

Abstand des Verhältnisses Si/Sr in den Auslaugungsprodukten von seinem „Soll-Wert“ im Glas bei dem Glas I/8 geringer als bei dem Glas I/10. Die Unterschiede zwischen den Verhältnissen Si/Na und Si/Sr in den Auslaugungsprodukten auf der einen und in der jeweiligen Glassubstanz auf der anderen Seite sind auf jeden Fall so groß, daß der Wasserangriff nicht als

Lösungsvorgang betrachtet werden kann, wodurch eine altbekannte Erfahrung bestätigt wird. Die Auslaugung von Sr ist ebensowenig wie die von Si ein Diffusionsvorgang. Die Frage, ob die Auslaugung von Na ein Diffusionsvorgang ist, bleibt weiterhin offen, zumal hierfür die Erfüllung des „Wurzel-Zeit“-Gesetzes zwar eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung ist.

Literatur

- [1] BEATTIE, J. R.: The reaction between water and vitreous silicates. *Trans. Faraday Soc.* **49** (1953) S. 1059–1065.
 [2] ŽAGAR, L. und SCHILLMÖLLER, A.: Über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Wasserauslaugung von Glasoberflächen. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 109–116.
 ŽAGAR, L. und HORINA, K. H.: Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Wasserauslaugung von Kalk-Natron-Gläsern. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 235–245.
 [3] O. Verf.: Normblatt DIN 12111 (Januar 1962): Prüfung von Glas. Bestimmung der Wasserbeständigkeit (Grieß-Titrationsverfahren) und Einteilung der Gläser in hydrolytische Klassen. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 265.] (48361)

DK 539.213.1:666.1.031.13:666.113.311'27:666.113.311'185:535.346.61:543.422.4

Struktur und Eigenschaften von Gläsern und glasbildenden Schmelzen

Teil III. Untersuchungen über die Struktur abgeschreckter Alkaliborat- und Alkaliphosphatgläser mittels Infrarot*)

Von KLAUS-PETER MÜLLER, Clausthal

(Auszugsweise vorgetragen auf der 42. Glastechnischen Tagung am 15. Mai 1968 in Würzburg)

(Mitteilung aus dem Institut für Steine und Erden, Lehrstuhl für Steine und Erden (Glas und Keramik), der Technischen Universität Clausthal)

(Eingegangen am 10. Mai 1968)

Es wird über infrarot-reflexionsspektroskopische Untersuchungen an abgeschreckten Alkaliboratschmelzen im Bereich von 5 bis 50 Mol-% Alkalioxid in den Systemen $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ und an abgeschreckten Alkaliphosphatschmelzen der Systeme $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ im Bereich zwischen 50 und 62,5 bzw. 60 Mol-% Alkalioxid berichtet. Die Auswertung der Spektren der Alkaliborate bestätigt eindeutig den Befund von BRAY, daß bei etwa 40 Mol-% Alkalioxid BO_4 -Tetraeder in maximaler Konzentration vorliegen. Es wird gezeigt, daß bei 50 Mol-% Alkalioxid in abgeschreckten Schmelzproben BO_4 -Tetraeder nachweisbar sind. Die Berechnung von YUNITSKII und TARASOV über die Abhängigkeit des BO_4 -Tetraedergehaltes von der Schmelzzusammensetzung wird damit bestätigt.

Die quantitative Auswertung der Reflexionsspektren von Alkaliphosphatschmelzen führt zu einer Bestätigung papierchromatografischer Befunde, wonach bei mehr als 50 Mol-% Alkalioxidgehalt keine ringförmigen Polyphosphate in Gläsern vorliegen. Es wird gezeigt, daß die mittlere Kettenlänge von Polyphosphaten infrarot-reflexionsspektroskopisch bestimmt werden kann.

Die Anschauungen über die Struktur oxidischer glasbildender Schmelzen gehen auch heute noch weit auseinander. Dies liegt unter anderem daran, daß es schwierig ist, Strukturuntersuchungen im geschmolzenen Zustand durchzuführen. Weiter verbreitet ist dagegen das Verfahren, strukturelle Aussagen über den geschmolzenen Zustand auf Grund der Untersuchungsergebnisse an unter extremen Bedingungen abgeschreckten Schmelzproben zu treffen. Diese letzteren Untersuchungen haben unter anderem den großen Vorteil, unter erheblich einfacheren experimentellen Bedingungen durchführbar zu sein, unterliegen jedoch der Ungewißheit, die in der Extrapolation auf das Gebiet hoher Temperaturen liegt. Im folgenden wird über infrarot-spektroskopische Untersuchungen an abgeschreckten Alkaliborat- und Alkaliphosphatschmelzproben berichtet, die zur weiteren Bestätigung des vom Verfasser entworfenen Strukturmodells für Alkaliboratschmelzen im Vergleich zu Alkaliphosphatschmelzen durchgeführt wurden [33].

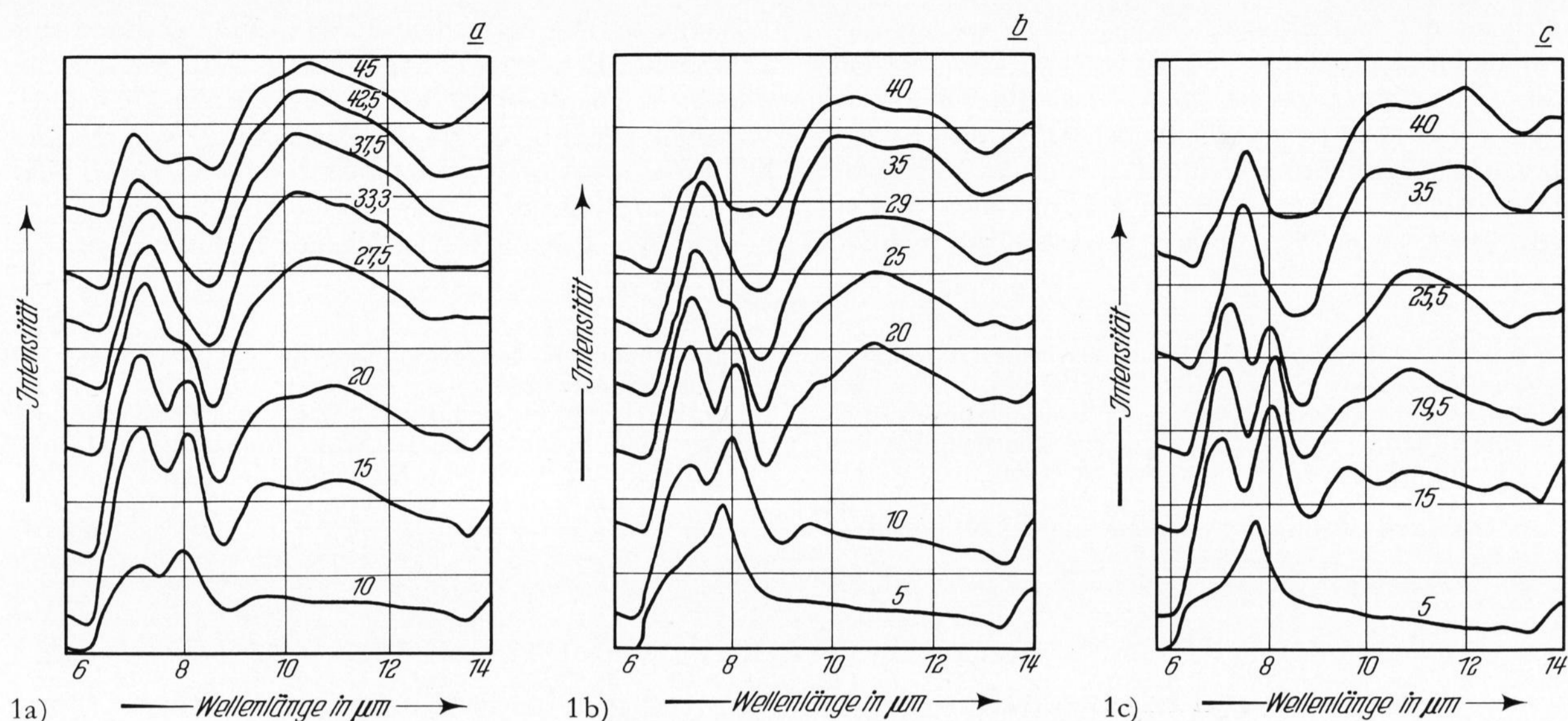
1. Struktur geschmolzener Alkaliborate und abgeschreckter Alkaliboratschmelzen

Die Struktur geschmolzener Alkaliborate ist umstritten. Während BOCKRIS und MELLORS [7] und SOLOMIN [44] in Boratschmelzen die Existenz diskreter

Boratanionen annehmen, betrachten andere Verfasser die Existenz diskreter Anionen als zweifelhaft [47, 54]. BOCKRIS und MELLORS [7] entwerfen ein Bild für die von ihnen angenommenen Boratanionen, deren aufbauende Struktureinheiten B-O-Sechsringe, B-O-Achtringe und B-O-Zwölfringe darstellen. Oberhalb 50 Mol-% Alkalioxidgehalt sollen dann in zunehmendem Maße kettenförmige Anionen mit der Struktureinheit $\text{B}_n\text{O}_{2n+1}^{(n+2)-}$ entstehen. Ähnliche Anschauungen vertritt KROGH-MOE [22 bis 25, 27].

Die in Alkaliboratschmelzen vorhandenen Struktureinheiten müssen sich zumindest in scharf abgeschreckten Schmelzproben auffinden lassen. Infrarotspektroskopisch sollten Änderungen in der Lage der Schwingungsbanden und in der Intensität der Banden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben auftreten, wenn eine neue Struktureinheit gebildet und eine andere instabil wird. KROGH-MOE [22 bis 25, 27] vertritt die Anschauung, daß bei 20 Mol-% Alkalioxid ein äquimolares Gemisch aus Pentaborat- und Triboratgruppen vorliegt. Diese Gruppen sollen bei 33 Mol-% Alkali-

*) Auszug aus der Dissertation „Die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate und -phosphate in Abhängigkeit von der Temperatur und der Alkalioxid-Konzentration“ des Autors, Fakultät für Bergbau-, Hütten- und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal vom 9. Februar 1968.



Bilder 1a bis c. Infrarot-Reflexionsspektren abgeschreckter Schmelzen,

a) Lithiumborate mit 10, 15; 20; 27,5; 33,3; 37,5; 42,5 und 45 Mol-% Li_2O ,b) Natriumborate mit 5; 10; 20; 25; 29; 35 und 40 Mol-% Na_2O , c) Kaliumborate mit 5; 15; 19,5; 25,5; 35 und 40 Mol-% K_2O .

oxid in die Diboratgruppen überführt werden. Auf Grund der Symmetrie der Struktureinheiten sagt KROGH-MOE [27] voraus, daß eine Vielzahl infrarotaktiver Schwingungsbanden beobachtbar sein müssen. Diese Banden lassen sich in kristallinen Bormineralen durchaus nachweisen [46]. In Boratgläsern gelingt es jedoch nicht, die Vielzahl der Banden aufzufinden. SIDOROV [43] zeigt dagegen eine andere Deutungsmöglichkeit für die Infrarotspektren von Alkaliboratgläsern. Häufiger verwendet wird in der Literatur eine Zuordnung der Infrarotspektren nach Gruppenfrequenzen für das triangulare BO_3 -Polyeder und für die tetraedrische BO_4 -Gruppe [2, 3, 5, 6, 15, 19, 21, 30, 31, 36]. Ein Gemisch aus den Zuordnungsverfahren von KROGH-MOE [27] und der Zuordnung nach charakteristischen Frequenzen für BO_3 - und BO_4 -Polyeder verwendet QUAN [37]. SIDOROV [43] dagegen interpretiert die Infrarotspektren von Natriumboratgläsern durch Annahme der Überführung

einer B_4O_6 -Molekel in ein $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -Anion. Für eigene Untersuchungen, über deren Ausführung im experimentellen Teil berichtet wird und die infrarot-reflexionspektroskopisch durchgeführt werden, wird die Zuordnung nach Gruppenfrequenzen für BO_3 - und BO_4 -Gruppen verwendet.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Alkaliboratgläsern sind in der Literatur bekannt [1, 2, 3, 5, 8, 15, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 31, 37, 43], Untersuchungen systematischer Art bei geringer Änderung des Alkalioxidgehaltes zwischen zwei Gläsern fehlen jedoch. Auch erstreckt sich der Untersuchungsbereich im allgemeinen nur bis etwa 33 Mol-% Alkalioxid, obgleich die Glasbildungsgrenze für Natrium- und Kaliumboratgläser bei 38 Mol-% Alkalioxid, für Lithiumboratgläser bei 44 Mol-% liegt [20]. Bei sehr scharfer Abschreckung, wie die zu eigenen Untersuchungen verwendete Abschreckung zwischen zwei Metallplatten, lassen sich noch nicht-kristalline Proben mit 40 Mol-% Na_2O oder K_2O und 50 Mol-% Li_2O erhalten. Als Einschmelztemperatur wird bei allen untersuchten Proben eine Temperatur von 950 °C gewählt. Die Variation des Alkalioxidgehaltes beträgt im Mittel 2 Mol-%. In den Bildern 1a bis c ist eine Auswahl der Reflexionsspektren abgeschreckter Proben zusammengestellt. Die Spektren zeigen bei geringen Alkalioxidgehalten zunächst zwei Banden bei 6 und 8 μm . Mit steigendem Alkalioxidgehalt ändert sich das Intensitätsverhältnis dieser Banden, und es entstehen zwei neue, breite Banden im Bereich von 9 bis 12 μm . Die Bande bei 9,5 μm geht bei sehr hohen Alkalioxidgehalten in der sehr breiten Bande bei 10 bis 12 μm auf. Die Lage der Banden ändert sich nicht sehr stark. Die in Bild 2 gezeigte Verschiebung der Bande bei 10 bis 12 μm wird durch die Ungenauigkeit bei der Zahlenangabe für breite Banden beeinflusst. Die Spektren der Natrium- und Kaliumborate verhalten sich analog zu den Lithiumboraten. Zur Interpretation der Spektren kann man mit KROGH-MOE [27] annehmen, daß sich die von ihm vorausgesagte Vielzahl der Banden

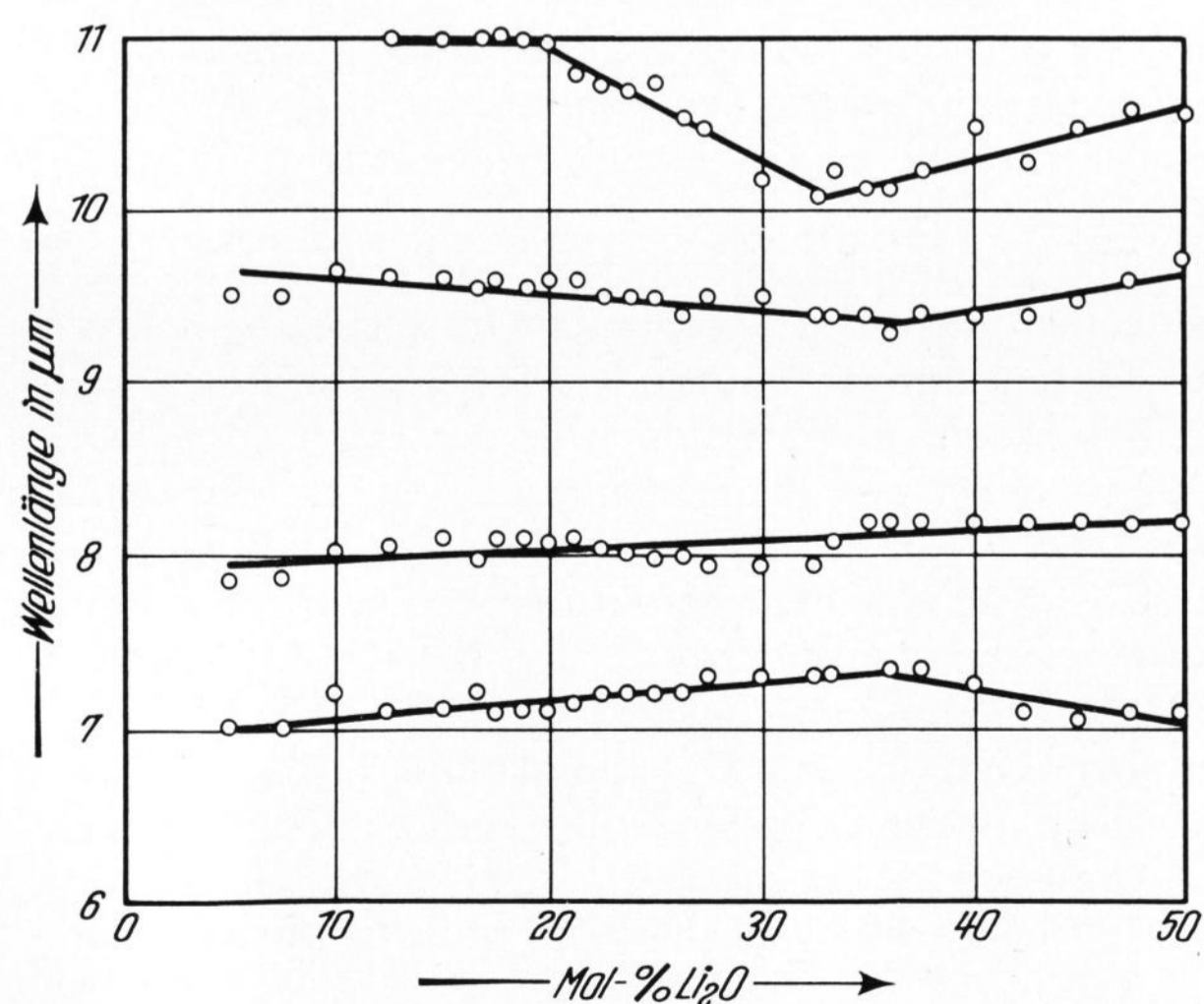


Bild 2. Lage der Banden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lithiumborate.

zu einer resultierenden, breiten Bande im Bereich von 10 bis 12 μm zusammenlagert. Dagegen spricht jedoch, daß sich die Spektren des nicht-kristallinen und des kristallinen Metaborates grundsätzlich unterscheiden (Bild 3). Kristallinen Metaboraten wird die Struktur eines $(\text{BO}_2^-)_3$ -Ringes zugeschrieben [12, 16, 17, 29]. QUAN [37] nimmt an, daß auch Gläser mit 50 Mol-% Alkalioxid aus $(\text{BO}_2^-)_3$ -Ringern aufgebaut werden. Auch BOCKRIS und MELLORS [7] nehmen als Strukturelement einer Metaboratschmelze den $(\text{BO}_2^-)_3$ -Ring an. Eine einheitliche Interpretation der Spektren kann man jedoch geben, wenn man folgende Zuordnung der Banden wählt [15, 30]:

B ^{III} -O-Valenzschwingung	6,9 bis 7,5 μm ,
B ^{IV} -O-Valenzschwingung	10 bis 12 μm ,
B ^{III} -O-B ^{III} -Schwingung	$\approx 8 \mu\text{m}$,
B ^{III} -O-B ^{IV} -Schwingung	$\approx 9,5 \mu\text{m}$.

Die Indizierung zeigt den Koordinationszustand des B³⁺-Ions an. Mit Hilfe dieser Zuordnung ergibt sich mit Bild 3 der Befund, daß in einer abgeschreckten Schmelze mit 50 Mol-% Li₂O und 50 Mol-% B₂O₃ BO₄-Tetraeder in nennenswerter Menge vorhanden sind. Eine Deutung der Bandenverbreiterung für die B^{IV}-O-Valenzschwingung kann auf Grund der Schwingungsdämpfung nach ANDERSON [4, 5] gegeben werden, die sich bei Verkleinerung der Kraftkonstanten beim B^{III}-B^{IV}-Übergang [19] stark bemerkbar macht.

Eine Zusammenstellung über die möglichen Reaktionen beim Einbau eines O²⁻-Ions gibt BRAY [9].

$$\gamma_4 = \frac{S}{(1-S)} \cdot \frac{2 + \exp[-A + aS/(1-S)]}{2\{1 + \exp[-A - B + (a + b)S/(1-S)] + \exp[-A + aS/(1-S)]\}} \quad (1)$$

γ_4 ist der relative Anteil des Bors in tetraedrischer Koordination. S ist der molare Gehalt des Glases an Alkalioxid. Die Konstanten besitzen folgende Werte: A = 2,75; B = 4,15; a = 4,35; b = 3,65.

Diese Gleichung sagt einen maximalen Gehalt von Boratgläsern an BO₄-Tetraedern bei etwa 40 Mol-% Alkalioxid voraus, wie es schematisch in Bild 5 gezeigt

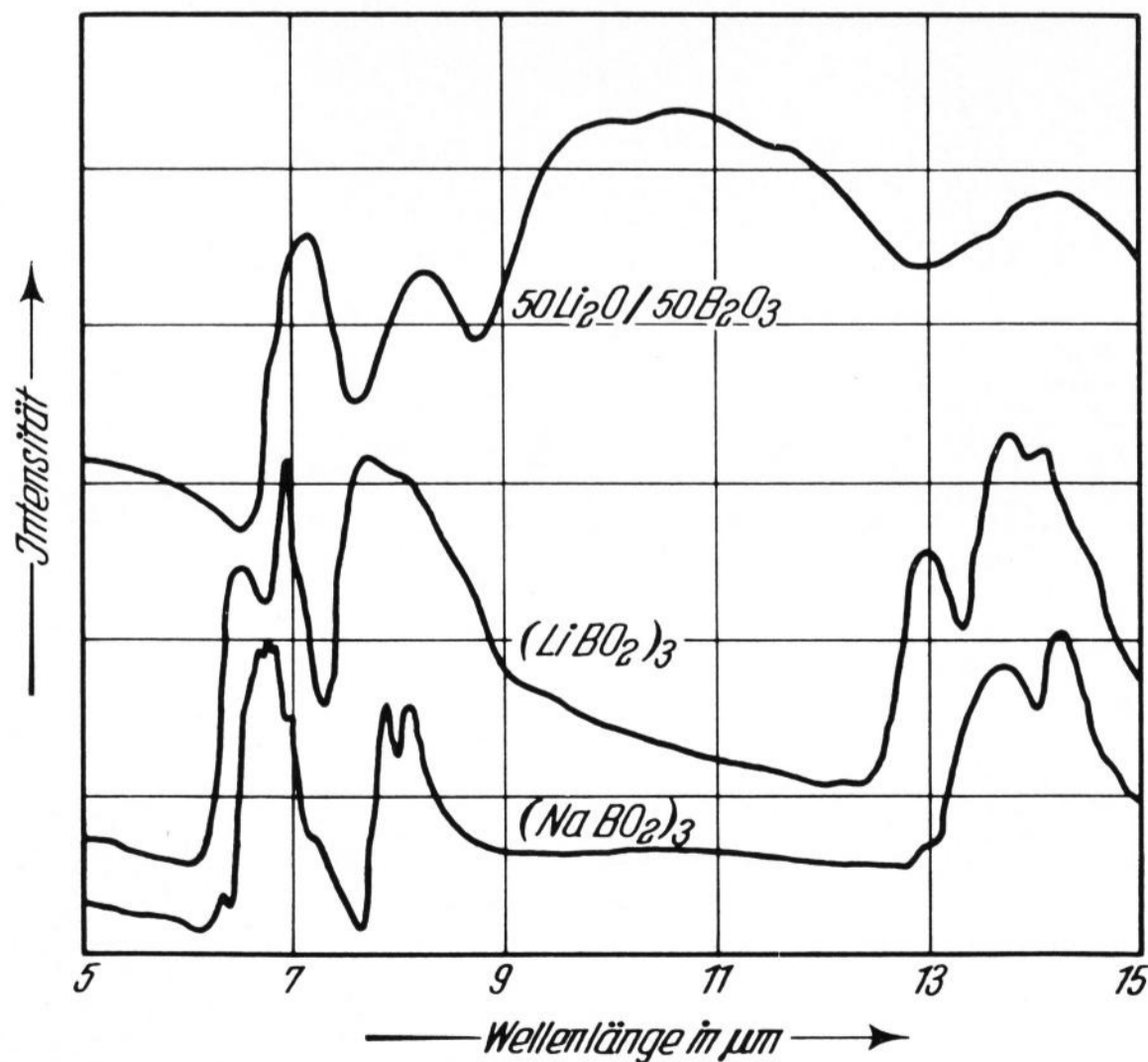


Bild 3. Infrarot-Reflexionsspektren einer abgeschreckten Probe mit 50 Mol-% Li₂O und 50 Mol-% B₂O₃, von kristallinem (LiBO₂)₃ und kristallinem (NaBO₂)₃.

Nur die Reaktionen 2 und 3 in Bild 4 führen zur Bildung von BO₄-Tetraedern. Die Meinungen darüber, inwieweit die Zugabe von Alkalioxid zu B₂O₃ zur Bildung von BO₄-Tetraedern führt, gehen auseinander. HUGGINS (zit. in [23]) nimmt eine Zunahme des Gehaltes eines Boratglases an BO₄-Tetraedern bis etwa 16 Mol-% Alkalioxid an. Bei höheren Alkalioxidgehalten soll dann der Gehalt an BO₄-Tetraedern wieder abnehmen. STEVELS [18] vermutet, daß bei etwa 16 Mol-% Alkalioxid ein Sättigungswert für den Gehalt der Boratgläser an BO₄-Tetraedern erreicht wird.

BRAY [9] zeigt dagegen mit Hilfe von kernmagnetischen Resonanzmessungen an Alkaliboratgläsern, daß mit steigendem Alkalioxidgehalt der Anteil an BO₄-Tetraedern bis etwa 30 Mol-% Alkalioxid ansteigt. KROGH-MOE [24] nimmt an, daß ein maximaler Gehalt der Boratgläser an BO₄-Tetraedern bei 40 Mol-% Alkalioxid vorliegt. Bei 50 Mol-% Alkalioxidgehalt sollen jedoch keine BO₄-Tetraeder mehr nachweisbar sein. Diese Aussage wird von BRAY [10] bestätigt. BRAY findet [10] jedoch, daß auch bei 65 Mol-% Li₂O noch 11% aller Borationen tetraedisch koordiniert in abgeschreckten Alkaliboratschmelzen vorliegen. NEMILOV [34] bestätigt die Annahme eines maximalen BO₄-Tetraedergehaltes in Alkaliboratschmelzen durch Viskositätsmessungen, RIEBLING [38, 39] durch Dichteuntersuchungen an Natriumboratschmelzen bei 1300 °C. YUNITSKII und TARASOV [54] leiten unter Verwendung der Angaben von BRAY [9, 10] theoretisch die Abhängigkeit des BO₄-Gehaltes in Boratgläsern von der Zusammensetzung ab:

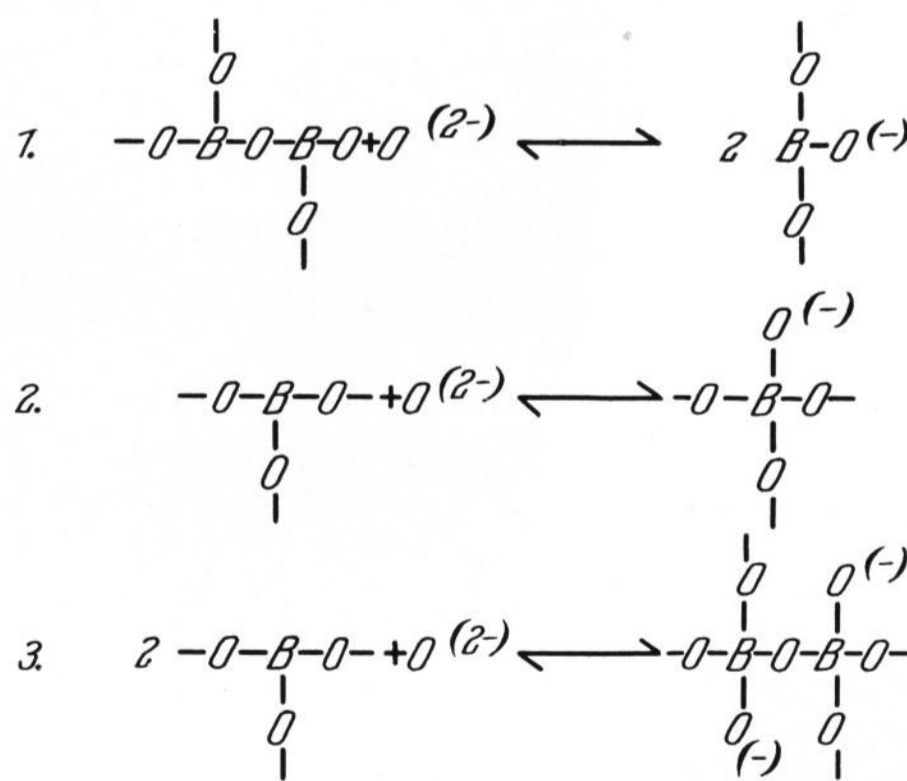


Bild 4. Mögliche Reaktionen beim Einbau eines O²⁻-Ions in die Boratstruktur.

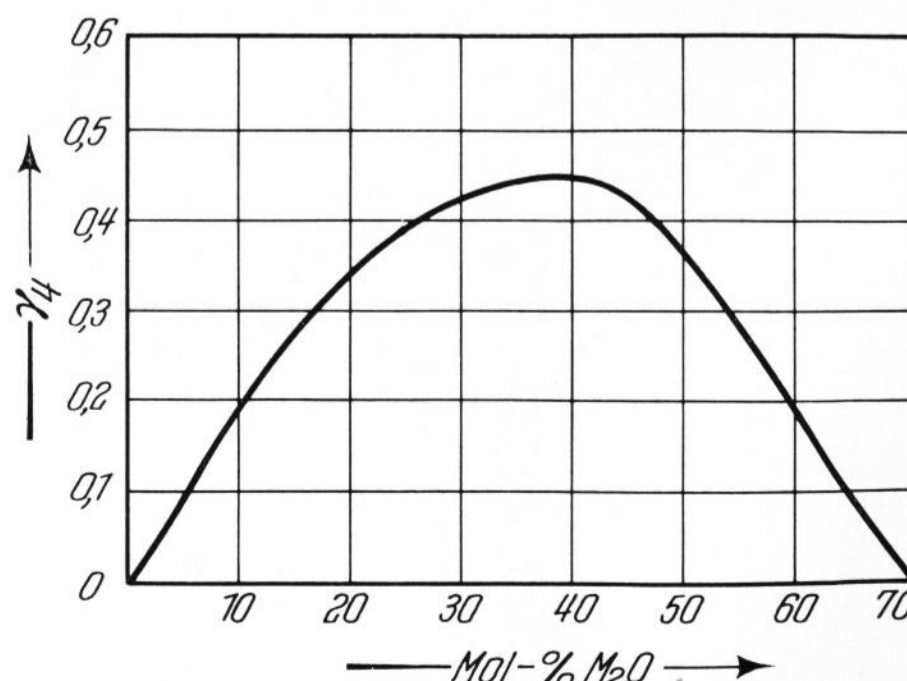


Bild 5. Konzentrationsabhängigkeit des BO₄-Gehaltes nach YUNITSKII und TARASOV [54], schematisch.

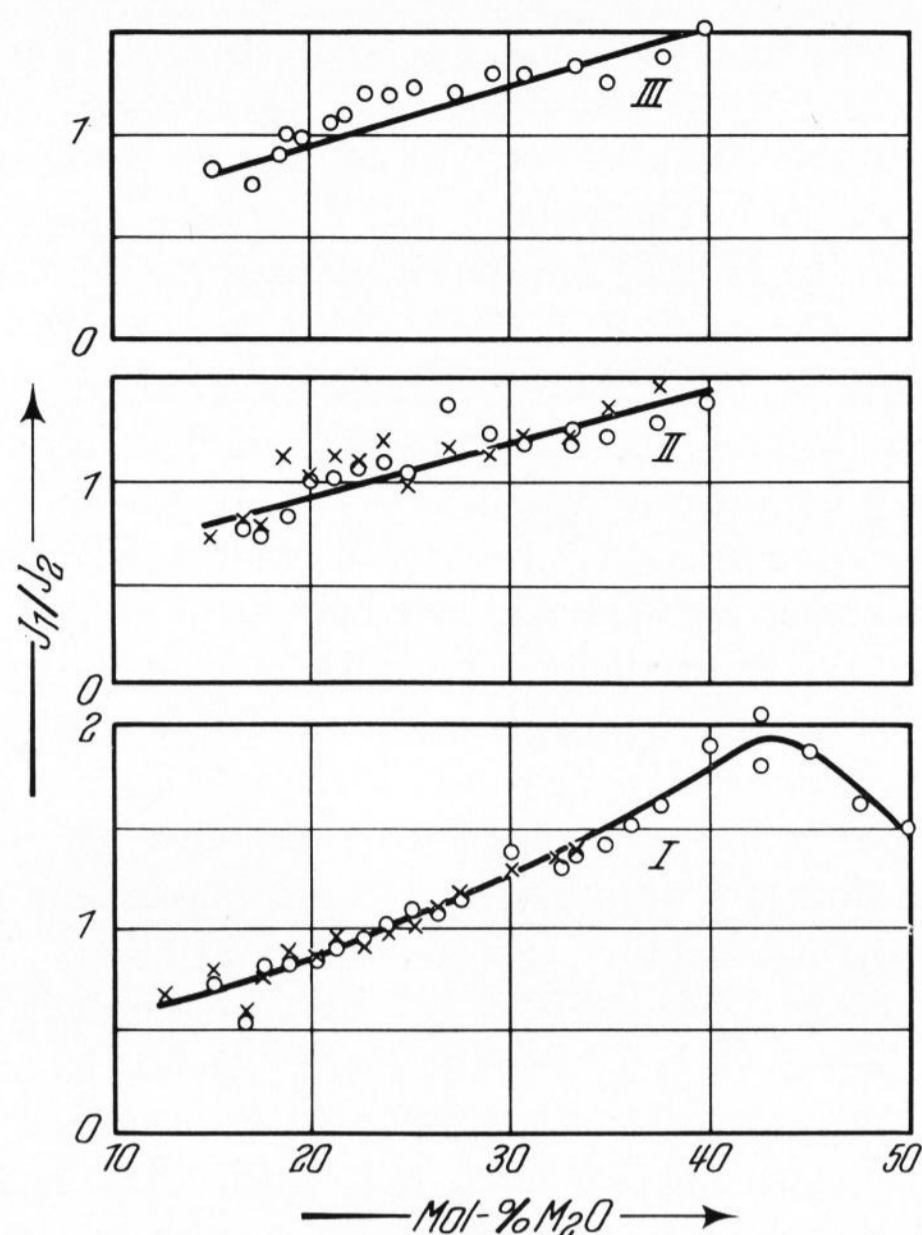


Bild 6. Intensitätsverhältnis der Banden bei etwa 10 bis 12 μm (J_1) und 7,2 μm (J_2) für abgeschreckte Lithium-, Natrium und Kaliumboratschmelzen und für getemperte Proben (x).

Kurve I: $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, Kurve II: $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, Kurve III: $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

wird. Erst bei 70 Mol-% Alkalioxid sind dann jedoch keine BO_4 -Tetraeder mehr existent. Das $\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}}$ -Verhältnis spiegelt sich im Intensitätsverhältnis der Banden in den Infrarot-Reflexionsspektren wieder. Bezeichnet man die Intensität eines spiegelnd reflektierten Strahls mit J_r , so kann man J_r in Abhängigkeit vom Brechungsindex n und dem Absorptionskoeffizienten k_e bei senkrechtem Einfall der Strahlen auf die Probenoberfläche angeben [50]:

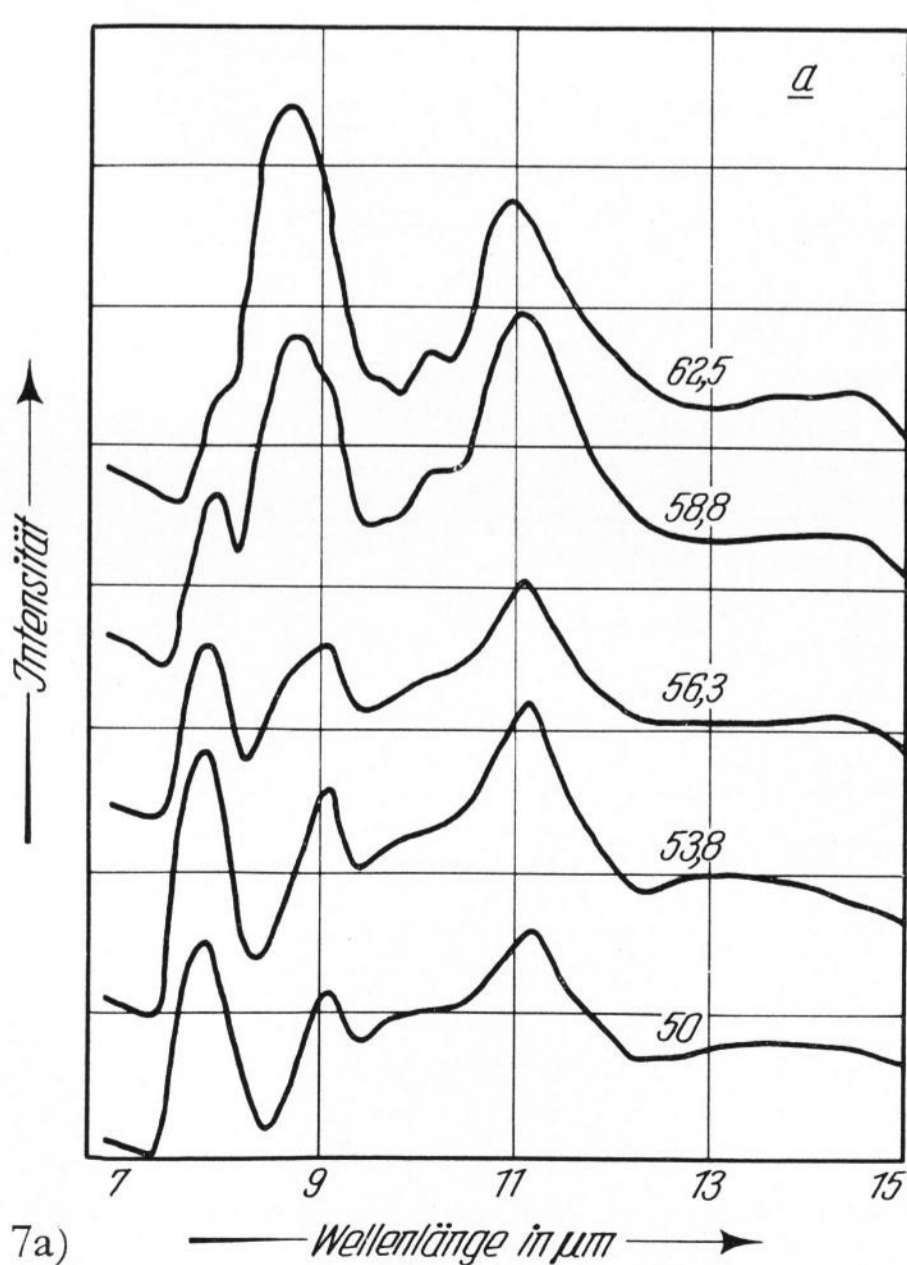
$$J_r = \frac{(n-1)^2 + k_e^2}{(n+1)^2 + k_e^2} \quad (2)$$

Die für den praktisch durchführbaren Fall eines nicht senkrechten Strahlungseinfalls einzusetzenden Korrek-

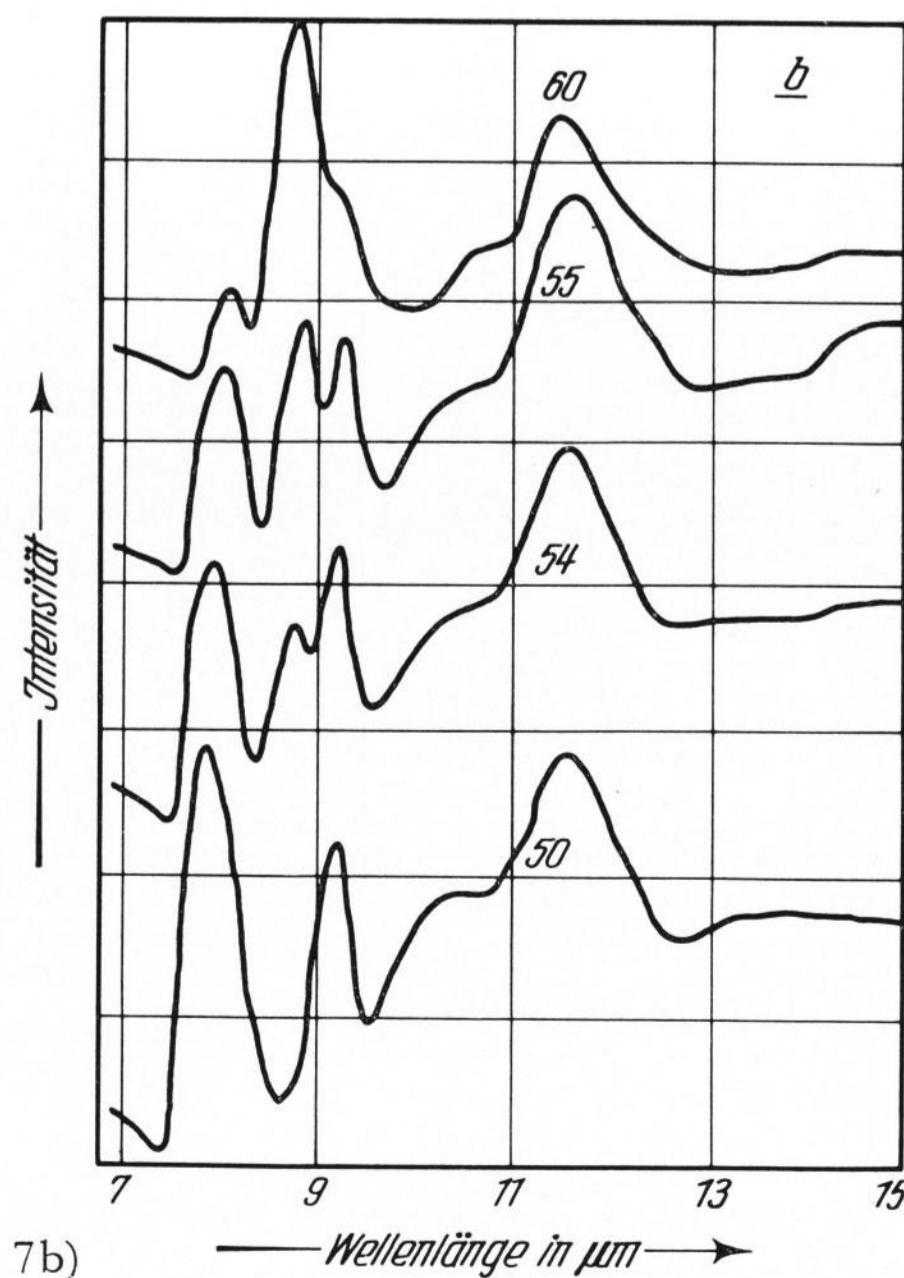
turen diskutiert BRÜGEL [11]. Bei konstantem Einfallswinkel und bei einem sich nicht wesentlich ändernden Brechungsindex der Alkaliborate [40] kann jedoch auf eine Berücksichtigung der Korrekturrechnung verzichtet werden. Das Verhältnis der Bandenintensitäten ist damit dem $\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}}$ -Verhältnis proportional, wenn man die Banden bei 10 bis 12 und bei etwa 7,2 μm miteinander vergleicht. Wie Bild 6 zeigt, weist das Intensitätsverhältnis im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ bei etwa 43 Mol-% Li_2O ein deutliches Maximum auf. In den Systemen $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ kann lediglich der Anstieg der Kurven ermittelt werden. Setzt man für das System $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ bei 17 Mol-% Li_2O den nach BRAY und O'KEEFE [10] sich ergebenden Wert von $\gamma_4 \approx 0,2$ ein, so läßt sich abschätzen, daß dem Maximum bei 43 Mol-% Li_2O $\gamma_4 = 0,5$ entspricht. Der Verlauf des Intensitätsverhältnisses bestätigt damit qualitativ die in Bild 5 getroffenen Aussagen.

2. Struktur geschmolzener Alkaliphosphate

Für Alkaliphosphate wird im allgemeinen die Struktur eines kettenförmigen Polymeren angenommen, wenn der Alkalioxidgehalt 50 Mol-% überschreitet [34, 41, 42, 45, 48, 49, 51, 52]. Die Molekulargewichtsverteilung wird mit Hilfe der statistischen Theorie von VAN WAZER [35, 49] beschrieben. MEADOWCROFT und RICHARDSON [28] zeigen durch papierchromatografische Untersuchungen an bei verschiedenen Temperaturen erschmolzenen Alkaliphosphaten, daß diese Vorstellungen unterhalb von etwa 2000 °K auch auf geschmolzene Phosphate anwendbar sind. In linearen Phosphatketten unterscheidet man mittelständige und endständige PO_4 -Tetraeder. Beide Gruppen lassen sich infrarotspektroskopisch unterscheiden, wenn man die Zuordnung der Spektren von CORBRIDGE und LOWE [13, 14] zugrunde legt. Die Hauptabsorption der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe liegt danach bei 7,8 bis 8,3 μm in polymeren Phosphatketten. Die $\text{P}-\text{O}^-$ -Gruppe wird durch eine Frequenz bei 9 μm in polymeren Phosphatketten charakterisiert. $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - und PO_4^{3-} -Ionen zeigen jedoch keine Aufspaltung in diese



7a)



7b)

Bilder 7a und b. Infrarot-Reflexionsspektren abgeschreckter Schmelzen,
a) Lithiumphosphatschmelzen mit 50; 53,8; 56,3; 58,8 und 62,5 Mol-% Li_2O ,
b) Natriumphosphatschmelzen mit 50; 54; 55 und 60 Mol-% Na_2O .

zwei Banden. Ihre Spektren weisen nur eine zwischen beiden Frequenzen liegende Bande bei $8,6 \mu\text{m}$ auf. Man kann diesen Befund von CORBRIDGE und LOWE [13, 14] so deuten, daß die $\text{P}=\text{O}$ -Doppelbindung in mittelständigen Phosphatgruppen stärker lokalisiert ist als in einer endständigen Gruppe. Die $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Streckungsfrequenz in linearen Kettenphosphaten liegt nach CORBRIDGE und LOWE [13, 14] bei $10,7$ bis $11,8 \mu\text{m}$. Für die $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Ringfrequenz in cyclischen Phosphaten wird eine Bande bei $12,4$ bis $13,5 \mu\text{m}$ angegeben. In den Bildern 7a und b wird eine Auswahl der Infrarot-Reflexionsspektren abgeschreckter Proben zusammengestellt. Kaliumphosphatschmelzen mit 50 bis $66,7 \text{ Mol-}\%$ K_2O kristallisieren sehr rasch, so daß nur kristalline Proben erhältlich sind. Das Verhältnis der Banden bei $8,6$ und $7,9 \mu\text{m}$ kann als charakteristisch für das Verhältnis von end- zu mittelständigen PO_4 -Tetraedern angesehen werden, wenn man einen Bandenintensitätsvergleich durchführt. Die mittlere Kettenlänge der Phosphate wird aus dem molaren Verhältnis des Alkalioxidgehalts zum P_2O_5 -Gehalt berechnet, das mit M/P symbolisiert wird [49, 53]:

$$\bar{n} = 2/(\text{M}/\text{P} - 1). \quad (3)$$

Da eine Kette mit $\bar{n}\text{PO}_4$ -Tetraedern zwei Endgruppen enthält, wird das mittlere Verhältnis der Endgruppen (\bar{n}_E) zu den Mittelgruppen (\bar{n}_M) berechenbar

$$\frac{\bar{n}_E}{\bar{n}_M} = \frac{2}{\bar{n} - 2}. \quad (4)$$

In Bild 8 wird der theoretische Verlauf des \bar{n}_E/\bar{n}_M -Verhältnisses durch die ausgezogene Kurve angegeben. Dieser Kurvenverlauf gilt jedoch nur dann, wenn keine ringförmigen Phosphatpolymeren angenommen werden müssen. Wie die Bilder 7a und b zeigen, fehlt in den Spektren der Phosphate die Ringfrequenz bei $12,4$ bis $13,5 \mu\text{m}$. In Übereinstimmung mit papierchromatografischen Untersuchungen [41, 42] kann somit ein vernachlässigbar kleiner Gehalt an ringförmigen Polymeren angenommen werden. In Bild 8 ist der Verlauf des Intensitätsverhältnisses der Banden bei $8,6$ und $7,9 \mu\text{m}$ hineinprojiziert worden. Es zeigt sich, daß das Verhältnis \bar{n}_E/\bar{n}_M aus dem Intensitätsverhältnis bestimmt werden kann. Bei scharf abgeschreckten Proben entsteht ein kontinuierlicher Übergang von sehr langkettigen Metaphosphatschmelzen zu mit steigendem Alkalioxidgehalt kürzer werdenden Kettenlängen. Einschmelztemperatur und Abschreckung entsprechen den bei den Boraten angegebenen Bedingungen.

3. Experimentelles

Zum Erschmelzen der Gläser wurden analysenreine Substanzen verwendet. Die Zusammensetzung der Gläser wurde acidimetrisch nach bekannten Verfahren bestimmt [32].

Die Aufnahme der Infrarot-Reflexionsspektren erfolgte durch spiegelnde Reflexion des gebündelt unter einem Winkel von etwa 30° einfallenden Lichtstrahls auf der Probenoberfläche. Der Einfallswinkel war bei sämtlichen Messungen konstant. Verwendet wurde ein Spektralfotometer (Leitz) mit Prismenausrüstung und Mikroansatz 5:1, mit dessen Hilfe die Strahlungsquelle im Verhältnis 1:5 verkleinert auf der Probenoberfläche abgebildet wird. Als Vergleichsstandard diente die spiegelnde Oberfläche eines Umlenkspiegels, dessen Reflexionsvermögen durch Drahtgitter geschwächt wurde. Nach Eichung mit rotierenden Sektorblenden

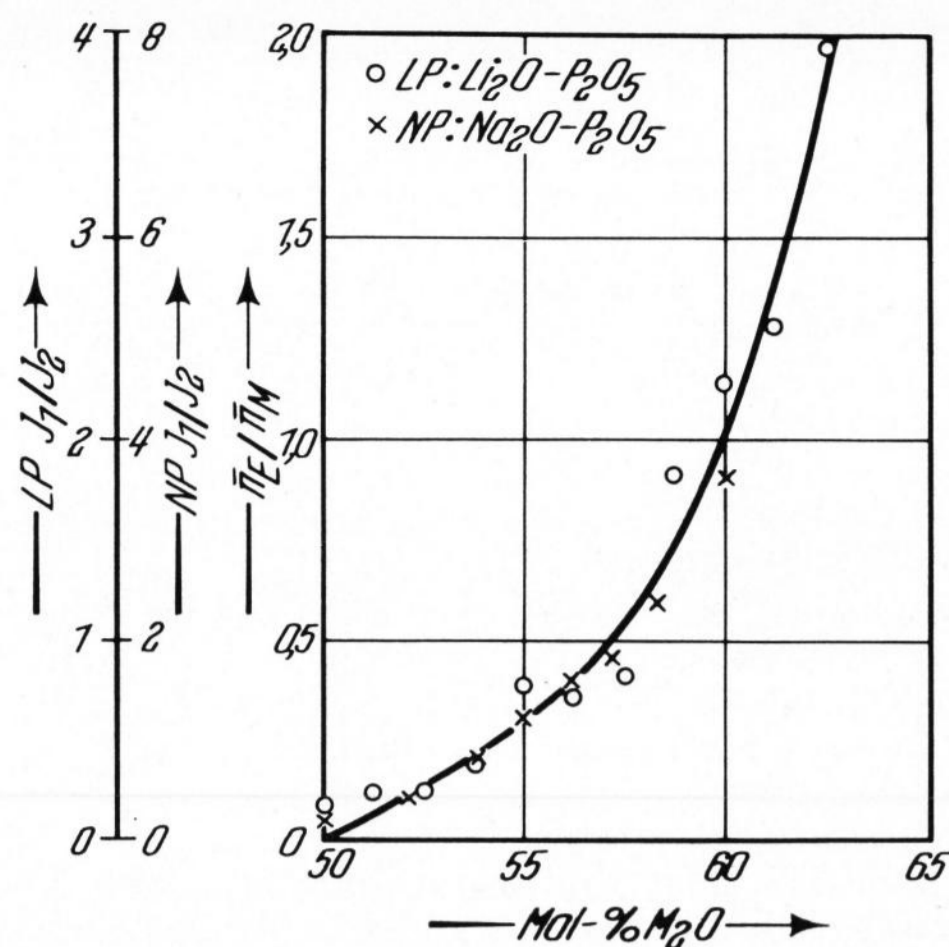


Bild 8. Vergleich zwischen dem theoretischen Verlauf des Verhältnisses \bar{n}_E/\bar{n}_M (ausgezogene Kurve) mit dem experimentellen Verlauf des Intensitätsverhältnisses.

$$J_1 = J_{8,6 \mu\text{m}}, \quad J_2 = J_{7,9 \mu\text{m}}.$$

betrug die Schwächung etwa 85 bis 95% . Zur Aufnahme wurden die frischen Proben mit Kitt auf der zum Mikroansatz gehörenden Halterung befestigt und visuell justiert, bis die Spaltbilder von Meß- und Vergleichsstrahlengang zur Deckung kamen. Während frische, durch Gießen auf eine polierte Metallplatte hergestellte Probenoberflächen keine Effekte durch Wasseraufnahme zeigten, wiesen vor allem alkalioxidarme Boratproben und einige Alkaliphosphatproben schon nach eintägiger Lagerung über Silicagel eine Bande bei $3 \mu\text{m}$ im OH-Schwingungsbereich auf. Wasserhaltige Proben wurden daher leicht erkannt und eliminiert.

4. Zusammenfassung

Infrarot-reflexionsspektroskopische Untersuchungen an abgeschreckten Alkaliboratschmelzen ergaben keinen Hinweis auf eine diskrete Ionenstruktur der Schmelzen. Die Ergebnisse bestätigten damit die vom Verfasser auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen an Alkaliboratschmelzen [33] gezogenen Schlüsse über die Polymerstruktur derartiger Schmelzen. Die Infrarotspektren zeigten eindeutig, daß der von BRAY [9, 10] aus Kernresonanzmessungen gezogene Schluß über die Abhängigkeit des BO_4 -Tetraedergehaltes der Alkaliboratgläser vom Alkalioxidgehalt infrarotspektroskopisch auch an abgeschreckten Schmelzproben bestätigt werden kann. Die quantitative Auswertung der Bandenintensitäten zeigte die Gültigkeit der Berechnung des BO_4 -Tetraedergehaltes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben nach YUNITSKII und TARASOV [54].

Infrarot-reflexionsspektroskopische Untersuchungen an Lithium- und Natriumphosphatschmelzproben, die in der Literatur bisher unbekannt waren, erbrachten eine Bestätigung papierchromatografischer Ergebnisse, wonach bei mehr als $50 \text{ Mol-}\%$ Alkalioxidgehalt keine ringförmigen Phosphatpolymeren anwesend sind. Die quantitative Auswertung der Bandenintensitäten zeigte die Möglichkeit auf, die mittlere Kettenlänge von Polyphosphatketten experimentell quantitativ zu bestimmen. Dieser Befund wurde als weiterer Hinweis auf die Polymerstruktur von Alkaliphosphatschmelzen gewertet.

Der Autor dankt Herrn Professor Dr.-Ing. H. LEHMANN, Direktor des Instituts für Steine und Erden der Technischen Universität Clausthal, für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte. Die Mittel zur Durchführung dieser Arbeit stellte die Deutsche Forschungsgemeinschaft zur Verfügung.

5. Literatur

- [1] ABE, T.: Borosilicate glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **35** (1952) S. 284–299. [Ref. *Glastechn. Ber.* **26** (1953) S. 313.]
- [2] ABOU EL AZM, A. und ASHOUR, G.: Infrared transmission measurements of a selected number of silicate, borate, and cabal glasses in relation to their structure. *Egypt. J. Chem.* **1** (1958) S. 313–335. [Ref. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 387.]
- [3] ADAMS, R. V. und DOUGLAS, R. W.: The absorption of infrared radiation and the structure of glasses. *Glastechn. Ber.* **32K** (1959) S. VII/12–VII/24.
- [4] ANDERSON, S.: Investigation of structure of glasses by their infrared reflection spectra. *J. Amer. ceram. Soc.* **33** (1950) S. 45–51. [Ref. *Glastechn. Ber.* **26** (1950) S. 108.]
- [5] 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.]
- [6] BEEKENKAMP, P. und STEVELS, J. M.: The structure of some glasses of the composition $M(III)M(V)O_4$. *Phys. and Chem. Glasses* **4** (1963) S. 229–233. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 294.]
- [7] BOCKRIS, J. O'M. und MELLORS, G. W.: Electric conductance in liquid lead silicates and borates. *J. phys. Chem.* **60** (1960) S. 1321–1328.
- [8] BORRELLI, N. F., McSWAIN, B. D. und SU, G.-J.: Infrared spectra of vitreous boronoxide and sodium borate glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **4** (1963) S. 11–21. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 64.]
- [9] BRAY, P. J. und SILVER, A. H.: Nuclear magnetic resonance absorption in glass. In: MACKENZIE, J. D. (Hrsg.): *Modern aspects of the vitreous state*. Vol. 1. London: Butterworths 1960. S. 92–119. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 490.]
- [10] 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. 580.]
- [11] BRÜGEL, W.: Einführung in die Ultrarotspektroskopie. *Wiss. Forschungsber., Naturwiss. Reihe Bd. 62. 3. Aufl.* Darmstadt: Steinkopff 1962. S. 351–354. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 31.]
- [12] BÜCHLER, A. und MARRAM, E. P.: Gaseous metaborates. II, infrared spectra of alkali metaborate vapours. *J. Chem. Phys.* **39** (1963) S. 292–295.
- [13] CORBRIDGE, D. E. C. und LOWE, E. J.: Infrared spectra of some inorganic phosphorous compounds I. *J. chem. Soc.* 1954, S. 493–502.
- [14] CORBRIDGE, D. E. C. und LOWE, E. J.: Infrared spectra of some inorganic phosphorous compounds II. Some salts of phosphorous oxy-acids. *J. chem. Soc.* 1954, S. 4555–4564.
- [15] DOUGLAS, R. W.: IR observation of glass structure. In: BURKE, J. E. (Hrsg.): *Progress in ceramic science*. Vol. 1. Oxford, London, New York: Pergamon Press 1961. S. 200–223. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 232.]
- [16] DUVAL, C. und LECOMPTE, J.: Spectres d'absorption infrarouge des ions du type BO_2^- et BO_3^{3-} . *Bull. Soc. Chim. France* 1952, S. 101–105.
- [17] DUVAL, C. und LECOMPTE, J.: Remarks on the IR spectra of metallic salts containing groups of the XO_2 -type ions. *J. opt. Soc. Amer.* **44** (1954) S. 261–263.
- [18] EVERSTEIJN, F. C., STEVELS, J. M. und WATERMAN, H. I.: The density, refractive index and specific refraction of vitreous boron oxide and of sodium borate glasses as function of composition, method of preparation and rate of cooling. *Phys. and Chem. Glasses* **1** (1960) S. 123 bis 133. [Ref. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 287.]
- [19] GOUBEAU, J. und HUMMEL, D.: Schwingungsspektren verschiedener Bor-Sauerstoff-Verbindungen. *Z. phys. Chem. N. F.* **20** (1959) S. 15–33. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 213.]
- [20] IMAOKA, M.: Glass formation range and glass structure. In: *Advances in glass technology*. New York: Plenum Press 1962. S. 149–164. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 260.]
- [21] 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.]
- [22] KROGH-MOE, J.: The infrared spectra of some vitreous and crystalline borates. *Ark. Kemi* **12** (1958) S. 475–480.
- [23] KROGH-MOE, J.: Structure of boron oxide and alkali borate glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **1** (1960) S. 26 bis 31. [Ref. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 461.]
- [24] 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.]
- [25] KROGH-MOE, J.: Structural interpretation of melting point depression in the sodium borate system. *Phys. and Chem. Glasses* **3** (1962) S. 101–110. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 260.]
- [26] KROGH-MOE, J.: KBr briquette method for studying IR spectra of anhydrous borates. *Phys. and Chem. Glasses* **3** (1962) S. 61.
- [27] 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.]
- [28] MEADOWCROFT, T. R. und RICHARDSON, F. D.: Structural and thermodynamic aspects of phosphate glasses. *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) S. 54–70.
- [29] MITCHELL, A.: Vibrational spectrum of metaborate trimer and polymer ions and of metaborate fluoride mixtures. *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) S. 5–9.
- [30] MOENKE, H.: Ultrarotspektren natürlicher Borosilicate. *Silikattechn.* **13** (1962) S. 287–288. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 154.]
- [31] MOORE, H. und McMILLAN, P. W.: Study of glasses consisting of the oxides of elements of low atomic weight: Part II, the absorption characteristic of certain of the experimental glasses. *J. Soc. Glass Technol.* **40** (1956) S. 97 T–138 T. [Ref. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 522.]
- [32] MÜLLER, G. O.: *Praktikum der quantitativen chemischen Analyse*. Leipzig: Hirzel 1957. S. 361.
- [33] MÜLLER, K.-P.: *Struktur und Eigenschaften von Gläsern und glasbildenden Schmelzen*. Teil II. Elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate und -phosphate — Deutung und Strukturmodell. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) Nr. 2, S. 43–52.
- [34] NEMILOV, S. V.: Strukturuntersuchungen der Gläser des Systems $Na_2O-B_2O_3$ mit dem Viskosimeter. (Orig. russ.) *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. neorg. Mater.* **2** (1966) S. 349–356.
- [35] PARKS, J. R. und VAN WAZER, J. R.: Structure and properties of the condensed phosphates: III, reorganization theory and some applications. *J. Amer. chem. Soc.* **79** (1957) S. 4890–4897.
- [36] PARSONS, J. L.: Vibrational spectra of orthorhombic metaboric acid. *J. Chem. Phys.* **33** (1960) S. 1860–1866.
- [37] QUAN, J. T. und ADAMS, C. E.: Infrared spectra of rubidium borates of varying composition. *J. phys. Chem.* **70** (1966) S. 340–346.
- [38] RIEBLING, E. F.: Structural relationship between the liquid and glass states for binary and ternary oxide systems — a density study. *Coll. Intern. sur les Mechanismes de la fusion et de la Solidification*, Paris, 4. bis 8. Juli 1966.
- [39] RIEBLING, E. F.: Volume relations in $Na_2O-B_2O_3$ and $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ melts at 1300 °C. *J. Amer. ceram. Soc.* **50** (1967) S. 46–53. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 257.]
- [40] SCHOLZE, H.: *Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften*. Braunschweig: Vieweg 1965. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 435.]
- [41] SCHULZ, I. und HINZ, W.: Über die Konstitution des Glases. *Silikattechn.* **6** (1955) S. 235–241. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 255.]
- [42] SCHULZ, I. und HINZ, W.: Über die Beständigkeit von Phosphationen in Schmelzen und Gläsern binärer Phosphatsysteme. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 319–323.
- [43] SIDOROV, T. A.: A comparison of the results of investigation of the NMR and infrared spectra of sodium borate glasses. *Optics and Spectroscopy* **18** (1965) S. 218 bis 220.
- [44] SOLOMIN, N. V.: Chemical compounds in borate glasses. In: *The structure of glass*. Vol. 1. New York: Consultants Bureau 1958. S. 181–183. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 162–164.]

- [45] STEVELS, J. M.: Glass considered as a polymer. *Glass Ind.* **35** (1954) S. 69–72, 100, 102, 135–138, 160. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 255.]
- [46] TAKEUCHI, Y.: Infrared absorption and structures of borate polyatomic ions. *Mineral. J. Japan* **2** (1958) S. 245 bis 268.
- [47] TARASOV, V. V.: New problems in the physics of glass. Jerusalem: Israel program for Scientific Translations 1963. IPST Cat. No. 804, S. 93–108. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 501.]
- [48] THILO, E.: Zur Strukturchemie kondensierter anorganischer Phosphate. *Angew. Chem.* **77** (1965) S. 1065 bis 1066.
- [49] VAN WAZER, J. R.: Phosphorus and its compounds. Vol. 1. Chemistry. New York: Interscience Publ. 1958. Chapt. 12: Amorphous phosphates.
- [50] WENDLANDT, W. W. und HECHT, H. G.: Reflectance spectroscopy. Chemical analysis — a series of monographs on analytical chemistry and its application. Vol. 21. New York, London, Sidney: Interscience Publ. 1966. S. 6–45.
- [51] WESTMAN, A. E. R.: Phosphate glass structure — a review of recent work. *J. Canad. ceram. Soc.* **27** (1958) S. 87–92. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 292.]
- [52] WESTMAN, A. E. R. und MACKENZIE, J. D.: Constitution of phosphate glasses. In: MACKENZIE, J. D. (Hrsg.): Modern aspects of the vitreous state. Vol. 1. London: Butterworths 1960. S. 63–91. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1963) S. 490.]
- [53] WESTMAN, A. E. R.: Equations for calculating chain length distributions in polyphosphoric acids and polyphosphate glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **49** (1966) S. 63 bis 67. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 357.]
- [54] YUNITSKII, G. A. und TARASOV, V. V.: Änderung der Struktur und Kompressibilität von Alkaliboratgläsern mit Veränderungen im Alkalioxidgehalt (Orig. russ.) *Ž. Fiz. Chim.* **40** (1966) S. 148–152. (47841)

DK 539.143.44:546.621:666.113.623'41'284:539.213.1:535.338.41:543.422.23

²⁷Al-Kernresonanz als Indikator für Strukturänderungen in CaO-Al₂O₃-SiO₂-Gläsern

Von HUBERT DUTZ und GERHARD WOLFGANG SCHULZ, Mainz

(Mitteilung aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, und dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz)

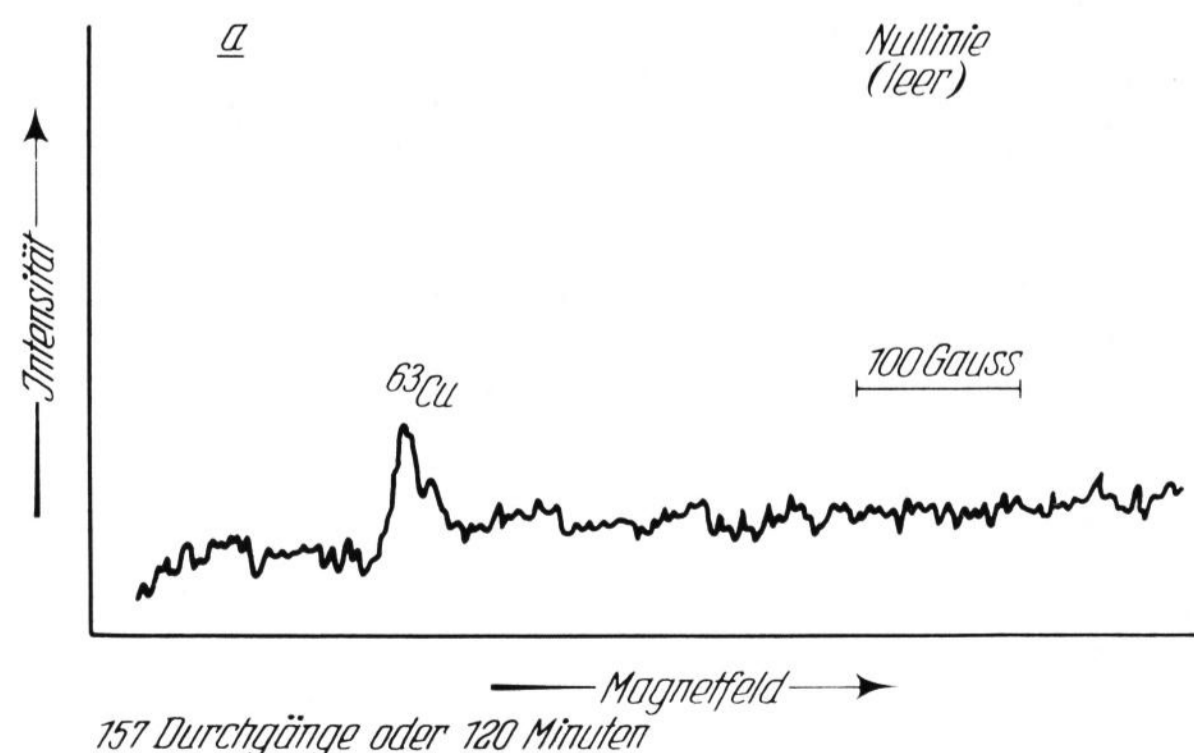
(Eingegangen am 31. Juli 1968)

Es wurde die ²⁷Al-Kernresonanzabsorption von CaO-Al₂O₃-SiO₂-Gläsern bei 10,7 MHz gemessen. Alle Resonanzkurven sind strukturlos, asymmetrisch verbreitert zu wachsendem Magnetfeld hin und zeigen allmählichen Abfall der Resonanz nach außen. Die Form der Resonanz ist die gleiche, wie sie in Alkali-Alumo-Silicatgläsern gefunden wurde [1]. Die Zusammensetzung der Gläser beeinflusste die Linienbreite nur wenig. Tempern verschmälerte jedoch die Resonanzkurven und führte teilweise auch zu Strukturen in der Resonanz. Die Infrarot- und Röntgenbeugungsspektren veränderten sich im gleichen Sinn. Daraus muß geschlossen werden, daß infolge der allgemeinen statistischen Unordnung in der Glasstruktur die Sauerstoff-Koordinationssphäre der Al-Ionen mehr oder weniger statistisch verzerrt oder völlig verändert sind. Die Nahumgebungen der Al-Ionen im Glas ähneln daher nicht den Nahumgebungen in entsprechenden Kristallen wie im Fall des Bor [2].

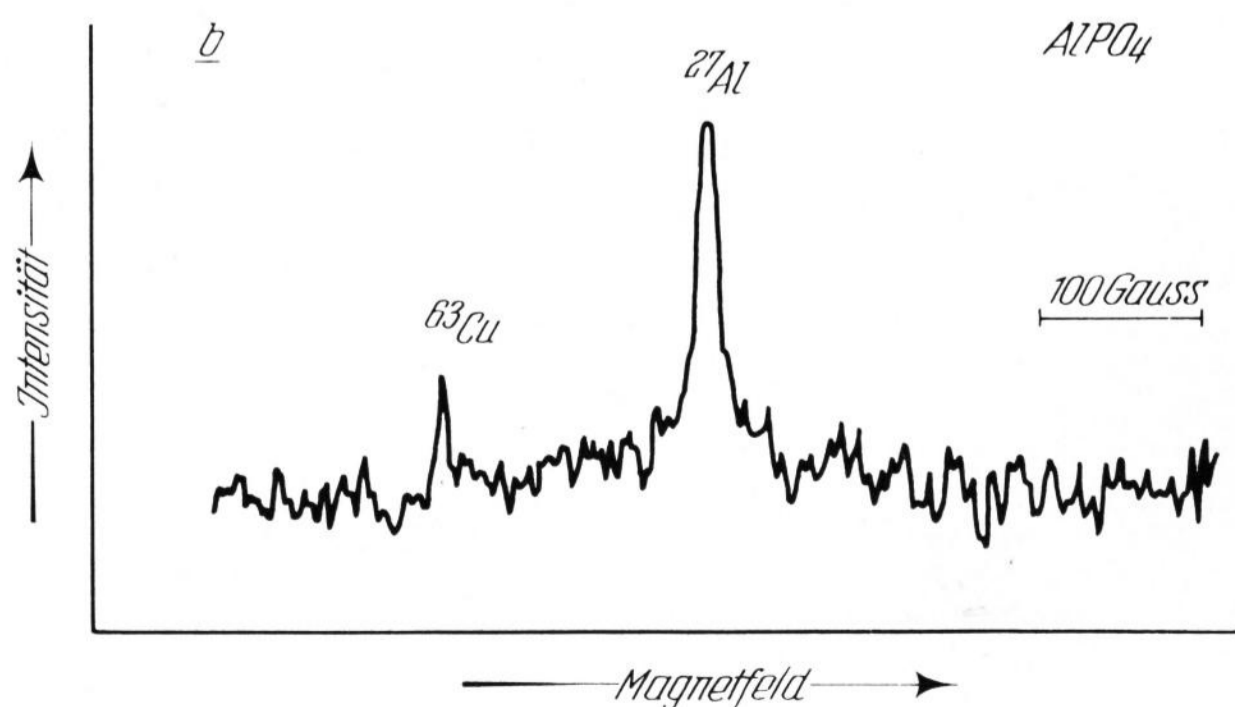
1. Experimentelles

Die Gläser wurden aus CaCO₃, Al₂O₃, SiO₂ und AlF₃ im Platintiegel bei 1620 °C erschmolzen und in flacher Schicht ausgegossen, um Entglasung zu vermeiden. Getempert wurde im Platintiegel bei 1350 °C. Ofen und Tiegel waren vorgeheizt, das Glaspulver wurde in einer dünnen Schicht am Tiegelboden ausgebreitet. Zur Kernresonanzmessung wurde Glaspulver mit Korndurchmesser 0,15 bis 0,5 mm verwendet. Die Kernresonanzabsorption wurde mit der von den Autoren schon in früheren Arbeiten [1] angewendeten Methode bei 10,7 MHz gemessen. Es wurde lediglich statt der üblichen Sinusmodulation eine Rechteckmodulation des Magnetfeldes verwendet — erstmalig bei Kernresonanzmessungen —, und zwar von 70 Hz und etwa 400 Gauß

Amplitude für alle gemachten Messungen. Hierdurch erhält man maximale Signalstärke ohne Verzerrung der Kurvenform und sofort die Absorptionskurve selbst an Stelle der Ableitung der Absorption, weil die Modulationsamplitude groß gegen die Resonanzbreite ist¹⁾. Die Nulllinie der Registrierung verläuft etwas schräg infolge der Magnetfeldabhängigkeit der Modulationseinstreuung auf den Detektor (Bilder 1 a und b). Eine Kontrollmessung mit AlPO₄ zeigte, daß vielleicht mögliche linienverbreiternde Effekte durch diese neue Modulationsart für die hier vorgenommenen Messungen keine Rolle spielen (Bilder 1 a und b). Das Infrarotspektrum wurde mit einem Leitz-Spektrometer im Bereich von 1 bis 27 μm gemessen. Zur Herstellung der IR-Proben wurden 5 mg

¹⁾ Wird veröffentlicht in Zeitschr. f. Naturforschg.

157 Durchgänge oder 120 Minuten



Bilder 1 a und b. Kontrolle des Rechteckmodulationsverfahrens (70 Hz, 400 Gauss),

a) Nulllinie, leer gemessen, b) Kontrolle möglicher verbreiternder Effekte mit schmaler Festkörperresonanz.