

Einbau von Eisen in Glas

Von Boubacar Camara, Erlangen

(Vortrag auf der 52. Glastechnischen Tagung am 23. Mai 1978 in Goslar)

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

(Eingegangen am 16. Februar 1978)

Es wurden Silicat-, Borat- und Phosphatgläser verschiedener Zusammensetzungen mit Hilfe der Elektronenspinresonanz und der Elektronenspektroskopie untersucht. Die in allen untersuchten Gläsern erhaltenen Resonanzen $g_1 \approx 4,2$ bzw. $g_2 = 1,99$ wurden als Darstellungen von Fe^{3+} in Bildner- bzw. Wandlerposition interpretiert.

Die Zuordnung wurde systematisch untersucht. Fe^{3+} bildet im Oxidglas ein Gleichgewicht zwischen Bildner- und Wandlerposition. Es wurden ESR-Messungen bei hohen Temperaturen ($\leq 800^\circ C$) durchgeführt. In diesem Temperaturbereich konnten bei einigen der untersuchten Gläser Kristallisationsvorgänge beobachtet werden.

Coordination and valence state of iron in glass

Silicate, borate and phosphate glasses of different compositions were investigated by means of electron spin resonance (ESR) and electron spectroscopy. The resonances detected in all glasses at $g_1 \approx 4,2$ respectively $g_2 = 1,99$ were interpreted as being caused by Fe^{3+} in network former, respectively network modifier position. The

relation was investigated systematically. Fe^{3+} forms an equilibrium with respect to former and modifier positions in oxide glasses. ESR measurements were carried out at high temperatures ($\leq 800^\circ C$). In this temperature range crystallization processes could be detected in some of the investigated glasses.

Structure du fer dans les verres

Des verres de silicate, borate et de phosphate de compositions diverses sont étudiés à l'aide de la résonance de spin électronique et de la spectroscopie électronique. Tous les verres présentent les résonances $g_1 \approx 4,2$ et $g_2 = 1,99$ qui sont interprétées respectivement comme représentant le Fe^{3+} en position de formateur et de modificateur de réseau. Cette interprétation est étudiée systématiquement. Le

Fe^{3+} forme dans les verres d'oxyde un équilibre entre les positions de formateur et de modificateur de réseau. Des études ESR en hautes températures ($\leq 800^\circ C$) ont été faites. Des effets de cristallisation ont été observés dans certains verres pendant les hautes températures.

Eisen liegt im Glas in zwei Oxidationsstufen vor, als Fe^{3+} und als Fe^{2+} . Die beiden Ionen gehen je nach dem Glastyp verschiedene Koordinationen ein. In den einzelnen Koordinationen, die 4- und 6fach sein können, fungiert das Eisen einerseits als Netzwerkbildner, andererseits als Netzwerkwandler. Man kann davon ausgehen, daß keine exakten Symmetrien eines Tetraeders (T_d) oder eines Oktaeders (O_h) dabei realisiert werden, was eine völlige Äquivalenz beispielsweise aller umgebenden Sauerstoffatome zur Voraussetzung hätte [1]. Deswegen ist es auch ungerechtfertigt, die Bildner- oder Wandlerposition einer bestimmten Wertigkeit des Eisens automatisch mit einer exakten Tetraeder- bzw. Oktaedersymmetrie zu identifizieren. Die Ermittlung der exakten Symmetrie einer bestimmten Oxidationsstufe des Eisens im Glas kann auch kaum das Hauptanliegen einer Untersuchung zum Einbau des Eisens in Glas sein. Ziele einer derartigen Untersuchung können aber sein:

- Ermittlung der einzelnen Oxidationsstufen (Fe^{3+} , Fe^{2+}),
- Ermittlung der Struktur der Ionen, Fe^{3+} , Fe^{2+} , im Sinne einer 4fachen (Bildner) bzw. einer 6fachen (Wandler) Koordination,
- Abhängigkeit der jeweiligen Koordination von dem Glastyp,

d) Verhalten der einzelnen Eisenstrukturen gegenüber den Fe_2O_3 -Zusätzen.

Die Lösung dieser Fragen für das Fe^{3+} erweist sich als schwierig, einmal weil das Ion die meisten Positionswechsel im Glas machen kann — Fe^{2+} wird im allgemeinen als Wandler eingebaut [2 bis 6] —, zum anderen weil es sehr wenige Methoden gibt, die das Ion im ungestörten Bindungszustand, für alle interessierenden Konzentrationen, erfassen können. Die Elektronenspinresonanz (ESR) kann als eine der geeignetsten Methoden angesehen werden.

1. Stand der Literatur

Die erste Untersuchung von Übergangselementen im Glas mit Hilfe der ESR wurde 1955 von Sands [7] durchgeführt. Dabei untersuchte er technische Silicatgläser, die alle Resonanzen bei $g = 6$ und $g = 4,2$ zeigten. Die Identifizierung dieser Resonanzen als Fe^{3+} -Absorptionen und eine theoretische Analyse des Eisenpektrums beim Silicatglas wurden von Castner u. a. [8] vorgenommen. Die dabei untersuchten Silicatgläser mit 0,1 Fe_2O_3 (Massengehalt in %) ergaben ebenfalls die Resonanzen bei $g = 6$ und $g = 4,28$. Die beiden Linien wurden als zwei Fe^{3+} -Zustände in zwei verschiedenen Bildnerpositionen beschrieben. Fe^{3+} in Wandlerstellung

sollte nach den genannten Verfassern nur eine breite Absorption im Untergrund haben, da so eine Position strukturmäßig wenig definiert wäre. Tucker [9] untersuchte auch Silicatgläser und fand zwei Signale bei $g = 4,2$ und $g = 2$ und meinte, $g = 4,2$ könnte zu Fe^{3+} in besonders stark gestörter Tetraedersymmetrie (Bildnerposition) gehören, während $g = 2$ das Fe^{3+} in Wandlerstellung darstellen könnte. Hirayama u. a. [10] erhielten an Erdalkaliphosphatgläsern ESR-Spektren mit $g = 4,2$ und $g = 2$. Sie wurden einem Fe^{3+} in Tetraeder- bzw. Oktaederkoordination zugeordnet. Die dabei parallel verwendete Mößbauer-Spektroskopie identifizierte nur Fe^{2+} in Oktaederkoordination. Bishay und Makar [5] untersuchten auch Phosphatgläser des Systems $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ mit hohem Anteil an Fe_2O_3 . Die erhaltenen Resonanzen wurden in Anlehnung an Tucker und Hirayama als Fe^{3+} mit der Koordinationszahl 4 ($g = 4,26$) bzw. 6 ($g = 2$) interpretiert. Im Jahr 1968 veröffentlichten Kurkjian und Sigety [11] eine ausführliche Arbeit über die Koordination des Eisens im Glas. Sie untersuchten dabei sowohl Phosphatgläser als auch Silicatgläser. Drei Methoden wurden angewandt: der Mößbauer-Effekt, die Elektronenspektroskopie und die Elektronenspinresonanz. Als Indikatoren für die Koordination des Eisens wurden beim Mößbauer-Effekt die Isomerieverschiebung und bei der Elektronenspektroskopie der Ligandenfeldparameter Dq und die Racah-Parameter B und C verwendet. Nach der bestimmten Isomerieverschiebung soll Silicatglas das Fe^{3+} in tetraedrischer Koordination enthalten, während beim Phosphatglas das Fe^{3+} eine oktaedrische Umgebung besitzt. Diese Vorstellung wird auch von Frischat und Tomandl [12] geteilt, wobei diese Verfasser jedoch von einem Koordinationswechsel des Eisens in Silicatglas bei hohen Fe_2O_3 -Zusätzen berichteten. Kurkjian und Sigety zogen aus der Nichtübereinstimmung zwischen Mößbauer-Aussagen und den ESR-Messungen den Schluß, daß die auch von ihnen gemessenen Resonanzen bei $g = 4,2$ und $g = 2$ nicht als Widerspiegelung der Fe^{3+} -Koordination bzw. -Stellung im Glas angesehen werden können. $g = 2$ sollte nach Kurkjian und Sigety überhaupt keine isolierte Spezies von Fe^{3+} beschreiben, sondern eine Resonanz sein, die durch eine Spin-Spin-Wechselwirkung (Dipol-Dipol-Wechselwirkung) bei zunehmender Fe_2O_3 -Konzentration auftritt. Die Vorstellung Kurkjians, daß $g = 4,2$ nicht eindeutig als Darstellung von Fe^{3+} in Bildnerposition angesehen werden kann, wird ebenfalls von Loveridge und Parke [13] geteilt. Diese kurze Übersicht zeigt:

- a) Es bestehen große Widersprüche über den Einbau des Eisens in Silicat- und Phosphatglas.
- b) Die Angabe der von Fe^{3+} angenommenen Koordination wird kaum in Zusammenhang mit der Gesamteisenkonzentration gebracht.
- c) Eine systematische Untersuchung von Silicat-, Phosphat- und Boratglas mit Fe_2O_3 -Konzentrationen von ppm bis zu hohen Fe_2O_3 -Mengen scheint nicht vorzuliegen.

d) Die Interpretation der zur Erfassung von Fe^{3+} im Glas sehr empfindlichen g -Tensoren ist sehr widersprüchlich.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, durch Untersuchung von Silicat-, Phosphat- und Boratglas in einem breiten Zusammensetzungsbereich mit Hilfe der ESR den Einbau des Eisens zu verfolgen. Es wird großer Wert darauf gelegt, experimentell zu zeigen, daß die Resonanzen bei $g = 4,2$ und $g = 2$ empfindliche Indikatoren der Position des Fe^{3+} im Glas darstellen.

2. Experimenteller Teil

2.1. Untersuchte Gläser

Gemäß den Zielsetzungen, systematisch den Einbau des Eisens in Oxidglas zu verfolgen, wurden drei Vertreter dieses Typs untersucht: Silicat, Phosphat und Borat. Das Verhältnis Bildner/Wandler wurde stark variiert, ebenso die Fe_2O_3 -Konzentration (ppm bis zu einem Stoffmengengehalt von 4% Fe_2O_3 , in kleinen Schritten). Zur Herstellung der Gläser wurden analysenreine Substanzen verwendet, für SiO_2 Bergkristall. Das Aufschmelzen der Gläser im Elektroofen erfolgte bei den Phosphatgläsern im Quarztiegel sowie bei den Silicatgläsern mit hohem Alkaligehalt und bei reduzierender Atmosphäre (Gerbsäure, Formiergas) im Korundtiegel. Zur Erreichung einer guten Homogenität wurden die Tiegel, wenn notwendig, mit einem Motor gedreht. Die Schmelzdauer wurde im allgemeinen bei 3 h gehalten. Alle Gläser, die nur für die ESR-Messung bestimmt waren, wurden an Luft bzw. auf einer kalten Metallplatte abgeschreckt. Gläser, die auch für eine Messung im UV-VIS-NIR¹⁾-Bereich vorgesehen waren, wurden getempert. Zwischen diesen und den abgeschreckten Gläsern zeigte sich bei der ESR kein Unterschied. Eine Übersicht der untersuchten Gläser zeigen die Tabellen 1 (Silicat), 2 (Phosphat) und 3 (Borat).

2.2. Probenvorbereitung für die ESR-Messung

Es wurde das Grießverfahren gegenüber der Pulvermethode vorgezogen. Dazu wurden die Gläser zerkleinert und gesiebt. Für alle Messungen wurden die Siebfraktionen zwischen 0,6 und 1 mm genommen und gleiche Einwaagen verwendet. Somit wurden gleiche Füllhöhe im Resonator und gleiche Packungsdichte gewährleistet, was für quantitative Vergleiche wichtig ist.

2.3. ESR-Messung

Das verwendete Spektrometer ist ein Gerät der Firma Bruker-Physik AG, das im x-Band (9,5 GHz) mit einer 100-kHz-Feldmodulation arbeitet. Das Resonanzfeld wurde mit einem Kernresonanz-Oszillator B-NM-12 (Bruker-Physik) und die Resonanzfrequenz mit einem Frequenzzähler 5340 A (Hewlett-Packard) ge-

¹⁾ NIR = Naher IR-Bereich.

Tabelle 1. Silicatglas: Na₂O-CaO-SiO₂-Fe₂O₃ (Stoffmengengehalt in %)

Glas-Nr.	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Farbe
24	74,20	19,40	6,38	Spuren	farblos
25	74,20	19,40	6,38	≈0,003	farblos
27	74,20	19,40	6,38	0,006	farblos
28	74,18	19,40	6,38	0,012	farblos
29	74,14	19,40	6,38	0,030	farblos
26	74,10	19,42	6,39	0,040	farblos
31	74,10	19,43	6,40	0,06	hellblau
42	73,94	19,46	6,40	0,18	gelbgrün
43	73,68	19,52	6,42	0,36	grünlich
44	73,13	19,65	6,47	0,73	dunkelgrün
53	72,0	19,90	6,55	1,54	dunkelgrün
54	70,06	20,64	6,64	2,31	dunkelgrün
58	69,67	20,43	6,72	3,17	dunkelgrün
59	68,48	20,70	6,81	3,78	dunkelgrün
39	50,51	43,04	6,43	Spuren	farblos
40	50,50	43,0	6,43	≈0,0003	farblos
37	50,48	43,07	6,43	0,006	farblos
38	49,81	43,33	6,47	0,36	hellgelb (leuchtend)
41	49,10	43,63	6,52	0,73	orange
55	47,05	44,17	6,60	1,55	braun
Kieselglas mit ein-diffundiertem Eisen ²⁾	100	—	—	Spuren	

²⁾ Kieselglasstab in Fe(NO₃)₃-Lösung, bei 1000° C getempert, gereinigt.

messen. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur und bei hohen Temperaturen (≤ 800 °C). Die Messungen bei den hohen Temperaturen wurden mit einem speziellen Resonator (Hochtemperaturresonator) durchgeführt.

2.4. Optische Messung im UV-VIS-NIR-Bereich

Ausgewählte Proben wurden mit dem Spektrometer DK-2A von Beckman in Transmission gemessen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Optische Messung

Bedingt durch die Natur der stattfindenden verbotenen Übergänge werden sowohl von Fe³⁺ als auch von Fe²⁺ kaum starke Banden erwartet. Komplizierend kommt für Fe³⁺ (3d⁵, ⁶S) die Tatsache hinzu, daß alle Übergänge mit einer Multiplizitätsänderung verbunden sind, was einen zusätzlichen Intensitätsverlust bedeutet. Die erhaltenen Spektren eignen sich daher wenig für eine Ermittlung der Koordination. Bei den Silicatgläsern wurden, abgesehen von der starken UV-Absorption, keine einzelnen Banden gefunden. Die Boratgläser lassen im wesentlichen eine Bande bei 440 nm (22 727 cm⁻¹) erkennen. Diese Bande wurde auch von Fernandez Navarro und Brückner [6] in oxidierend erschmolzenen Boratgläsern gefunden und als Fe³⁺ be-

Tabelle 2. Phosphatglas: Na₂O-P₂O₅-Fe₂O₃ (Stoffmengengehalt in %)

Glas-Nr. ³⁾	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Farbe
I ₀	72,99	27	0,01	farblos
I ₁ (PA1)	72,61	27	0,39	farblos
I ₂ (PA3)	72,0	27	1	sehr schwach violett
I ₃ (PA4)	71,0	27	2	zartviolett
II ₀₀	49,99	50	0,005	farblos
II ₀	49,99	50	0,01	farblos
II ₁	49,61	50	0,39	farblos
II ₂	49,0	50	1	farblos
III ₀	40	59,99	0,01	farblos
III ₂	40	59,00	1	farblos

³⁾ Alle diese Gläser sind hygroskopisch, spannungsreich und zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte Neigung zur Kristallisation.

Tabelle 3. Boratglas: Na₂O-B₂O₃-Fe₂O₃ (Stoffmengengehalt in %)

Glas-Nr. ⁴⁾	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Farbe
I ₀	72,99	27	0,01	farblos
45	72,80	27	0,20	schwach gelb
I ₁	72,61	27	0,39	hellgelb
46	72,40	27	0,60	gelbgrün
47	72,20	27	0,80	gelbgrün
I ₂	72	27	1,00	gelbbraun, ähnlich „kohleleib“
I _{A0}	59,99	40	0,01	farblos
I _{A1}	59,61	40	0,39	hellgelb
48	59,40	40	0,60	gelbbraun
49	59,20	40	0,80	gelbbraun
I _{A2}	59,0	40	1,0	gelbbraun („kohleleib“)
50	98,25	1,6	0,06	gelb (zitronengelb)
51	98,45	1,20	0,35	gelb – rot
57	99,57	0	0,42	opak, Oberfläche rot
56	68,52	30,65	0,81	gelbbraun

⁴⁾ Die Schmelze dieser Gläser neigt ebenfalls zur Kristallisation.

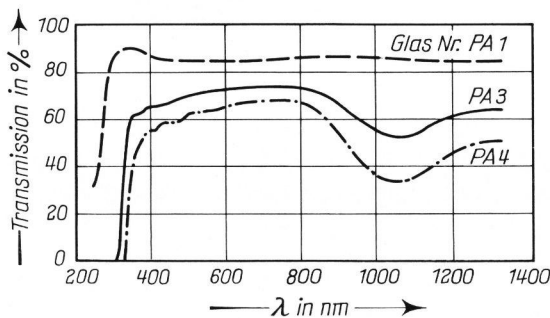


Bild 1. Optische Spektren von Phosphatglas (siehe auch Tabelle 2).

schrieben. Bei den Phosphatgläsern (Bild 1) werden neben der bekannten Fe²⁺-Absorption bei 1050 nm einige Banden bei 415 nm (24 096 cm⁻¹) sowie bei 300 und 406 nm beobachtet. Die Bande bei 415 nm, die bei oxi-

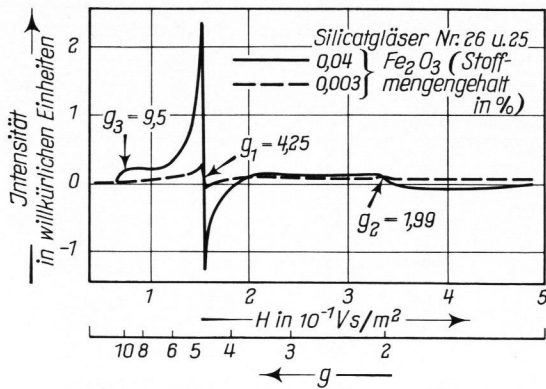


Bild 2. Typische ESR-Spektren von Eisen in Silicatglas.

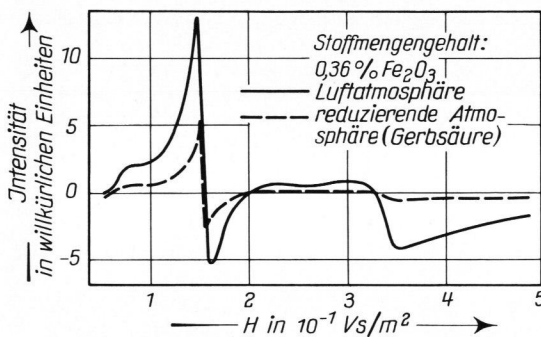


Bild 3. Verhalten eines Eisensilicat-Spektrums in Abhängigkeit von der Ofenatmosphäre: Wertigkeitsbestimmung.

dierend erschmolzenen Phosphatgläsern auftritt, kann eindeutig dem Fe^{3+} zugeordnet werden [6 und 10]. Nach den Verfassern [2, 10, 11 und 14] gehört diese Bande dem 6fach koordinierten Fe^{3+} , mit dem wahrscheinlichen Übergang ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1$, ${}^4\text{E}$ [11 und 15]. Der erste Übergang ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ wird von Tanabe und Sugano [15] bei 740 nm (13500 cm^{-1}) angegeben.

3.2. ESR-Ergebnisse

3.2.1. Silicatglas

3.2.1.1. Spektrum

In Bild 2 sind zwei Spektren gezeigt, die für zwei Konzentrationsbereiche des Eisens typisch sind. Das Computerprogramm ist so konzipiert, daß alle Spektren auf die gleiche Glasmasse reduziert werden, was durch die Verwendung gleicher Einwaagen zum größten Teil schon realisiert wurde. Die unterschiedlichen Intensitäten der einzelnen Resonanzen der vom Computer auf den gleichen Maßstab gezeichneten Spektren beruhen demzufolge immer auf unterschiedlichen Eisenmengen in den Proben. Die beiden gezeigten Gläser wurden gemeinsam im Elektroofen (gleiche Bedingungen) erschmolzen. Das Glas (Nr. 26) mit einem Stoffmengengehalt von 0,04% Fe_2O_3 enthält nach chemischer Analyse einen Massengehalt von 0,07% Fe^{3+} und das Glas Nr. 25 0,013% Fe^{3+} . Ein Merkmal des Glases Nr. 26 ist neben der schmalen und sehr intensiven Resonanz bei

$g = 4,25$ – alle in diesem Bereich auftretenden Resonanzen sollen g_1 genannt werden – das Auftreten einer Resonanz bei $g = 1,99$. Diese soll, wie alle weiteren in diesem Bereich auftretenden Resonanzen, g_2 genannt werden. Die sich links von g_1 mit g_1 überlagernde Resonanz soll g_3 genannt, aber hier nicht diskutiert werden. Kennzeichnend für das Glas mit der geringsten Fe_2O_3 -Konzentration ist dagegen die Tatsache, daß nur g_1 auftritt. Zur Identifizierung der für die betrachteten Resonanzen verantwortlichen Wertigkeiten des Eisens wurden gleiche Gläser einmal oxidierend, zum anderen reduzierend – dem letzteren wurde Gerbsäure beigemischt – nebeneinander im Ofen erschmolzen. In Bild 3 sind zwei auf diese Weise behandelte Gläser (Stoffmengengehalt in %: 0,36 Fe_2O_3) gezeigt. Wie man sieht, nehmen im reduzierten Glas alle Resonanzen gleichermaßen ab, entsprechend dem Gleichgewicht $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$. Dieses Ergebnis zeigt, daß alle Resonanzen zum Fe^{3+} gehören. Da trotz Zunahme von Fe^{2+} im reduzierten Glas keine neuen Signale zu beobachten sind, wird abgeleitet, daß Fe^{2+} als d^6 -Ion keinen Beitrag zum Spektrum liefert. Wie eingangs gesagt wurde, erhielten Castner u. a. [8] erstmalig ein Spektrum der gleichen Struktur wie in Bild 2 dargestellt. Sie diskutierten die Hamilton-Funktion H_s :

$$H_s = g \cdot \mu_B \cdot H \cdot S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2),$$

die das Fe^{3+} ($3d^5$, $L = 0$ und $S = 5/2$ bei Annahme eines schwachen Feldes) beschreibt.

D und E sind Elemente einer axialen bzw. rhombischen Symmetrie, die restlichen Größen haben ihre übliche Bedeutung. D und E stellen Eigenschaften dar, die sich in einem isotropen Material, wie dies beim Glas der Fall ist, schwer nachweisen lassen. Die genannten Verfasser [8] konnten aber rechnerisch zeigen, daß der axiale Teil (D) $g_{\parallel} = 2$ und $g_{\perp} = 6$ ergibt, während der rhombische Anteil (E) zu $g = 4,28$ führt. Die ganze Behandlung des Systems ($3d^5$) erfolgte letzten Endes mit einem effektiven Spin von $S' = 1/2$. Castner u. a. [8] formulierten nun folgende Möglichkeiten zur Deutung des Spektrums:

- Fe^{3+} im Zentrum eines Tetraeders (Bildner), dessen viertes Sauerstoffatom den anderen drei nicht äquivalent ist, kann Ursache von $g = 6$ sein.
- Fe^{3+} in einer Tetraeder-Koordination (Bildner) mit zwei ungleichen Liganden kann für $g = 4,28$ verantwortlich sein.
- Fe^{3+} in Wandlerposition wird nur breite Resonanzen im Untergrund geben können, da Wandlerstrukturen nicht gut definiert sind. Sowohl Castner [8] als auch Tucker, Hirayama und Bishay [9, 10 und 5] hatten zu

⁵⁾ Der angegebene Punkt ($g_3 = 9,5$) ist nicht die Resonanzstelle, diese liegt bei $g \approx 6$.

wenig Material zur Verfügung, um eine eindeutige Interpretation der einzelnen Resonanzen vornehmen zu können.

Vom Standpunkt der Ligandenfeldtheorie hat Fe^{3+} mit den fünf Elektronen ($3d^5$) die gleiche Wahrscheinlichkeit, in einem Glas eine 4fache (Tetraeder) oder eine 6fache (Oktaeder) Koordination einzugehen. Das Fe^{3+} wird daher in jedem Glas versuchen, die beiden Möglichkeiten zu realisieren. Die beobachteten Resonanzen g_1 (4,25) und g_2 (1,99) werden daher einer 4fachen (Bildnerposition) bzw. einer 6fachen Koordination des Fe^{3+} gleichgesetzt. Die Charakterisierung von g_1 als Fe^{3+} in Bildnerstruktur stimmt mit der Vorstellung von Castner überein, die Zuordnung von g_2 (1,99) zum Fe^{3+} als Wandler dagegen nicht. Die Zuordnung von g_1 als Netzwerkbildner und g_2 als Wandler bedeutet für die Gläser in Bild 2, daß das Fe^{3+} beim Glas mit einem Stoffmengenanteil von 0,003% Fe_2O_3 nur als Bildner erscheint, beim Stoffmengenanteil von 0,04% Fe_2O_3 dagegen beide Strukturen vertreten sind. Das Auftreten von g_2 bei zunehmender Fe_2O_3 -Konzentration wurde bekanntlich von Kurkjian [11] als Folge einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung dargestellt. Das steht in Widerspruch zur Vorstellung des Autors, wonach g_2 zu einer bestimmten, isolierten Fe^{3+} -Spezies gehört. Es ist daher sehr wichtig, Experimente zu realisieren, in denen g_2 allein auftreten kann. Eine derartige Situation wurde durch Eindiffundieren von Fe^{3+} in Kieselglas erreicht (siehe Tabelle 1). Das hierzu erhaltene Spektrum ist in Bild 4 zusammen mit einem Silicatglasspektrum gezeigt. Dieses Experiment bestätigt eindeutig die Zuordnung von g_2 zum Fe^{3+} als Netzwerkbildner. Die durch die in Bild 2 angedeutete konzentrationsabhängige Verteilung der Fe^{3+} -Strukturen (Bildner, Wandler) wurde nun systematisch verfolgt.

3.2.1.2. Abhängigkeit des Eiseneinbaus von der Fe_2O_3 -Konzentration

In der Abhängigkeit vom Einbau des Eisens von der Fe_2O_3 -Konzentration können folgende Bereiche unterschieden werden:

- Bereich geringer Konzentration,
- Bereich mittlerer Konzentration,
- Bereich hoher Konzentration.

Von geringer Fe_2O_3 -Konzentration kommend erfolgt der Einbau von Fe^{3+} (g_1) als Bildner zunächst fast linear (Bild 5). Im Konzentrationsbereich des Stoffmengenanteiles (in %) beispielsweise von 0,18 und 0,36 Fe_2O_3 (Massengehalt der chemischen Analyse in %: 0,013 bzw. 0,53 Fe^{3+}) findet der Einbau in Bildnerposition wesentlich langsamer (Bild 6) statt, in Wandlerposition dagegen fast linear. Erhöht man weiterhin die Fe_2O_3 -Konzentration im Glas, so setzt interessanterweise ein Abbau des netzwerkbildenden Fe^{3+} ein, zugunsten des 6fach koordinierten Fe^{3+} (Bild 7). Die gezeigten

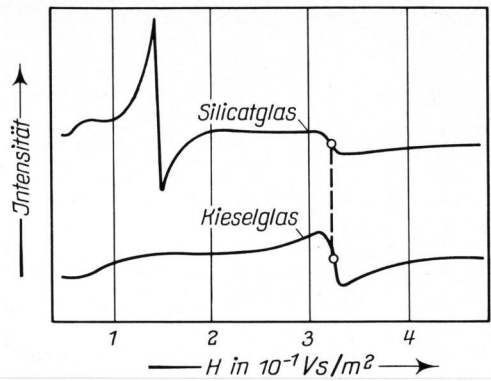


Bild 4. Vergleich eines ESR-Spektrums von Eisen, das durch Diffusion in Kieselglas eingebaut wurde, mit einem Spektrum von Eisen in Silicatglas: Natur der Resonanz g_2 ⁶⁾.

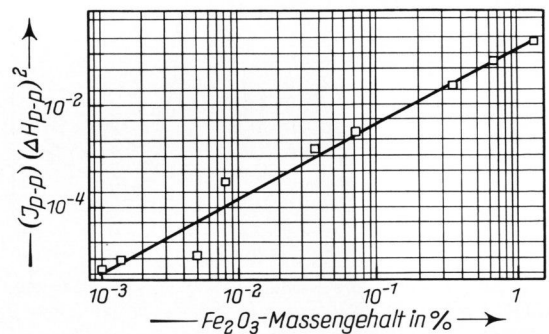


Bild 5. Verhalten der Resonanz g_1 (Fe^{3+} -Bildner) bei geringen Fe_2O_3 -Zusätzen (I_{p-p}): Peak-Peakhöhe; (ΔH_{p-p}): Linienbreite.

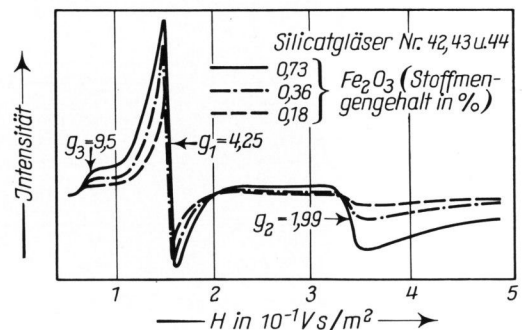


Bild 6. Verhalten der Fe^{3+} -Bildner ($g_1 = 4,25$)- und Fe^{3+} -Wandler ($g_2 = 1,99$)-Strukturen bei Fe_2O_3 -Stoffmengenanteilen zwischen 0,18 und 0,73%.

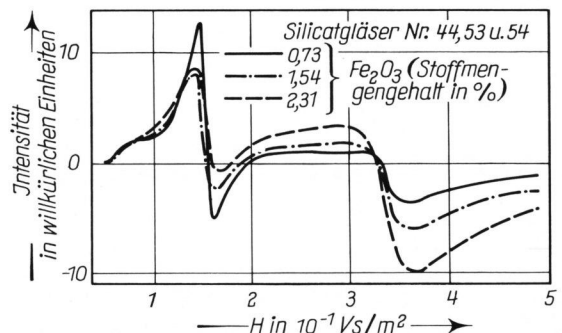


Bild 7. Beginn eines Koordinationswechsels im Einbau des Eisens.

⁶⁾ Die ESR-Spektren der Bilder 4, 6, 16, 17a und b sowie 19b wurden mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten aufgenommen.

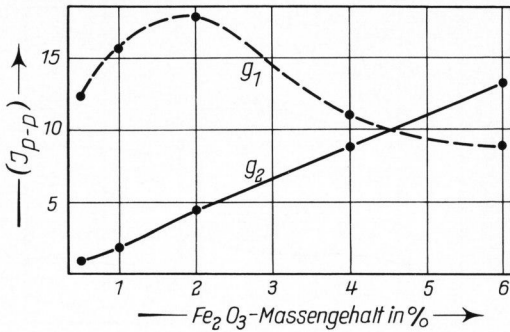


Bild 8. Verhalten von g_1 und g_2 bei hohen Fe_2O_3 -Zusätzen.

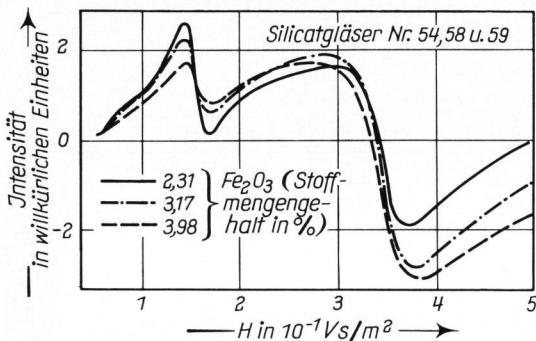


Bild 9. Starke Verschiebung des Bildner-Wandler-Gleichgewichts zugunsten der Wandlerstruktur und beginnende Strukturänderung.

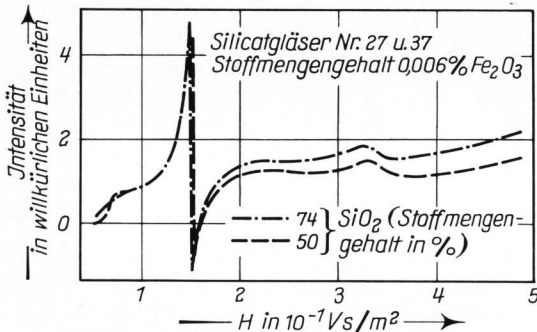


Bild 10. Zum Einfluß des Alkaligehalts auf die Struktur des Eisens bei geringem Fe_2O_3 -Zusatz.

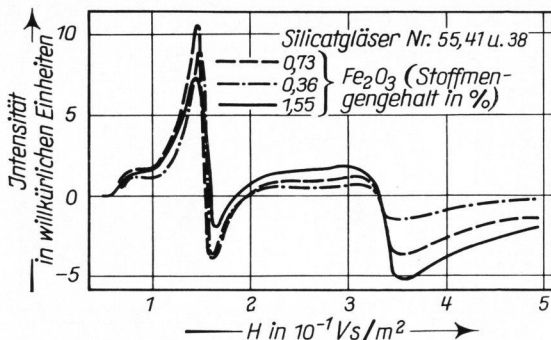


Bild 11. Verhalten der Eisenstrukturen bei hohen Fe_2O_3 -Zusätzen im hochalkalihaltingen Silicatglas (siehe auch Bild 7).

Gläser haben entsprechend der chemischen Analyse folgende Fe^{3+} -Massengehalte: 1,38 und 2,74 sowie 3,65%. Das Maximum des Fe^{3+} in Bildnerposition (in diesem System) liegt bei 0,73 Fe_2O_3 (Stoffmengengehalt in %). Danach erfolgt ein verstärkter Einbau des Fe^{3+} in Wandlerposition (Bilder 8 und 9). Das Ergebnis bestätigt die Mößbauer-Untersuchungen von Frischat und Tomandl [12], die von einem Koordinationswechsel des Eisens in Silicatglas berichten. Die beiden Effekte, nämlich Abnahme von g_1 (Bildner) und Zunahme von g_2 (Wandler) bei hohen Fe_2O_3 -Zusätzen, scheinen von einem dritten Effekt begleitet zu sein. Man beobachtet nämlich eine langsame Verschiebung des g-Tensors im Bereich von g_2 zu kleineren Feldstärken (Bild 9). Das deutet auf eine beginnende Strukturveränderung hin, möglicherweise eine Ausscheidung einer Fe_2O_3 -reichen Phase. Die bis jetzt dargestellten Ergebnisse haben gezeigt, daß Fe^{3+} in zwei Strukturen auftritt. Beide Strukturen stehen im Gleichgewicht.

3.2.1.3. Rolle des Na_2O -Gehaltes

Es wurde der Frage nachgegangen, ob ein hoher Alkaligehalt die Eisenstrukturen beeinflusst oder nicht. Dazu wurde die zweite Reihe der Gläser (siehe Tabelle 1) untersucht (Na_2O -Stoffmengengehalt (in %) > 40). Qualitativ wurde keine Änderung festgestellt (Bild 10). Die Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der Fe^{3+} -Wandlerionen bei hohen Fe_2O_3 -Zusätzen ist hier in dieser Reihe ebenfalls vorhanden (Bild 11).

3.2.1.4. Hochtemperaturverhalten des Eisens in Silicatglas

Wenn bei hoher Temperatur keine Strukturänderung, z. B. Kristallisation, auftritt, dann werden im wesentlichen nur Änderungen der Linienbreite (Änderung der Relaxationszeiten) und der Intensitäten erwartet. Die Abnahme der Intensitäten erfolgt auf Grund der Boltzmannverteilung der kombinierenden Spins (für $S' = 1/2$: $n_1 = +1/2$, $n_2 = -1/2$):

$$n_1/n_2 = \exp(-\Delta E/kT), \Delta E = g \cdot \mu_B H$$

mit k : Boltzmann-Konstante, T : Temperatur. Wesentlich interessanter als die Intensitätsabnahme bei hohen Temperaturen sind aber die möglichen Strukturänderungen, z. B. Auskristallisation, Aufschmelzen usw. Diese können durch ein völlig anderes Spektrum mehr Information liefern. In Bild 12 ist das Hochtemperaturverhalten eines Glases mit einem Stoffmengengehalt von 0,7% Fe_2O_3 gezeigt. Es sind hier nur Intensitätsabnahmen festzustellen. Kühlt man das Glas auf Raumtemperatur wieder ab, so wird das Ausgangsspektrum erhalten. Strukturveränderungen treten nicht auf.

3.2.2. Phosphatglas

3.2.2.1. Eisen-Phosphatspektrum

Es wurde beim Silicatglas gezeigt, daß g_1 und g_2 zwei Positionen des Fe^{3+} in Glas darstellen. Diese Strukturen liegen im Gleichgewicht vor. Wendet man diese Vorstellung auf das Phosphatglas an, so erwartet man ebenfalls

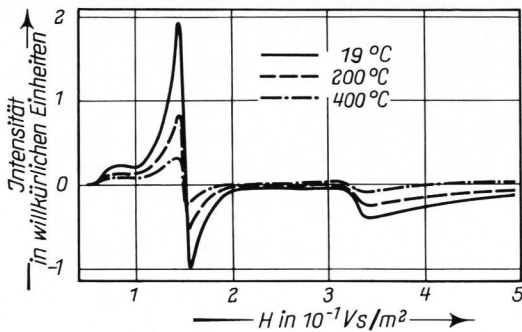


Bild 12. Hochtemperaturverhalten des ESR-Spektrums von Eisen-silicatglas.

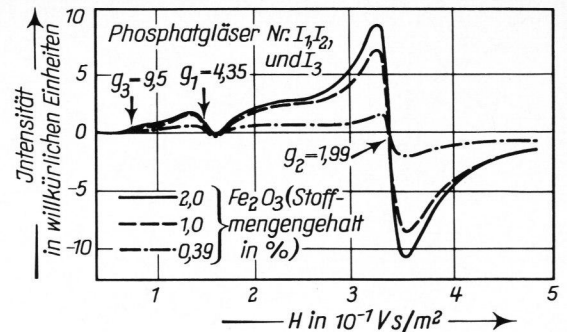


Bild 13. Typische ESR-Spektren von Eisen beim Phosphatglas sowie Verhalten von g_1 und g_2 für verschiedene Fe₂O₃-Zusätze.

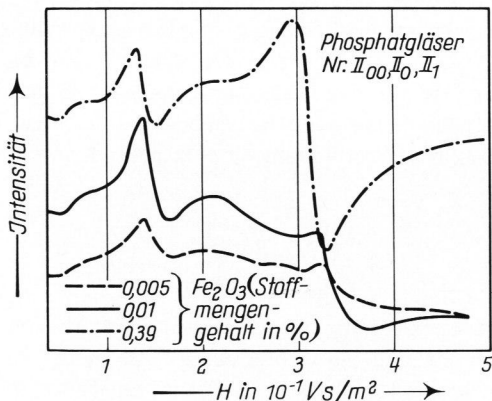


Bild 14. Gleichgewichtseinstellung der Fe³⁺-Bildner-Wandlerstrukturen (Koordinationswechsel) in Phosphatglas.

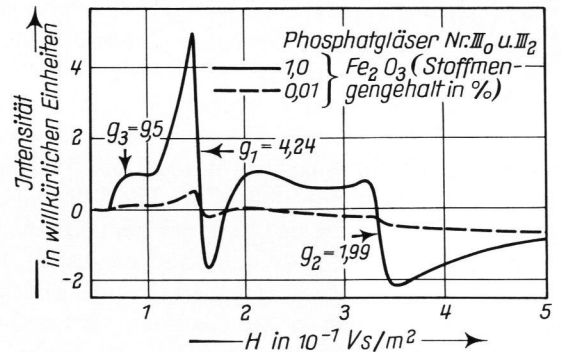


Bild 15. Starker Koordinationswechsel des Fe³⁺ im Phosphatglas.

die beiden Resonanzen. Das Verhältnis der beiden Strukturen muß jedoch hier anders vorliegen, da man aus Untersuchungen anderer Verfasser [2, 11 und 12] weiß, daß Fe³⁺ in Phosphatglas eine bevorzugte 6fache Koordination besitzt. In Bild 13 sind die Spektren dreier Gläser (siehe Tabelle 2) mit verschiedenen Fe₂O₃-Zusätzen dargestellt. Wie erwartet, beobachtet man die beiden Hauptresonanzen g_1 (hier 4,35) und g_2 (1,99). Daß hier g_2 stärker auftritt, entspricht ebenfalls der Erwartung. Daß g_2 scharf ist, widerspricht der Annahme Castners [8], wonach Fe³⁺ in Wandlerposition keine gut ausgebildete Resonanz ergeben sollte. Man sieht aber auch hier, die beiden Strukturen treten nebeneinander auf. Das Konzentrationsverhalten der einzelnen Fe³⁺-Strukturen ergibt ein ähnliches Bild, wie man es bei den entsprechenden Silicatgläsern beobachtet: Von geringer Fe₂O₃-Konzentration kommend, erfolgt eine schnelle Zunahme der beiden Fe³⁺-Strukturen. Nimmt die Fe₂O₃-Konzentration weiter zu, dann ist nur noch eine geringe Zunahme der ESR-Signale (g_1 , g_2) festzustellen. Dies kann als Zeichen einer beginnenden Ausscheidung einer Eisenverbindung angesehen werden.

3.2.2.2. Abhängigkeit des Eiseneinbaus von der Zusammensetzung: Rolle des Alkaligehaltes

Beim Silicatglas wurde festgestellt, daß auch bei hohem Alkaligehalt (Na₂O-Stoffmengengehalt = 40%) die Verteilung des Fe³⁺ in Bildnerposition und in Wand-

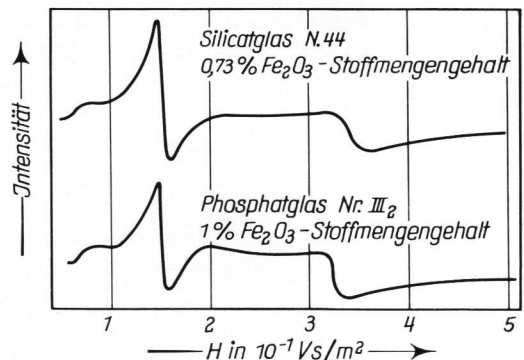
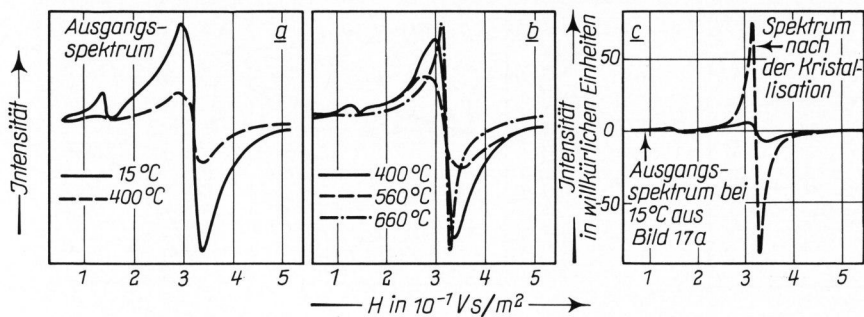


Bild 16. Vergleich zweier Fe³⁺-Strukturen in Silicat- und Phosphatglas.

erstellung unwesentlich geändert wird. Der dominierende Faktor blieb dort die Fe₂O₃-Konzentration. Geht man zum Phosphatglas über, so werden interessante Effekte beobachtet. In Bild 14 werden die Verhältnisse für ein Glas mit einem Stoffmengengehalt (in %) von 50 Na₂O gezeigt. Bis zu 0,01 Fe₂O₃ sind praktisch beide Positionen gleich besetzt; bei 0,39 Fe₂O₃ (jeweils Stoffmengengehalt in %) überwiegt die 6fache Koordination. Eine Verstärkung des Koordinationswechsels kann erreicht werden, wenn man den P₂O₅-Gehalt weiter erniedrigt. Bild 15 zeigt eindrucksvoll die Verhältnisse für ein Glas mit einem Stoffmengengehalt von 40% P₂O₅. Es wird hierbei praktisch die „Silicatstruktur“ des Eisens im Phosphatsystem herbeigeführt. Zur Verdeutlichung sind beide Strukturen in Bild 16 gegenübergestellt.



Bilder 17a bis c. Hochtemperaturverhalten eines Phosphatglases mit (Stoffmengengehalt in %) 50 Na₂O und 1 Fe₂O₃; a) bei 400 °C; b) bei 400, 560 und 660 °C; c) auf Raumtemperatur abgekühltes Glas mit partieller Auskristallisation.

3.2.2.3. Hochtemperaturverhalten

Im Gegensatz zum Silicatglas erfährt das Phosphatglas starke Veränderungen bei hohen Temperaturen. In den Bildern 17a bis c wird das Verhalten der Eisenlinien während der Hochtemperaturbehandlung gezeigt. Sie können als empfindliche Indikatoren der Strukturveränderung des Glases angesehen werden. Bild 17a zeigt zunächst das Verhalten bei 400 °C. In Bild 17b sind die Verhältnisse für 400 (um den Vergleich zum Ausgangsspektrum herzustellen), 560 und 660 °C dargestellt. Bis zu 560 °C erfolgt nur eine kontinuierliche Intensitätsabnahme, ohne Änderung in der Glasphase. Bei 660 °C kommt es zu einer Auskristallisation, erkennbar an einer plötzlichen Intensitätszunahme (trotz hoher Temperatur) und Verminderung der Linienbreite. Kühlt man das Glas auf Raumtemperatur ab, so wird eine sehr scharfe und symmetrische Resonanz beim konstanten g-

Faktor (1,99) erhalten. Das Intensitätsverhältnis dieser Resonanz (abgekühlt auf Raumtemperatur) zum Ausgangsspektrum zeigt Bild 17c. Die hier auskristallisierte Eisenphase könnte Na₂Fe³⁺P₃O₁₀ sein, wie dies von Majumdar [16] für Ausscheidungen in einem Glas ähnlicher Zusammensetzung angegeben wurde. Das Fe³⁺ müsste in dieser Verbindung eine Oktaeder-Koordination haben.

3.2.3. Boratglas

3.2.3.1. Spektrum

Das Spektrum ist dem des Silicatglases ähnlich. Die Linienbreite und die Größe des g-Faktors des sich in Bildnerposition befindlichen Eisens sind aber kleiner (Bild 18) als die des entsprechenden Silicatglases. Das Eisen hat außerdem im Boratglas eine geringere Neigung als im Silicatglas, eine 6fache Koordination zu bilden. Das beschriebene Gleichgewicht zwischen Bildner- und Wanderstrukturen des Fe³⁺ liegt hier, für vergleichbare Fe₂O₃-Konzentrationen, stets auf der Bildnerseite.

3.2.3.2. Hochtemperaturverhalten

Ebenso wie beim Phosphatglas treten auch hier Strukturveränderungen bei hohen Temperaturen ein. Die Bilder 19a und b zeigen das Verhalten bei einem Glas mit hohem Alkaligehalt (siehe Tabelle 3, I_{A2}). In Bild 19a wird das Verhalten bei 200 °C gezeigt. Es findet nur die normale Intensitätsabnahme durch die hohe Temperatur statt, wobei diese für g₁ stärker ist als für g₂. In Bild 19b sind die Verhältnisse für 200, 400 und 500 °C dargestellt. Wie man sieht, verringert sich für g₂ bei 400 °C die Linienbreite. In diesem Stadium bleibt die Umgebung von g₁ unverändert. Bei 500 °C ist der Effekt noch deutlicher. Man darf annehmen, daß in der Nähe des 6fach koordinierten Eisens eine kristalline Phase entstanden ist, während dies im Bereich der Bildnerionen noch nicht der Fall ist. Nach Beendigung der Messung konnten tatsächlich Kristalle beobachtet werden.

4. Zusammenfassung

Es wurden Silicat-, Phosphat- und Boratgläser in einem breiten Zusammensetzungsbereich mit der ESR systematisch – optische Messungen wurden zur Ergänzung durchgeführt – untersucht. Alle untersuchten Glassysteme zeigen ESR-Resonanzen bei g₁ ≈ 4,2 und

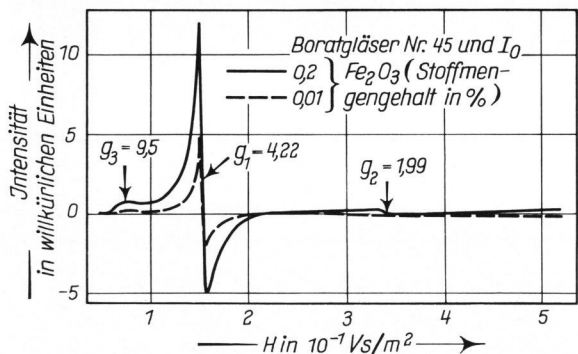
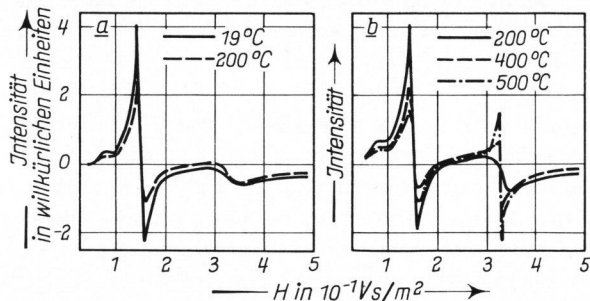


Bild 18. Typische ESR-Spektren von Eisen beim Boratglas.



Bilder 19a und b. Hochtemperaturverhalten des Boratglases mit partieller Auskristallisation; a) bei 200 °C; b) bei 200, 400 und 500 °C.

$g_2 = 1,99$. Die Resonanz bei $g_1 \approx 4,2$ überlagert sich auf der linken Seite mit einer in der vorliegenden Arbeit nicht diskutierten Resonanz g_3 ($g_3 = 6?$). Die Resonanzen g_1 und g_2 wurden dem Fe^{3+} in Netzwerkbildnerstellung bzw. -wandlerposition zugeordnet. Diese Interpretation wurde mit verschiedenen Glasstrukturen konfrontiert, und sie bestätigte sich immer. In allen untersuchten Gläsern liegt das Fe^{3+} in zwei Strukturen vor, als Bildner und als Wandler. Beide stehen im Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht hängt von der Fe_2O_3 -Konzentration und der Grundzusammensetzung ab. Bei geringen Fe_2O_3 -Zusätzen liegt das Gleichgewicht beim Silicat- und Boratglas auf der Bildnerseite. Beim Phosphatglas ist die Abhängigkeit der Fe^{3+} -Koordination von der

Grundzusammensetzung noch empfindlicher als beim Silicatglas.

Einige der untersuchten Gläser zeigen bei hohen Temperaturen Auskristallisation. Die ESR-Spektren dieser kristallinen Phasen unterscheiden sich von denen der Glasphase durch eine geringere Linienbreite und eine gute Symmetrie der Resonanzsignale.

Diese Arbeit ist Teil eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), Bonn-Bad Godesberg, finanziell unterstützten Forschungsvorhabens. Der DFG sei an dieser Stelle gedankt. Weiterhin möchte der Autor Herrn Prof. Oel für Anregung und Diskussion danken. Sein besonderer Dank gilt Herrn G. Reinhard und Frau F. Gröning für ihre aktive Mitarbeit und Herrn H. Lachenmayr für das Experiment mit dem Kieselglas.

5. Literatur

- [1] Cotton, F. A.: Chemical applications of group theory. 2nd ed. New York, London: Intersci. Publ.; Wiley 1971.
- [2] Bamford, C. R.: A study of the magnetic properties of iron in relation to its colouring action in glass. Part 4. Iron in sodium phosphate glasses. *Physics Chem. Glasses* **3** (1962) S. 54–57. [Ref. *Glastechn. Ber.* **36** (1963) S. 136.]
- [3] Steele, F. N. und Douglas, R. W.: Some observations on the absorption of iron in silicate and borate glasses. *Physics Chem. Glasses* **6** (1965) S. 246–252. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 156.]
- [4] Levy, R. A.; Lupis, C. H. P. und Flinn, P. A.: Mössbauer analysis of the valence and coordination of iron cations in SiO_2 - Na_2O - CaO glasses. *Physics Chem. Glasses* **17** (1976) S. 94–103. [Ref. *Glastechn. Ber.* **50** (1977) Nr. 1, 77R0040.]
- [5] Bishay, A. M. und Makar, L.: Role of iron in calcium phosphate glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **52** (1969) S. 605–609. [Ref. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) R71-0423.]
- [6] Fernandez Navarro, J. M. und Brückner, R.: Zum strukturellen Einbau des Eisens in oxidische Gläser. *Glastechn. Ber.* **49** (1976) S. 82–94.
- [7] Sands, R. H.: Paramagnetic resonance absorption in glass. *Phys. Rev.* **99** (1955) S. 1222.
- [8] Castner, T. jr.; Newell, G. S.; Holton, W. C. u. a.: Note on the paramagnetic resonance of iron in glass. *J. chem. Physics* **32** (1960) S. 668–673.
- [9] Tucker, R. F.: Magnetic resonance spectroscopy in the study of electronic and structural properties of glasses. In: O. Verf.: Advances in glass technology. New York: Plenum Press 1962. S. 103–114. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 20.]
- [10] Hirayama, C.; Castle, J. G. jr. und Kuriyama, M.: Spectra of iron in alkaline earth phosphate glasses. *Physics Chem. Glasses* **9** (1968) S. 109–114. [Ref. *Glastechn. Ber.* **43** (1970) S. 420.]
- [11] Kurkjian, C. R. und Sigety, A. E.: Co-ordination of Fe^{3+} in glass. *Physics Chem. Glasses* **9** (1968) S. 73–83.
- [12] Frischat, G. H. und Tomandl, G.: Mößbaueruntersuchungen von Wertigkeitsverhältnis und Koordination des Eisens in Silicatgläsern. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 182–185.
- [13] Loveridge, D. und Parke, S.: Electron spin resonance of Fe^{3+} , Mn^{2+} , and Cr^{3+} in glasses. *Physics Chem. Glasses* **12** (1971) S. 19–27. [Ref. *Glastechn. Ber.* **46** (1973) 73R0714.]
- [14] Majumdar, R. und Lahiri, D.: Color and absorption studies of Fe in alkali phosphate glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **60** (1977) Nr. 5–6, S. 274–276.
- [15] Tanabe, Y. und Sugano, S.: On the absorption spectrum of complex ions. II. *J. phys. Soc. Japan* **9** (1954) S. 766–779.
- [16] Majumdar, R. und Lahiri, D.: Equilibrium studies of Fe in alkali phosphate glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **58** (1975) S. 99–101.

78R0970