

Mössbauer-Effekt an Zinn in Silicatgläsern

Von Henning Dannheim, Heribert J. Oel und Gerhard Tomandl, Erlangen

(Vortrag auf der 49. Glastechnischen Tagung am 13. Mai 1975 in Braunschweig)

(Mitteilung aus dem Institut für Werkstoffwissenschaften III — Glas und Keramik — der Universität Erlangen-Nürnberg)

(Eingegangen am 9. März 1976)

Mit Hilfe des Mössbauer-Effektes wurde der Einbau von Zinn in das Netzwerk von Alkali-Zinnsilicatgläsern untersucht. Dabei kann das $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ -Verhältnis in weiten Bereichen variiert und genau bestimmt werden. Aus der Isomerieverschiebung läßt sich die Koordinationszahl des Sn^{4+} - und Sn^{2+} -Ions ermitteln. Durch Variation der Zusammensetzung und des Wertigkeitsverhältnisses kann bei

beiden Ionen ein Übergang in der Koordinationszahl von 4 nach 6 nachgewiesen werden.

Mit Hilfe der Linienbreiten der Mössbauerkurve lassen sich auskristallisierte Zinnverbindungen von im Netzwerk gelösten Zinnionen unterscheiden. Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurde eine Zinnglasur herangezogen.

Mössbauer effect of tin in silicate glasses

The bonding of tin into the network of alkali tin silicates was investigated using measurements of the Mössbauer effect. This allows the $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ratio to be varied and determined accurately over a wide range. The isomeric shift permits determination of the coordination number of the Sn^{4+} and Sn^{2+} ions. As the glass composition and the valence

ratio vary both ions can undergo a transition from 4 to 6 coordination.

The line width of the Mössbauer curve also allows crystallized-out tin compounds to be distinguished from tin ions in the glass network. Tin-containing glaze was used to demonstrate this behaviour.

L'effet Mössbauer appliqué à l'étude de l'étain dans les verres silicatés

On étudie à l'aide de l'effet Mössbauer l'incorporation d'étain dans le réseau des verres alcalis-étain-silice. Il est possible de faire varier dans des limites assez larges le rapport $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, que l'on peut déterminer avec précision. Le nombre de coordination des ions Sn^{4+} et Sn^{2+} peut être calculé à partir du déplacement isomérique. En faisant varier la composition et le rapport des valences, on peut mettre en

évidence le passage des deux ions du nombre de coordination 4 au nombre 6.

En se basant sur la largeur des raies de la courbe Mössbauer, on peut distinguer les composés d'étain séparés à l'état cristallin des ions étain qui se sont incorporés au réseau. Une glaçure à l'étain est étudiée dans le but de vérifier ce comportement.

Zinn wird in der Glas- und Keramikindustrie in verschiedenen Verbindungen eingesetzt. Dabei sind alle drei Wertigkeitsstufen, nämlich Sn^0 , Sn^{2+} und Sn^{4+} möglich. Bekannt ist die Verwendung von SnO_2 als Trübungsmittel bei Glasuren und Emails und als Zusatz bei Gläsern, um eine höhere Löslichkeit von Metallen (Cu, Ag, Au) zu erreichen. Weiter wird SnO_2 bei der Heißvergütung von Flaschen und für halbleitende Beschichtungen benutzt. Große Bedeutung hat das metallische Zinn beim Floatglas-Prozeß.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einbau des Zinns in das Glasnetzwerk mit Hilfe des Mössbauer-Effektes zu untersuchen und die Ergebnisse mit der Strukturvorstellung des Glases zu deuten. Es interessieren sowohl Wertigkeit als auch strukturelle Umgebung der eingebauten Zinnionen. Weiter soll in Analogie zum Fe^{3+} -Ion [1] ein möglicher Wechsel in der Koordinationszahl untersucht werden. Die in das Glasnetzwerk eingebauten Zinnionen sollten sich von denen in auskristallisierten Verbindungen unterscheiden lassen.

1. Experimentelles

1.1. Probenauswahl

Für die Mössbauer-Effekt-Untersuchungen wurden die erschmolzenen Gläser pulverisiert, in ein Plastischälchen gefüllt und in die Apparatur eingesetzt. Gläser mit hohem Alkaligehalt sind vorteilhaft, weil sie sich leicht schmelzen und mahlen lassen. Da der Mössbauer-Effekt spezifisch auf das Zinn anspricht, brauchen

Verunreinigungen nicht in Betracht gezogen zu werden. Ebenso wird keine hohe Anforderung an die Homogenität der Gläser gestellt, da durch das Pulvern und das Prinzip der Messung über viele Zinnzentren gemittelt wird. Aus der Zielsetzung ergeben sich für die Auswahl der Gläser folgende Forderungen:

- hohe Glasigkeit des Systems,
- Änderung des $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ -Verhältnisses durch die Zusammensetzung,
- Wechsel der Koordinationszahl der Zinnionen durch die Zusammensetzung.

In Tabelle 1 sind die Einwaagen aller untersuchten Gläser in Mol- und Gew.-% sowie die chemischen Analysen einiger Gläser zusammengestellt. Die Übereinstimmung vor allem der SnO_2 - und SnO -Gehalte der chemischen Analysen mit der Einwaage ist sehr gut. So konnte auch bei den nicht analysierten Gläsern der Wert der Einwaage als Rechengrundlage genommen werden.

Der hohe Anteil an SiO_2 sorgt für gute Glaseigenschaften. Gleichzeitig ermöglichen 22% Na_2O eine einfache technologische Handhabung der Gläser. Im System SiO_2 - Na_2O liegt bei den oben gewählten Zusammensetzungen ein Maximum der Glasigkeit [2]. Dadurch ist es möglich, einen hohen Prozentsatz an Metallionen in das Glas einzubauen, ohne daß es zur Auskristallisierung kommt. Der Wechsel von SnO_2 auf SnO bringt beim Schmelzen eine Änderung der Atmosphäre und daraus folgend die gewünschte Verschiebung

Tabelle 1. Einwaage und chemische Analyse der untersuchten Gläser

Glas	Einwaage in Mol-%				Einwaage in Gew.-%				Chemische Analyse in Gew.-%					
	SiO ₂	Na ₂ O	SnO ₂	SnO	SiO ₂	Na ₂ O	SnO ₂	SnO	SiO ₂	Na ₂ O	SnO ₂	SnO	Al ₂ O ₃	Glühverlust
A 1	77	22	1		75,4	22,2	2,4		68,1	21,3	2,7			8,7
A 2	75	22	3		71,2	21,6	7,2		65,7	20,1	8,0			6,9
A 3	73	22	5		67,5	21,0	11,5		66,0	20,6	11,3			2,8
A 4	71	22	7		63,8	20,4	15,8		62,4	20,5	15,2			1,4
A 5	68	22	10		58,6	19,7	21,7		57,3	19,6	21,8			1,3
B 1	75	22		3	71,7	21,8		6,5						
B 2	73	22		5	68,3	21,2		10,5	67,6	20,9		9,8		2,3
B 3	71	22		7	65,0	20,8		14,2						
B 4	68	22		10	60,2	20,1		19,7	59,7	18,8		20,1		1,3
C 1	80	5		15	67,4	4,3		28,3						
C 2	80	10		10	70,9	9,2		19,9	70,3	9,5		19,4	0,6	0,1
C 3	80	15		5	75,0	14,5		10,5						
C 4	80	19		1	78,5	19,3		2,2	74,2	19,4		2,4	0,4	4,0
D 1	80			20	64,1			35,9						
D 2	75			25	57,2			42,8	55,0			42,4	2,7	
D 3	70			30	51,0			49,0	48,2			48,9	3,0	
D 4	65			35	45,3			54,7						

des Verhältnisses Sn²⁺/Sn⁴⁺. Mit der Glasreihe C soll durch kontinuierlichen Austausch von Alkali gegen Zinn die dritte Forderung (Koordinationszahlwechsel) erreicht werden. Der Endpunkt dieses Austausches ist die Glasreihe D ohne Alkalien.

1.2. Probenherstellung

Die Ausgangssubstanzen waren analysenreine Substanzen. Das Na₂O wurde als Na₂CO₃ zugegeben, um eine gute Durchmischung zu erreichen. Die gut gemischten Gemenge der Glasreihen A und B wurden im Platintiegel in einem Elektroofen (oxidierende Atmosphäre) bei 1400 °C aufgeschmolzen und die fertigen Gläser nach etwa 2 h Läuterzeit auf eine kalte Metallplatte ausgegossen. Um einen Wechsel der Ofenatmosphäre zu erreichen und damit eine Änderung des Verhältnisses Sn²⁺/Sn⁴⁺ wurden die Glasreihen C und D im Tammanofen (reduzierende Atmosphäre) in einem Al₂O₃-Tiegel erschmolzen, geläutert und auf einer Metallplatte abgeschreckt. Gleichzeitig wurde mit einem Metallstempel von oben auf den Glasbatzen gedrückt, um die Abkühlung zu beschleunigen, da diese Systeme verstärkt zum Auskristallisieren neigen. Das System D ist zwar bekannt [3], jedoch werden hohe Anforderungen an das Tiegelmateriale gestellt. Die Gläser wurden anschließend in einer Pulverisette gemahlen und in ein Plastikschälchen in einer Dicke von 0,5 mm leicht eingepreßt. Diese Dicke entspricht einer Massenbelegung von 3 bis 40 mg/cm² SnO₂ je nach der Glaszusammensetzung oder 0,25 bis 3,5 mg/cm² ¹¹⁹SnO₂, da das ¹¹⁹Sn zu 8,58% im natürlichen Isotopengemisch enthalten ist.

1.3. Apparatur und Auswertung

Die Anwendung des Mössbauer-Effektes zur Strukturanalyse von Gläsern ist von Tomandl, Frischat und Oel [4] und von Frischat und Tomandl [1] bei der Untersuchung von Eisen in Silicat- und Phosphatgläsern ausführlich beschrieben worden. Hier wurde dieselbe Apparatur und die gleiche Auswertmethode verwendet. Es soll daher nur speziell auf die Verhältnisse beim Zinn eingegangen werden. Die gemessenen Spektren stellen in der Regel eine Überlagerung der Spektren von Sn²⁺

und Sn⁴⁺, in Ausnahmefällen auch von Sn⁰ dar. Die Auswertung dieser Spektren wurde mit einem Computerprogramm [1] durchgeführt, das eine Separation in Einzelspektren gestattet. Folgende Parameter wurden als Meßgrößen verwendet: Linienbreiten, Linienhöhen, Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung. Es ist dabei möglich, das Verhältnis verschiedener Variablen oder einzelne Variable konstant zu halten. Nach beendeter Iteration gibt das Programm von jedem Einzelspektrum die Parameter sowie die statistischen Fehler dieser Größen aus. Gleichzeitig erhält man das Konzentrationsverhältnis von Sn²⁺ zu Sn⁴⁺, indem die zu einem Einzelspektrum gehörigen Flächen unter den separierten Kurven aufintegriert und ins Verhältnis gesetzt werden.

Bild 1 zeigt den allgemeinsten Fall eines Mössbauer-Spektrums von Zinn in Silicatgläsern. Hier wurde das fertig erschmolzene Glas A 5 unter den angegebenen Bedingungen in einem Nickel-Tiegel reduziert, um das elementare Zinn im Glas zu erreichen. Die Zuordnung der einzelnen Peaks zu den verschiedenen Wertigkeitsstufen des Zinns wurde durch Vergleich mit SnO₂, SnO und elementarem Zinn gewonnen. Das Sn⁴⁺ zeigt ein Dublett mit geringer Quadrupolaufspaltung in der Gegend des Geschwindigkeitsnullpunktes, Sn²⁺ dagegen

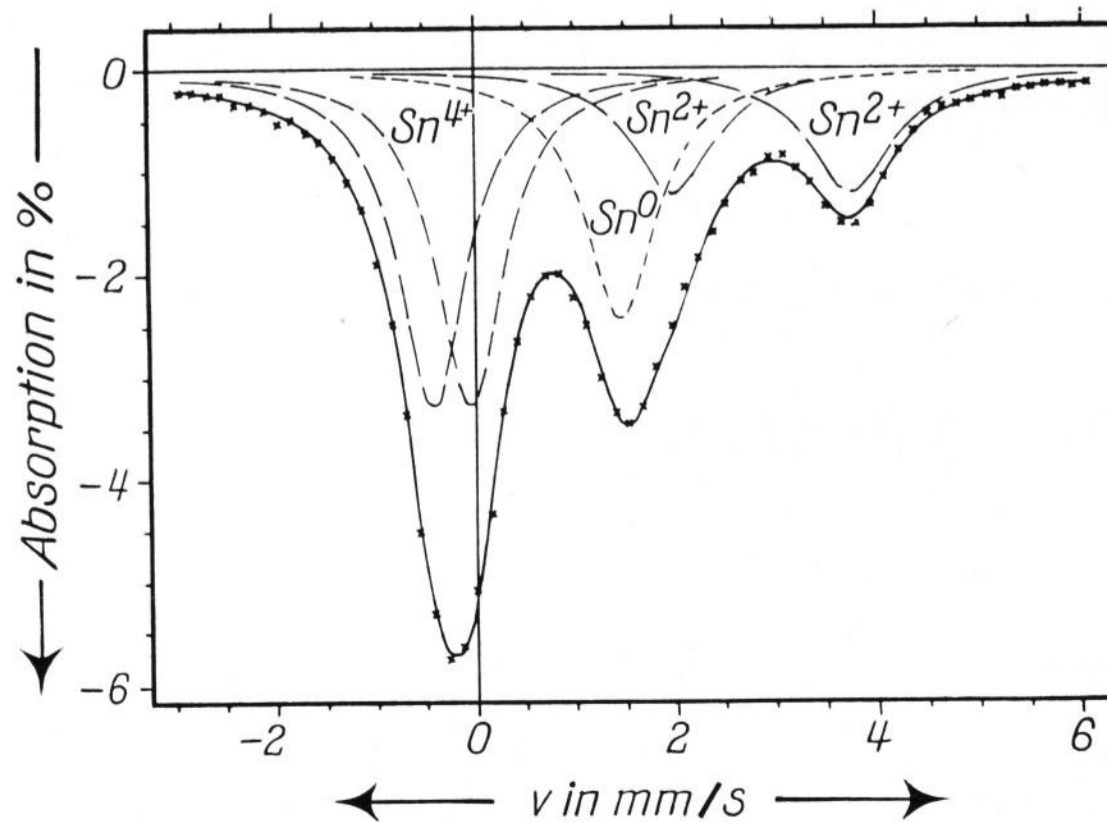


Bild 1. Glas A 5 bei 1100 °C 12 h mit Formiergas reduziert.

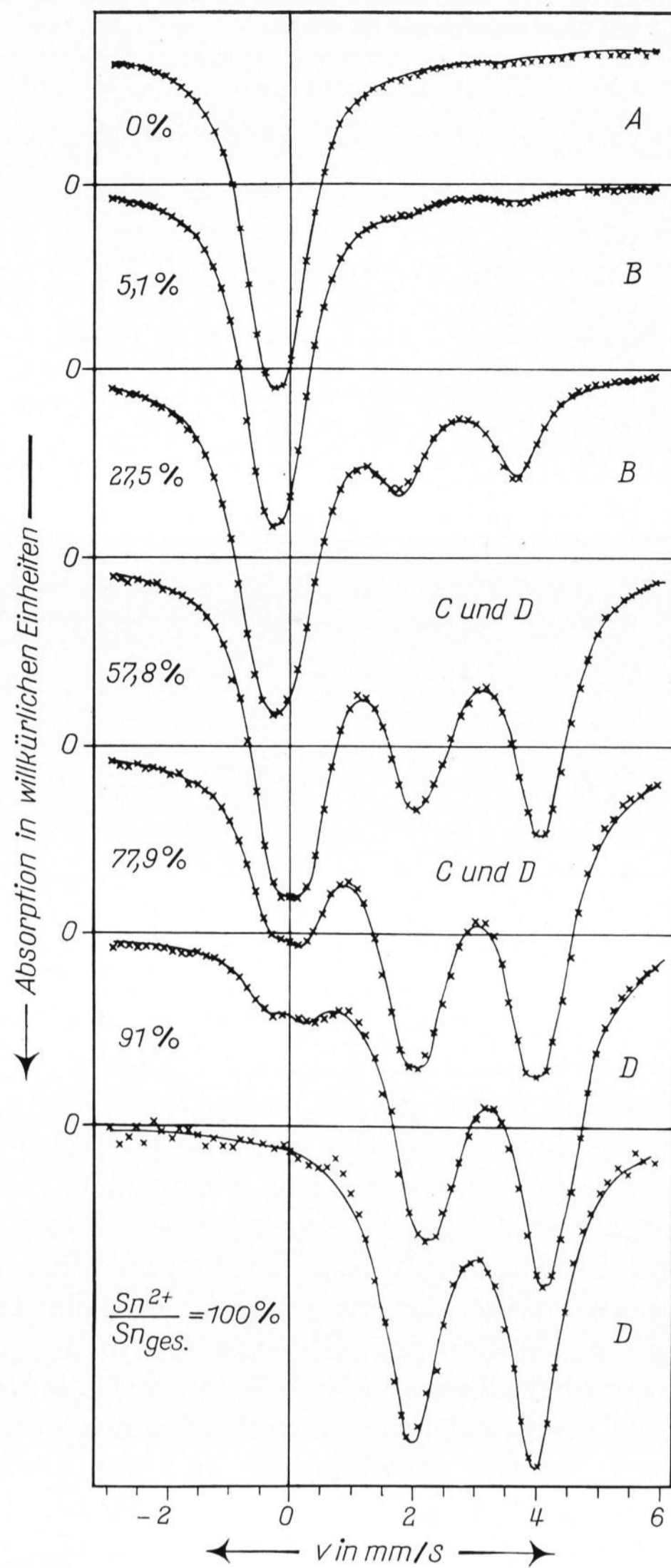


Bild 2. Zinnsilicatgläser mit verschiedenem Wertigkeitsverhältnis $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{\text{ges}}$. (A, B, C, D = Glasreihen).

ein weit aufgespaltenes Dublett mit großer Isomerieverschiebung zu positiven ν -Werten. Das Sn^0 liegt als Einzellinie zwischen den Spektren von Sn^{4+} und Sn^{2+} . Es soll gleich hier bemerkt werden, daß durch diese unterschiedlichen Parameter eine Separierung in Einzelspektren beim Zinn im Gegensatz zum Eisen [4] immer leicht möglich ist. Da das elementare Zinn nur unter stark reduzierenden Bedingungen auftritt, wird es für die folgenden Betrachtungen außer Acht gelassen.

2. Ergebnisse

2.1. Variation des Wertigkeitsverhältnisses von Sn^{2+} zu Sn^{4+}

Bild 2 zeigt Beispiele von Gläsern mit der erreichten Variationsbreite des Wertigkeitsverhältnisses, umgerechnet auf $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{\text{ges}}$. (Index ges. = gesamt). In dieses Diagramm sind nur die resultierenden Summenkurven eingetragen, nicht mehr die zu den einzelnen Dubletts gehörenden Einzellinien. Es gelang im Gegensatz zu anderen Autoren [5 bis 7], sowohl Gläser mit nur Sn^{4+} als auch nur mit Sn^{2+} herzustellen, ebenso alle Zwischenstufen. Aus dem Diagramm läßt sich folgendes ablesen:

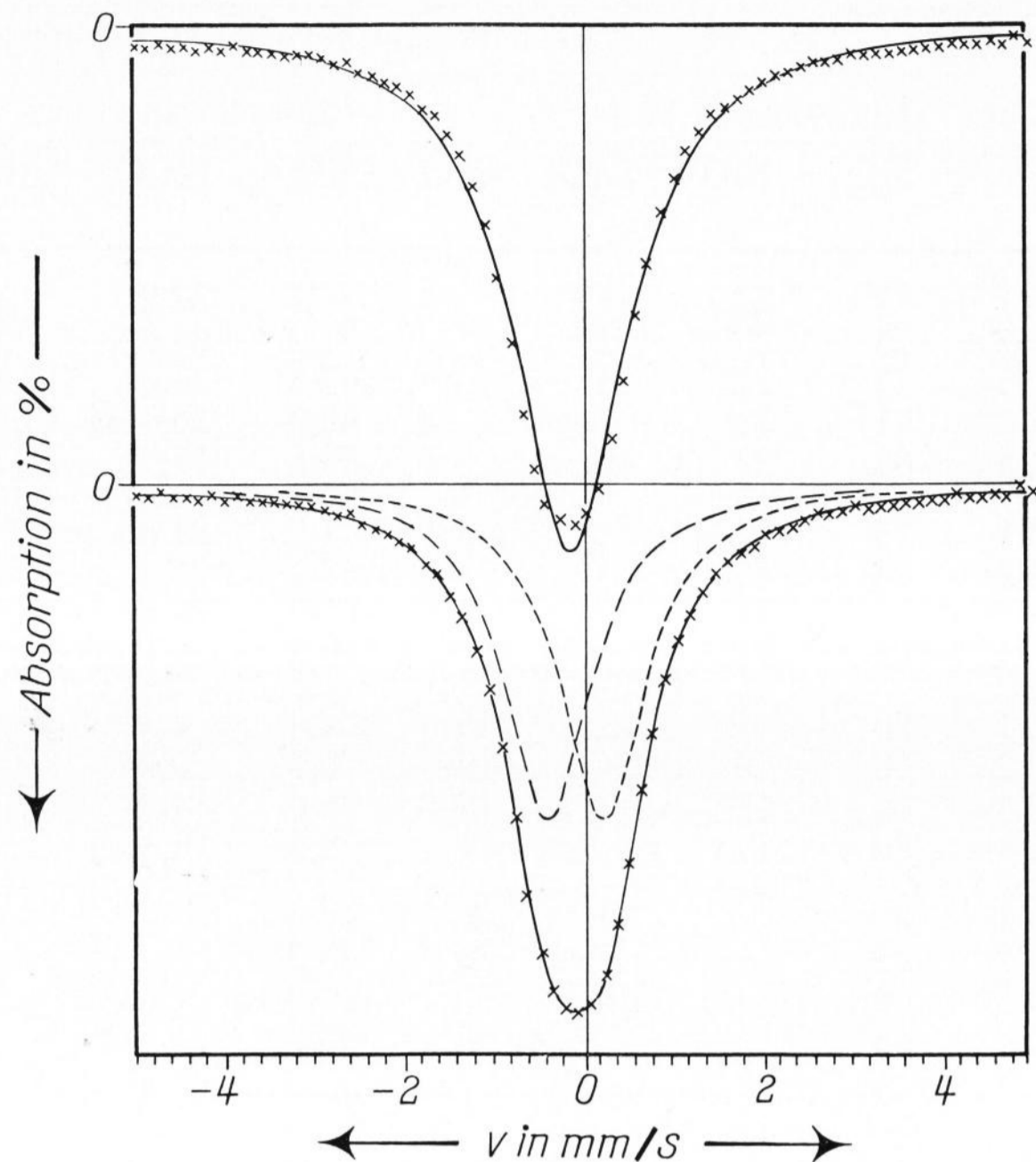


Bild 3. Rechnerische Annäherung des Sn^{4+} -Spektrums mit einer Einzellinie und einem Dublett für Glas A 5.

- Bei oxidierender Ofenatmosphäre und Zusatz von SnO_2 (Glasreihe A) erhält man immer nur die Wertigkeitsstufe IV;
- der Zusatz von SnO bei oxidierender Ofenatmosphäre (Glasreihe B) verschiebt das Verhältnis leicht zu Sn^{2+} , die überwiegende Wertigkeitsstufe bleibt IV;
- geht man zu reduzierender Ofenatmosphäre über und setzt SnO zu (Glasreihen C und D), so kann man das Verhältnis weit auf die Seite von Sn^{2+} schieben;
- stark reduzierende Atmosphäre und hohe Schmelztemperaturen (Glasreihe D) lassen nur die Wertigkeitsstufe II auftreten.

Aus Bild 2 lassen sich zwei weitere Erkenntnisse ziehen:

- Kleine Sn^{4+} -Gehalte zeigen deutlich, warum entgegen anderen Autoren [5, 7 u. 8] für das Sn^{4+} ein Dublett angenommen wurde. Auch bei größeren Sn^{4+} -Gehalten läßt sich die gemessene Kurve sehr viel besser mit einem Dublett für das Sn^{4+} als mit einer Einzellorentzlinie annähern, dies ist in Bild 3 gut zu sehen.
- Das Sn^{2+} -Dublett zeigt eine deutliche Asymmetrie in der Peakhöhe aber auch in der Peakbreite. Eine genaue Überprüfung der beiden Einzellinien ergab innerhalb der Fehlergrenzen keinen echten Goldanskij-Karyagin-Effekt. Die erkennbare Asymmetrie tritt beim Glas auf, nicht aber beim kristallinen SnO und muß deshalb von der Glasstruktur her gedeutet werden.

2.2. Wechsel der Koordinationszahl

Die hier vorliegenden Gläser enthalten die Oxide SiO_2 , SnO_2 , SnO und Na_2O . Dabei ergeben sich für die Ionen bei der angegebenen Koordinationszahl im Glas die in Tabelle 2 angegebenen Feldstärken [9]. Die Feldstärken von Sn^{4+} in 6er-Koordination und Sn^{2+} in 4er-

Tabelle 2. Feldstärken [9] für die Ionen im Glas bei angegebenen Koordinationszahlen

Ion	KZ	Feldstärke
Si ⁴⁺	4	1,56
Sn ⁴⁺	4	1,13
	6	1,01
Sn ²⁺	4	0,46
	6	0,41
Na ⁺	6	0,19

Koordination wurden, da in [9] nicht angegeben, hier mit Hilfe der Ionenradien nach Goldschmidt [10] berechnet. Si⁴⁺ gehört eindeutig zu den Netzwerkbildnern, Na⁺ ebenso eindeutig zu den Wandlern, beide liegen in ihrer Funktion fest. Sn⁴⁺ und Sn²⁺ aber zählen zur Gruppe der Zwischenoxide, wenn auch an der oberen und unteren Grenze, und sollten so je nach der Zusammensetzung beide Funktionen, nämlich eine netzwerkbildende und -wandelnde, ausüben können. Damit wäre dann ein Koordinationswechsel von 4 nach 6 bzw. umgekehrt und eine Strukturänderung um das betreffende Ion verbunden. Dieser Koordinationswechsel sollte im Mössbauer-Experiment bei der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung zu beobachten sein.

Wie kann man einen solchen Wechsel sowohl beim Sn⁴⁺ als auch beim Sn²⁺ erreichen? Wie schon kurz erwähnt, bietet sich dafür eine Änderung der Glaszusammensetzung und eine Verschiebung des Verhältnisses Sn⁴⁺/Sn²⁺ an. Reduziert man den Anteil von Wandlern, z. B. durch weniger Zugabe von Na₂O, so werden auch die Zwischenoxide auf Wandlerpositionen gedrängt in der Reihenfolge ihrer Feldstärken. Zunächst wird also Sn²⁺ auf Wandlerposition wechseln, d. h. von 4er- auf 6er-Koordination übergehen. Reduziert man den Na⁺-Gehalt weiter und verschiebt das Verhältnis Sn⁴⁺/Sn²⁺ zugunsten von Sn⁴⁺, so verarmt das Glas weiter an Netzwerkwandlern und schließlich wird sogar Sn⁴⁺ auf Wandlerplätze gezwungen. Umgekehrt kann man durch Zugabe von sehr viel Alkali das Sn²⁺ bewegen, die ihm von der Feldstärke her nicht zustehenden Plätze des Netzwerkbildners einzunehmen.

Man muß also die Isomerieverschiebung als Maß für den Koordinationswechsel in Zusammenhang bringen mit einem Quotienten, der das untersuchte Mössbauer-Ion ins Verhältnis zu allen übrigen in Frage kommenden Netzwerkwandlern setzt. Dabei wird die Menge der jeweiligen Ionen durch die Wertigkeit geteilt, um zu berücksichtigen, daß die niedrigerwertigen Ionen die stärkeren Netzwerkwandler sind. In den beiden folgenden Bildern 4 und 5 wurde die Isomerieverschiebung des Sn⁴⁺ bzw. Sn²⁺ gegenüber einem entsprechenden Molverhältnis

$$MV_1 = \frac{\frac{1}{4} Sn^{4+}}{\frac{1}{4} Sn^{4+} + \frac{1}{2} Sn^{2+} + Na^+}$$

bzw

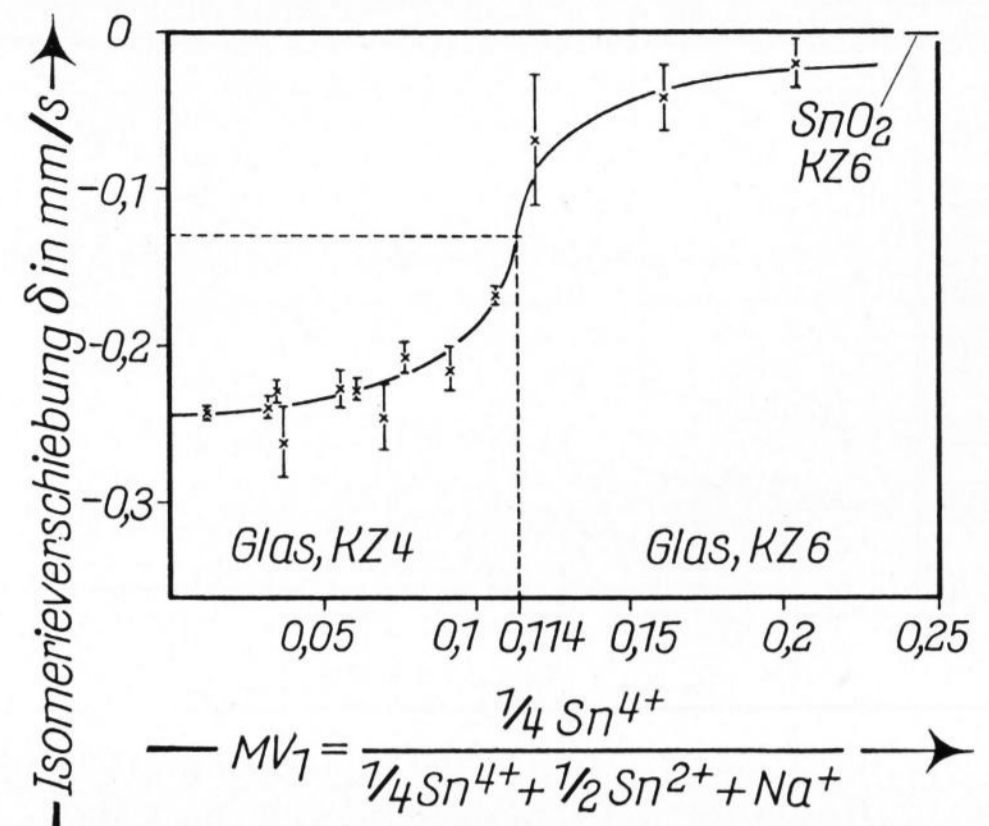


Bild 4. Isomerieverschiebung δ des Sn⁴⁺-Dubletts in Abhängigkeit vom Molverhältnis MV₁.

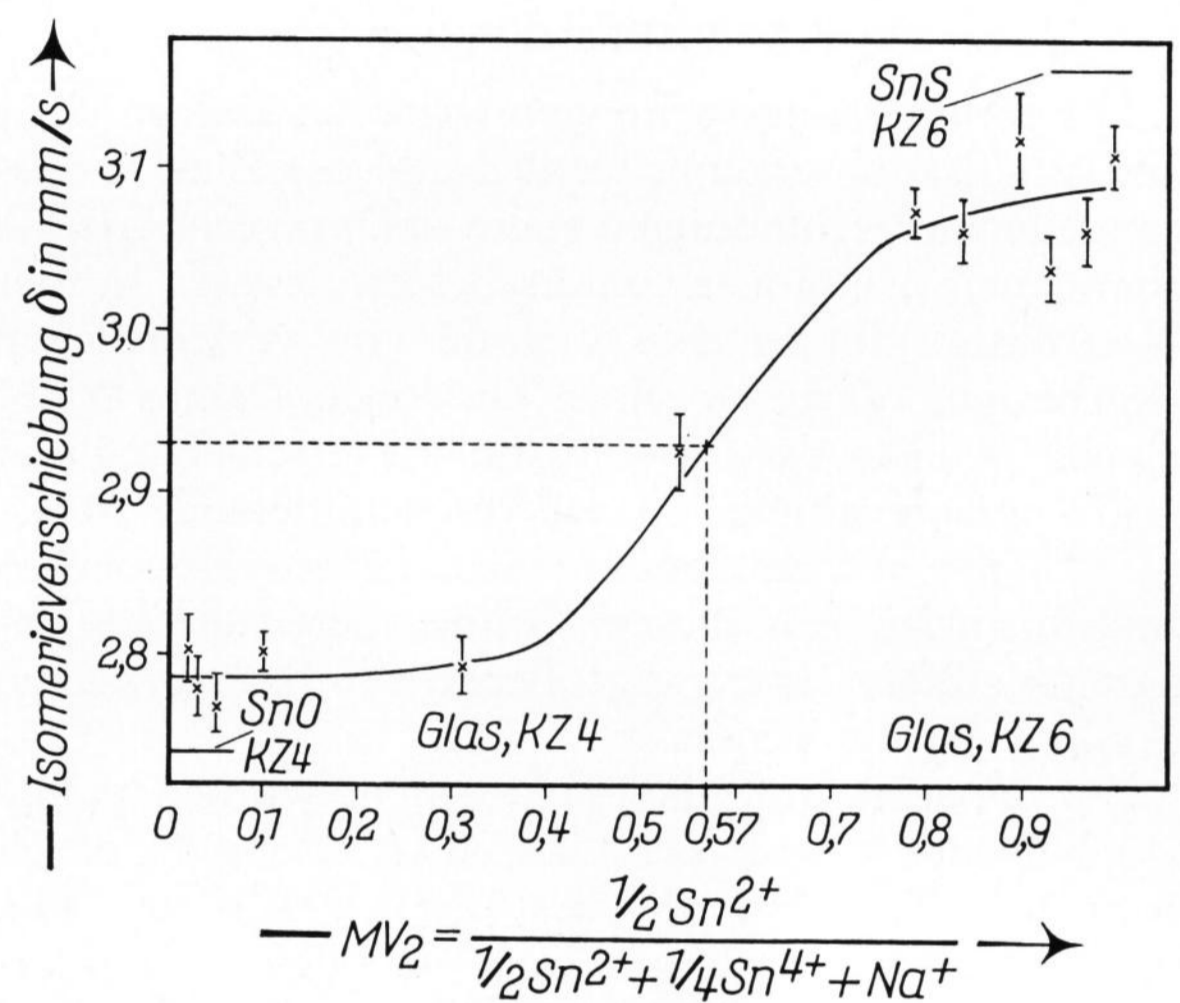


Bild 5. Isomerieverschiebung δ des Sn²⁺-Dubletts in Abhängigkeit vom Molverhältnis MV₂.

$$MV_2 = \frac{\frac{1}{2} Sn^{2+}}{\frac{1}{2} Sn^{2+} + \frac{1}{4} Sn^{4+} + Na^+}$$

aufgetragen. Das betrachtete Ion steht dabei selbst auch im Nenner, um das Verhältnis auf 1 zu normieren. In diesen Diagrammen sind nur „echte“ Gläser eingetragen, d. h. keine, die irgendwelche auskristallisierten Zinnverbindungen enthalten. Das Kriterium dafür liefert die Linienbreite, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

Der vermutete Koordinationswechsel wird durch die Änderung der Isomerieverschiebung (Bilder 4 und 5) bestätigt. Die Zuordnung der Koordinationszahl kann auf zwei Wegen erreicht werden:

- Sie läßt sich aus der Größe der Isomerieverschiebung abschätzen [11];
- sie kann durch Vergleich mit den Isomerieverschiebungen bekannter kristalliner Verbindungen ermittelt werden.

Geeignete kristalline Verbindungen sind: SnO₂ für das Sn⁴⁺-Dublett und SnO bzw. SnS für das Sn²⁺-Dublett. Isomerieverschiebungen und Koordinationszahlen dieser Substanzen wurden in den Bildern 4 und 5 eingetragen.

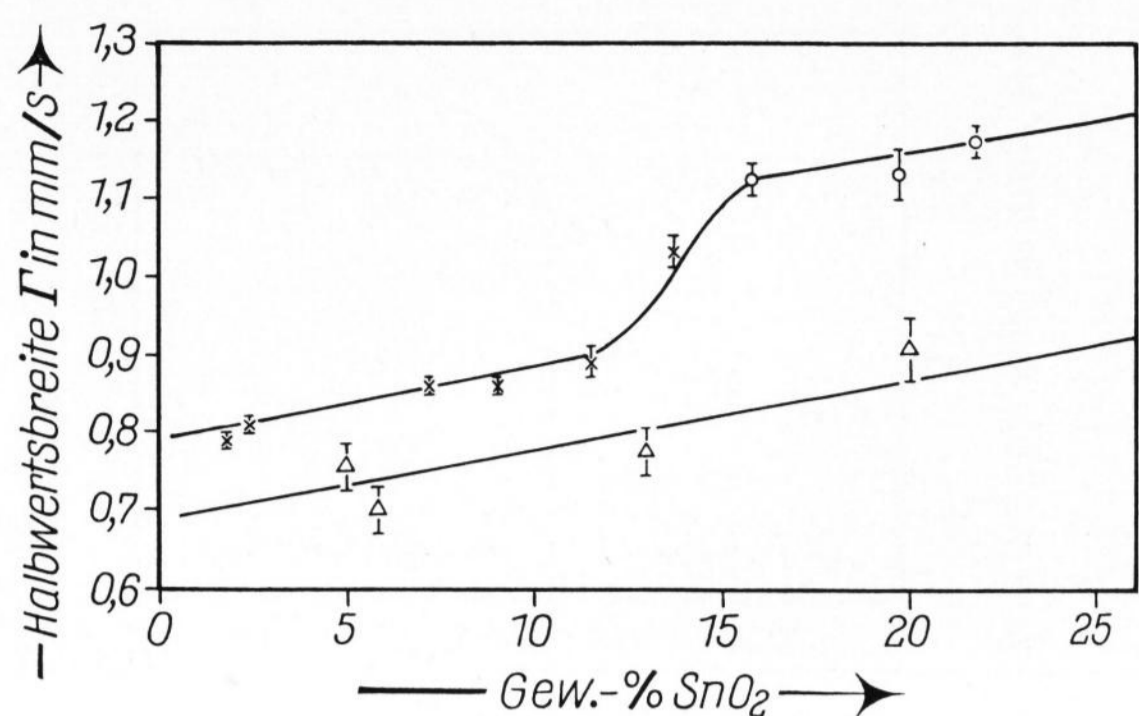


Bild 6. Halbwersbreite Γ des Sn^{4+} -Dubletts in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil SnO_2 . Glasreihen A und B: \times Glas, \circ beginnende Auskristallisierung; Glasreihen C und D: \triangle voll auskristallisiert.

2.3. Auskristallisation

Für Strukturuntersuchungen sollte der Beginn einer Auskristallisation erkannt werden und das Zinn in ausgeschiedenen Verbindungen sollte sich von echt im Glas gebundenen Zinnionen unterscheiden lassen. In der Glasstruktur gibt es eine Vielzahl von verschiedenen Umgebungen für die einzelnen Zinnionen. Daraus ergibt sich eine gewisse Variation in Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung, so daß die resultierende Mössbauer-Linie eine Überlagerung vieler leicht verschobener Einzellinien ist. Aus diesem Grund sollten die Linienbreiten für Glas stets etwas größer sein als für äquivalente kristalline Verbindungen.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurden einige dazu neigende Gläser der Glasreihen C und D durch geeignetes Tempern definiert auskristallisiert. Die röntgenografische Überprüfung in einer Guinier-Kammer ergab für die ausgeschiedenen Phasen überwiegend SnO_2 bzw. SnO je nach dem Wertigkeitsverhältnis im Ausgangsglas.

In Bild 6 wurden die Linienbreiten des Sn^{4+} -Dubletts sowohl der ausgeschiedenen Gläser als auch der nicht auskristallisierten Gläser der Glasreihen A und B in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil SnO_2 aufgetragen. Liegt auch Sn^{2+} im Glas vor, so wurde nur der Anteil an Sn^{4+} berücksichtigt, umgerechnet in Zinndioxid. Die voll auskristallisierten Gläser der Glasreihen C und D liegen wie erwartet in der Linienbreite um etwa 0,1 mm unter den nicht behandelten Gläsern. Überraschenderweise ist jedoch an dem Zweig der Darstellung, der zu den Glasreihen A und B gehört, ein anderer Effekt zu beobachten. Oberhalb von etwa 15 Gew.-% SnO_2 , das sind die Gläser A 4 und A 5 sowie B 4, tritt eine deutliche Zunahme der Halbwersbreite auf.

Eine genaue optische Untersuchung im Mikroskop ergab, daß in diesen Gläsern feine SnO_2 -Partikel im μm -Bereich ausgeschieden sind. Das Sn^{4+} -Ion findet sich dabei sowohl im Glas als auch in den kristallinen Ausscheidungen. Dementsprechend treten zwei Isomerieverschiebungen δ_1 und δ_2 auf (Bild 4). Als resultierende Linie ergibt sich dann eine Mössbauer-Linie, deren Isomerieverschiebung zwischen δ_1 und δ_2 liegt und deren Halbwersbreite durch die Überlagerung beider sehr verbreitert ist. Das wird an den Gläsern A 4, A 5 und B 4 auch beobachtet.

So zeichnet sich der Beginn einer Auskristallisation zunächst durch eine Linienverbreiterung ab, während

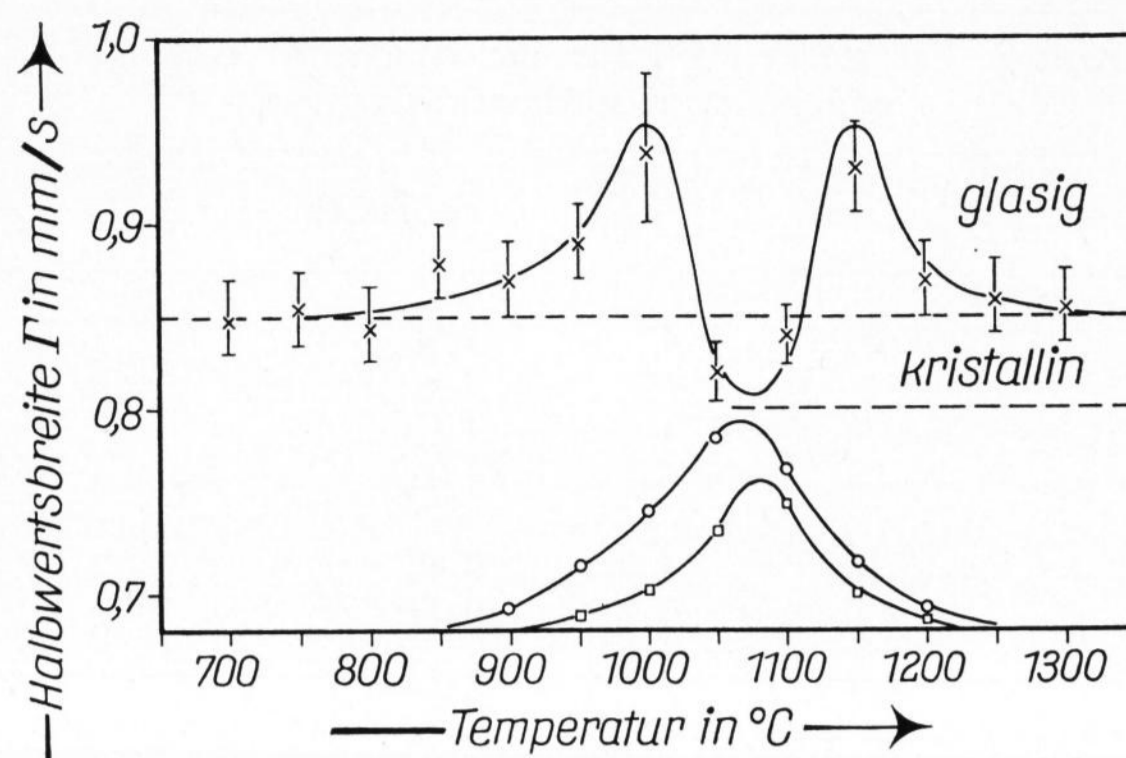


Bild 7. Halbwersbreite des Sn^{4+} -Dubletts einer Zinnglasur in Abhängigkeit vom Grad der Auskristallisierung (\times Linienbreite; ausgeschiedene Partikel: \circ Menge, \square Größe).

voll auskristallisierte Gläser schmalere Linienbreiten haben. Dazwischen liegt ein Bereich, wo von der Linienbreite her nicht mehr zwischen Glas und Kristall unterschieden werden kann. Hier sind aber die ausgeschiedenen Partikel bereits so groß, daß man sie optisch sehen kann. Um diese Ergebnisse zu bestätigen, wurde ein System ausgewählt, dessen Auskristallisationsverhalten genau bekannt ist, und zwar eine Zinnglasur folgender Zusammensetzung (in Gew.-%) [12]: 50,0 SiO_2 ; 10,6 Al_2O_3 ; 2,8 K_2O ; 12,5 Na_2O ; 6,0 CaO ; 2,6 MgO ; 5,1 SrO ; 2,0 BaO ; 4,0 ZnO ; 4,4 SnO_2 . Eine größere Menge dieser Glasur wurde zunächst bei 1400 °C aufgeschmolzen, dann abgeschreckt und gepulvert. Anschließend wurden 13 Teilmengen bei 700 °C beginnend in Schritten von 50 bis 1300 °C jeweils erneut aufgeschmolzen, 2 h gehalten und abgeschreckt. So wurde der bei der jeweiligen Temperatur vorliegende Zustand eingefroren. Diese so gewonnenen Proben wurden in bezug auf ihre Linienbreiten untersucht. In Bild 7 ist die Halbwersbreite des Sn^{4+} -Dubletts dieser Zinnglasur in Abhängigkeit von der Temperatur, von der die Proben abgeschreckt wurden, aufgetragen. Zusätzlich wurden zum Vergleich die in [12] optisch durch Auszählen bestimmten Größen, wie die Menge und Größe der ausgeschiedenen Zinnpartikel ohne exakte Skala eingetragen. Der Verlauf der Halbwersbreite folgt genau den Erwartungen. Ausgehend von der Größe für den glasigen Zustand steigt sie bei Beginn der Auskristallisation zunächst an, um dann beim Maximum der Ausscheidung unter den Ausgangspunkt zu fallen. Die Differenz in der Linienbreite zwischen glasig und kristallin beträgt hier knapp 0,1 mm/s, das entspricht in etwa der in Bild 6 beobachteten Änderung. Bei beginnender Auflösung der Teilchen durch Steigerung der Temperatur über 1100 °C hinaus steigt die Linienbreite erneut an, um dann wieder auf den Ausgangswert für den glasigen Zustand zurückzukehren, wenn alle ausgeschiedenen Teilchen aufgelöst sind.

Es ist also bei Zinnsilicatgläsern möglich, relativ gut den Zeitpunkt anzugeben, bei dem eine Erhöhung des Zinngehaltes zur Auskristallisation von SnO_2 führt. Bei den hier untersuchten Gläsern der Glasreihen A und B mit der in Tabelle 1 angeführten Zusammensetzung ist dies bei etwa 15 Gew.-% oder 7 Mol.-% an SnO_2 der Fall.

Herrn H. Reinhardt danken die Autoren für die Probenherstellung.

3. Literatur

- [1] Frischat, G. H. und Tomandl, G.: Mössbaueruntersuchung von Wertigkeitsverhältnis und Koordination des Eisens in Silicatgläsern. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 182 – 185.
- [2] Dietzel, A. und Wickert, H.: Der Verlauf der Glasigkeit im System $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 1 – 4.
- [3] Nóver, J. C. und Williamson, J.: The crystallization and decomposition of SnO-SiO_2 . *Physics Chem. Glasses* **8** (1967) S. 164 – 168. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 417.]
- [4] Tomandl, G.; Frischat, G. H. und Oel, H. J.: Mössbauer-Effekt an Eisen-Alkali-Silicat-Gläsern. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 293 – 298.
- [5] Polozova, I. P. und Seregin, P. P.: Investigation of the valence states of tin in tin-containing glasses by means of the Mössbauer effect. *Soviet Phys. solid State* **10** (1969) S. 1996 – 1997.
- [6] Evstrop'ev, K. S.; Bezrodnyi, V. G.; Seregin, P. P. u. a.: Investigation of tin-containing glasses by the Mössbauer method. *Inorg. Materials* **6** (1970) S. 685 – 687.
- [7] Bartenev, G. M.; Zuzdalev, I. P. und Cyganov, A. D.: Mössbauer effect study of the structure of inorganic glasses. *Phys. stat. sol.* **37b** (1970) S. 73 – 78. [Ref. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) 71R-0396.]
- [8] Sidorov, T. A.; Tjul'kin, V. A. und Mitrofanov, K. P.: Strukturuntersuchungen zinnhaltiger Gläser durch Kern- γ -Resonanz, EPR und elektronische Absorptionsspektren. (Orig. russ.) *Ž. strukturnoj Chim.* **9** (1968) S. 440 – 444.
- [9] Scholze, H.: *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*. Braunschweig: Vieweg 1965. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 435.]
- [10] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*. Bd. 1. Atom- und Molekularphysik. Teil 4. Kristalle. Hrsg. v. K.-H. Hellwege. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1955.
- [11] Walker, L. R.; Wertheim, G. K. und Jaccarino, V.: Interpretation of the Fe^{57} isomer shift. *Phys. Rev. Letters* **6** (1961) S. 98 – 101.
- [12] Nosova, Z. A.: Zircon glazes. *Brit. Clayworker* (1966) S. 269 – 406.

76R0815