) S. 149—150. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 370.]
- [81] FLASCHEN, S. S., PEARSON, A. D. und NORTHOVER, W. R.: Formation and properties of low-melting glasses in the ternary systems As-Tl-S, As-Tl-Se and As-Se-S. J. Amer. ceram. Soc. **43** (1960) S. 274—278. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 223.]
- [82] MCDERMOTT, P. S., POWELL, R. L. und STACK, E. R.: Infrared measurement of the optical constants of the low melting temperature glass system of 30% arsenic—34% sulfur—36% thallium. Infrared Phys. **1** (1961) S. 167—174.
- [83] FISCHER, A. G. und MASON, A. S.: Properties of an As-S-Br glass. J. opt. Soc. Amer. **52** (1962) S. 721—722.
- [84] DEEG, E. W.: Physikalische Eigenschaften von Gläsern der Systeme Arsen-Schwefel-Halogen. In: Advances in Glass Technology. New York: Plenum Press 1962. S. 348—355. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 520.]
- [85] ZORINA, E. L. und DEMBOVSKI, S. A.: Infrared absorption of arsenic monoselenide. Optics and Spectroscopy **18** (1965) S. 284—285.
- [86] EDMOND, J. T. und REDFEARN, M. W.: Infrared study of  $As_2Se_3$ -type glasses in the wavelength range 1,25 to 25  $\mu$ . Proc. phys. Soc. **81** (1963) S. 380—382. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 379.]  
EDMOND, J. T., ANDERSON, A. und GEBBIE, H. A.: Far infrared study of  $As_2Se_3$ -type glasses. Proc. phys. Soc. **81** (1963) S. 378—379. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 379.]
- [87] SAVAGE, J. A. und NIELSEN, S.: Preparation and properties of Ge-As-S glasses. VII<sup>e</sup> Congrès International du Verre, Brüssel 1965. Comptes rendus. Charleroi: Inst. Nat. Verre 1965. III.2/105.
- [88] GOBRECHT, H. und TAUSEND, A.: Optische Eigenschaften und Bändermodelle des Selen. Z. Phys. **161** (1960/61) S. 205—220.
- [89] SRB, I. und VASHKO, A.: A contribution to the absorption spectrum of amorphous selenium in the infrared region. Czechoslov. J. Phys. **11B** (1961) S. 664—667.
- [90] VASHKO, A.: Optical constant of amorphous selenium from roentgen to far infrared region. J. opt. Soc. Amer. **55** (1965) S. 894—895.
- [91] LECOMTE, J.: Le spectre infrarouge et l'étude de l'eau dans les solides. P. 1. J. Chim. phys. **50** (1953) S. C53 bis C74.
- [92] SCHOLZE, H.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. 1—6. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 81—88, 142 bis 152, 278—281, 314—320, 381—386, 421—426.
- [93] ADAMS, R. V. und DOUGLAS, R. W.: Infrared studies on various samples of fused silica with special reference to the bands due to water. J. Soc. Glass Technol. **43** (1959) S. 147T—158T. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 225.]
- [94] ADAMS, R. V.: Infrared absorption due to water in glasses. Phys. and Chem. Glasses **2** (1961) S. 39—49. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 133.]
- [95] HETHERINGTON, G. und JACK, K. H.: Water in vitreous silica. Part 1. Phys. and Chem. Glasses **3** (1962) S. 129 bis 133. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 263.]
- [96] FRANZ, H. und SCHOLZE, H.: Die Löslichkeit von  $H_2O$ -Dampf in Glasschmelzen verschiedener Basizität. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 347—356.
- [97] FRANZ, H.: Solubility of water vapor in alkali borate melts. J. Amer. ceram. Soc. **49** (1966) S. 473—477. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 312.]
- [98] FRANZ, H. und KELEN, T.: Erkenntnisse über die Struktur von Alkali-Silicatgläsern und -schmelzen aus dem Einbau der OH-Gruppen. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 141—148.
- [99] MÜLLER-WARMUTH, W., SCHULZ, G. W., NEUROTH, N., MEYER, F. und DEEG, E.: Protonen in Gläsern. Z. Naturforsch. **20a** (1965) S. 902—917.
- [100] FOLMAN, M. und YATES, D. J. C.: Perturbation effects due to hydrogen bonding in physical absorption studied by length-change and infrared-techniques. Proc. Roy. Soc. **A246** (1958) S. 32—51.
- [101] McDONALD, R. S.: Study of the interaction between hydroxyl groups of aerosil silica and absorbed non-polar molecules by infrared spectrometry. J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) S. 850—854. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 143.]
- [102] SIDOROV, A. N.: Investigation of the spectra of the adsorption of water on porous glass as a function of the degree of hydration of its surface. Optics and Spectroscopy **8** (1960) S. 424—426.
- [103] GENZEL, L.: Messung der Ultrarot-Absorption von Glas zwischen 20 und 1360 °C. Glastechn. Ber. **24** (1951) S. 55—63.
- [104] NEUROTH, N.: Der Einfluß der Temperatur auf die spektrale Absorption von Gläsern im Ultraroten. T. 1. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 242—249; T. 2: **26** (1953) S. 66—69.
- [105] SIMON, I. und MCMAHON, H. O.: Study of the structure of quartz, cristobalite, and vitreous silica by reflection in infrared. J. chem. Phys. **21** (1953) S. 23—30. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 144.]
- [106] GROVE, F. J. und JELLYMAN, P. E.: The infrared transmission of glass in the range room temperature to 1400 °C. J. Soc. Glass Technol. **39** (1955) S. 3—15. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 369.]
- [107] NEUROTH, N.: Der Temperatureinfluß auf die optischen Konstanten von Glas im Gebiet starker Absorption. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 411—422.
- [108] GASKELL, P. H.: Thermal properties of silica. Part 1: Effect temperature on infrared reflection spectra of quartz, cristobalite and vitreous silica. Trans. Faraday Soc. **62** (1966) S. 1493—1504.
- [109] GROVE, F. J. und CHARNOCK, H.: The thermal conductivity of molten glass: A comparison of theory and experimental. Glastechn. Ber. **32K** (1959) S. VII/24—28.
- [110] CZERNY, M. und GENZEL, L.: Zur Berechnung des Strahlungsstromes im Glasbad von Schmelzwannen. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 1—7.  
GEFFCKEN, W.: Zur Fortleitung der Wärme in Glas bei hohen Temperaturen. T. 1. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 392—396; T. 3: **29** (1956) S. 42—49.  
HUHMANN-KOTZ, I.: Über den Energietransport in Glasschmelzen. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 189—197.  
GARDON, R.: A review of radiant heat transfer in glass. J. Amer. ceram. Soc. **44** (1961) S. 305—312. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 336.]
- [111] PARKER, C. J. und NORDBERG jr., M. E.: Infrared transmittance at high temperature using a double-beam spectrophotometer. J. opt. Soc. Amer. **49** (1959) S. 856 bis 859.
- [112] MARKIN, E. P. und SOBOLEV, N. N.: Infrared reflection spectrum of boric anhydride and fused quartz at high temperatures. Opt. and Spectroscopy **9** (1960) S. 309 bis 312. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 293.]
- [113] WENTINK jr., T. und PLANET jr., W. G.: Infrared emission spectra of quartz. J. opt. Soc. Amer. **51** (1961) S. 595—600.
- [114] MACKENZIE, J. D., McDONALD, R. S. und MURPHY, W. K.: Infrared spectroscopy of melts and hygroscopic glasses. Rev. sci. Instrum. **32** (1961) S. 118—121. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 409.]
- [115] SWARTS, E. I. und COOK, L. M.: Photosensitivity of reduced silicate glasses containing iron. VII<sup>e</sup> Congrès International du Verre, Brüssel 1965. Comptes rendus. Charleroi: Inst. Nat. Verre 1965. I.3.1/23.
- [116] COENEN, M.: Durchstrahlung des Glasbades bei Farbgläsern. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 1—10.
- [117] KOLOMIETS, B. T. und PAVLOV, B. V.: The optical parameters of vitreous arsenic chalcogenides. Optics and Spectroscopy **22** (1967) S. 149—151.
- [118] MUIR, J. A. und CASHMAN, R. J.: Ge-Se-Te — A new infrared-transmitting chalcogenide glass. J. opt. Soc. Amer. **57** (1967) S. 1—3. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 404.]
- [119] SAVAGE, J. A. und NIELSEN, S.: Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1 and 20  $\mu$  — A state of the art review. Infrared Phys. **5** (1965) S. 195—204.
- [120] HILTON, A. R.: Nonoxide chalcogenide glasses as infrared optical materials. Appl. Opt. **5** (1966) S. 1877—1882.
- [121] HILTON, A. R.: Nonoxide chalcogenide infrared transmitting glasses. Glass Ind. **48** (1967) S. 550, 552—554, 600. (47292)