

zes im Ultrarot, — und die Frequenzabnahme mit der bei steigendem Bleigehalt immer geringer werdenden Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder erklärt. Der Vergleich der Frequenzen der Borgläser mit dem für das BO_3 -Ion gefundene Ultrarotspektrum erlaubt die Annahme des ebenen Einbaues der Borsäure in das Glas. Die Bariumgläser zeigen dieselbe starke Verschiebung der SiO_4 -Frequenz bei 1000 cm^{-1} mit steigendem Bariumgehalt nach niedrigeren Werten.

Die Untersuchung einiger weiterer Gläser mit Beimengungen von Fluor und Aluminium zeigt denselben Effekt auch beim Einbau anderer Stoffe in die Silikatgläser. In allen von LANGENBERG [13] untersuchten Spektren läßt sich gleichzeitig die Änderung der Frequenz bei etwa 500 cm^{-1} , die von SIGNER und WEILER [14] als Pulsationsfrequenz der SiO_4 -Tetraeder bezeichnet wird, mit steigenden Beimengungen, also geringerer Verkettung, zu höheren Werten beobachten.

Im Gegensatz zu KUJUMZELIS [12] kann aber LANGENBERG [13] keine Schwingungsfrequenzen des Blei- und Bariumoxyds feststellen, dagegen läßt ein siliciumfreies Phosphorsäureglas deutlich die Frequenzen des PO_4 -Ions erkennen, die aus den Phosphaten und der Phosphorsäure selbst bekannt sind.

Eine russische Untersuchung an reinen Zweistoffsilikatgläsern von VUKSS und JOFFE [16] ergibt im wesentlichen ähnliche Frequenz- und Intensitätsänderungen mit der Menge des eingebauten

Fremdoxydes. Außerdem schließen die Verfasser beim Natronsilikatglas aus der Konstanz der Spektren in der Nähe der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ auf das Vorliegen dieser Struktur als Grundstruktur solcher Gläser.

Das sicher festgestellte Auftreten der Eigenschwingungen der leichteren Glasbildner (SiO_4 , BO_3 , PO_4) und die Beeinflussung der Eigenfrequenzen durch den Einbau anderer Oxyde bestätigt die Annahme, daß im Glas zumindest keine reine Ionenbindung bei diesen Glasoxyden vorliegen kann, während das Fehlen der Frequenzen der übrigen Oxyde das Vorhandensein von Ionenbindungen bei diesen Fremdoxyden als wahrscheinlich erscheinen läßt. Andererseits erlaubt der Raman-Effekt auf Grund der Verschiebung charakteristischer Frequenzen Rückschlüsse auf den Grad der Vernetzung der einzelnen Baugruppen im Glas. Die Annahme eines nicht periodischen und unsymmetrischen Netzwerkes im Glas wird durch das Auftreten der äußeren Frequenzen eines solchen ungeordneten Netzwerkes als breite, an die Primärlinie anschließende Bande wahrscheinlich gemacht.

So geben bereits die wenigen bisher vorliegenden systematischen Untersuchungen der Streuspektren von Gläsern einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Strukturchemie des Glases, indem sie insbesondere die oben erwähnten Annahmen zu stützen vermögen, die auf Grund anderer Untersuchungsmethoden erhalten worden waren.

Schrifttum.

- [1] Umfassende Darstellung und vollständige Literatur in K. W. F. KOHLRAUSCH: „Der Smekal-Raman-Effekt“. Berlin: J. Springer 1931, nebst Ergänzungsband ebenda 1938.
- [2] C. V. RAMAN, Indian J. Phys., 2 (1928), S. 387.
- [3] A. SMEKAL, Naturwissenschaften, 11 (1923), S. 873.
- [4] A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Wien. Berichte, 138 (1929), S. 41; Monatsh. Chem., 52 (1929), S. 220.
- [5] CONRAD BILLROTH-KOHLRAUSCH-REITZ, Z. Elektrochem., 43 (1937), S. 292.
- [6] A. REITZ, Z. physikal. Chem. (B), 33 (1936), S. 368.
- [7] G. PLACZEK, Z. Phys., 90 (1931), S. 84.
- [8] W. H. ZACHARIASEN, J. Amer. chem. Soc., 54 (1932), S. 3841. (Ref. Glastechn. Ber., 10 (1932), S. 611.)
- [9] A. HOLLAENDER u. J. W. WILLIAMS, Phys. Rev., 34 (1929), S. 380.
- [10] E. GROSS u. M. ROMANOVA, Z. Phys., 55 (1929), S. 744.
- [11] S. BHACAVANTAM, Ind. J. Phys., 6 (1931), S. 1.
- [12] TH. G. KUJUMZELIS, Z. Phys., 97 (1935), S. 561; 100 (1936), S. 221. (Ref. Glastechn. Ber., 15 (1937), S. 148, 149.)
- [13] R. LANGENBERG, Ann. Phys., (5) 28 (1937), S. 104.
- [14] R. SIGNER u. J. WEILER, Helv. chim. acta, 16 (1933), S. 115. (Vgl. auch Ref. Glastechn. Ber., 16 (1938), S. 100.)
- [15] CL. SCHÄEFER, F. MATOSSI u. K. WIRTZ, Z. Phys., 89 (1934), S. 210; 99 (1936), S. 1. (Ref. Glastechn. Ber., 16 (1938), S. 100.)
- [16] M. F. VUKSS u. W. A. JOFFE, Bull. Acad. Sci. U. S. S. H., (Cl. Sci. techn.), 3 (1938), S. 61. (16439)

DK 535.375.5:539.213.1:666.11 (045)

Ultrarot- und Ramanspektren von Oxydgläsern.

(Zum vorstehenden Bericht über „Ramanspektrum und Glasstruktur“ von Gerhard RUESS).

Von Adolf SMEKAL.

(Eingegangen am 21. März 1949.)

Da die gegenwärtige Anschrift von Herrn Dr. RUESS nicht ermittelt werden konnte, bat die Schriftleitung um Durchsicht der Korrekturfahnen seines vorstehenden Berichtes [1] und um etwaige sachliche Stellungnahmen. Ob die außerdeutsche Ramanforschung an glasigen Stoffen seither bemerkenswerte Fortschritte zu verzeichnen hat, ist hier leider noch unbekannt. Besondere Beachtung verdient in jedem Falle die eingehende vergleichende Analyse des Ultrarot- und Ramanspektrums von

α -Quarz, die im RAMANSchen Institut 1940 von SAKSENA [2] ausgeführt wurde und sich auch auf gleichzeitige Raman-Untersuchungen von NEDUNGADI [3] stützt. Den Hinweis auf diese Veröffentlichung verdanke ich Prof. Frank MATOSSI (1942) in Verbindung mit mehrfachen gemeinsamen Diskussionen über seine Deutung der Ultrarotspektren von Oxydgläsern, die auf der Glastechnischen Tagung in Berlin 1938 vorgetragen worden war [4]. MATOSSI hatte seine Ultrarot-Ergebnisse [5]

namentlich für Quarzglas zugunsten einer Kristallittheorie der Glasstrukturen vertreten zu müssen geglaubt. Es überrascht, diese Veröffentlichungen bei RUESS weder erwähnt noch die Berechtigung jener Deutung erörtert zu finden, obgleich RUESS die grundsätzliche Zusammengehörigkeit der Ultrarot- und Ramanspektren gebührend hervorhebt und die Ramanspektren der Oxydgläser schließlich — mit Recht — im Sinne der zur Kristallittheorie entgegengesetzten Netzwerktheorie der Glasstrukturen gedeutet hat.

Das Grundgerüst der Silikatgläser besteht bekanntlich aus SiO_4 -Tetraedern, die dadurch untereinander verknüpft sind, daß benachbarte Tetraeder mit Sauerstoff besetzte Ecken gemeinsam haben, was auch für das reine Quarzglas und die kristallisierten Quarzmodifikationen zutrifft. Die in den Ultrarot- und Ramanspektren der reinen SiO_2 -Formen auftretenden diskreten Eigenfrequenzen sind notwendig als innere Schwingungen solcher miteinander verknüpfter SiO_4 -Tetraeder anzusprechen. Es ist daher unzweckmäßig, diese Eigenschwingungen nach jenen von isolierten SiO_4 -Tetraedern zu benennen — obgleich wegen der Ähnlichkeit der Bindekräfte in beiden Fällen Eigenfrequenzen gleicher Größenordnung zu erwarten und nachgewiesen sind. Die Sachlage ist am einfachsten für die sogenannte Pulsationsfrequenz des isolierten regulären SiO_4 -Tetraeders zu überblicken, bei der alle Sauerstoffatome längs ihrer Verbindungslinien zum ruhend bleibenden Siliziumatom hin und her schwingen. Bei beliebiger Verknüpfung solcher Tetraeder durch gemeinsame Sauerstoff-Ecken gibt es derartige Schwingungen im allgemeinen nicht mehr, weil die beschriebene Eigenschwingung der Ecksauerstoffe gegen ein ruhendes Siliziumatom nicht zugleich auch eine ebensolche Schwingung bezüglich eines Nachbartetraeders mit gemeinsamer Ecke ergibt. Für die trigonal-trapezoedrische Symmetrie des α -Quarzes ist dies von SAKSENA ausführlich erörtert und darauf zurückgeführt worden, daß die Richtungen von einem als gemeinsame Ecke zweier Nachbartetraeder aufgefaßten Sauerstoffatom zu den beiden Siliziumatomen der (hier auch nicht mehr regulären) Tetraeder untereinander einen Winkel bilden [6]. Naturgemäß gilt das erst recht für die SiO_4 -Tetraeder im Quarzglas und in zusammengesetzten Silikatgläsern.

Miteinander verknüpfte SiO_4 -Gruppen besitzen daher grundsätzlich andere und vor allem zahlreichere Eigenschwingungen als isolierte SiO_4 -Gruppen, was z. B. für eine brauchbare Wiedergabe sämtlicher Ultrarot- und Ramanlinien des α -Quarzes unerlässlich ist [2]. Bemerkenswert ist ferner, daß die rechnerische Analyse der optischen Schwingungsformen des Quarzgitters anschaulich gemacht hat, daß auch bei wechselseitiger Verknüpfung von SiO_4 -Tetraedern Eigenschwingungen der Sauerstoffatome bei gleichzeitig ruhenden Siliziumatomen auftreten müssen, so daß die zugehörigen Eigenfrequenzen von den Massen der ruhenden Atomart in erster Näherung unabhängig sind, bei Ersatz des Si durch Bor- oder Phosphoratom also nur infolge der Veränderung der Bindekräfte

beeinflusst werden sollten. Wie man sieht, ist auf diese Weise ein modellmäßiges Verständnis der Übereinstimmung gewisser Ramanfrequenzen von Silikatgläsern und silikatfreien Borgläsern möglich, die im Bericht von RUESS hervorgehoben wird.

Für die von MATOSSI als „Pulsation“ der SiO_4 -Tetraeder aufgefaßte „Ringbande“ gewisser Silikate sowie des Quarzglases [4] muß jedenfalls eine andere modellmäßige Bedeutung gefunden werden [7]. Damit entfällt z. B. die ursprünglich aufgetretene Paradoxie, daß die größte Annäherung an das Verhalten freier SiO_4 -Tetraeder empirisch gerade bei stärkster räumlicher Verknüpfung solcher Tetraeder bestehen sollte [8]. Vor allem aber fällt damit die Behauptung, daß jene ultrarote „Ringbande“ eine nur durch bestimmte gittermäßige Verknüpfung von SiO_4 -Tetraedern „aktivierte“ Eigenschwingung sei, deren Auftreten im Quarzglase einen feinkristallinen Bau erfordere [4]. Da MATOSSI die spektrale Breite der Ultrarotlinien des Quarzglases wenigstens mit einer radikalen Fassung der Kristallithypothese unvereinbar fand [9], gibt es im Bereiche der Ultrarot- und Ramanspektren von Oxydgläsern somit keine Argumente mehr, die einer Deutung dieser Tatsachen auf Grund der Vorstellung unregelmäßiger Netzwerkstrukturen entgegenstünden.

Als Ergebnis dürfen wir festhalten, daß die an die Eigenfrequenzen isolierter Gruppen wie SiO_4 , PO_4 , BO_4 , BO_3 usw. anknüpfenden besonderen Deutungsversuche für einzelne Ultrarot- und Ramanlinien von Oxydgläsern unbegründet sind. Mit solchen Linien bestimmte Modellvorstellungen zu verbinden, scheint jedoch möglich durch vergleichende Untersuchungen an Stoffen, die sowohl im glasigen als auch im kristallisierten Zustande erhalten werden können. Gelingt es, die Ultrarot- und Ramanspektren der kristallisierten Phasen modellmäßig aufzuklären, wie das SAKSENA für das bekannte Raumgitter des α -Quarzes anstrebte, dann sollten bei genügender Verwandtschaft mit den Ultrarot- und Ramanspektren der zugehörigen Gläser auch Aussagen über die Eigenfrequenzen der letzteren begründet und durch das Verhalten der Linien in Glasreihen mit kontinuierlich abgewandelter chemischer Zusammensetzung überprüft werden können.

Im übrigen stimmen wir mit RUESS überein, daß die bisher bekannten Ramanspektren von Oxydgläsern Banden zeigen, die für das Bestehen unregelmäßiger Netzwerkstrukturen sprechen. Ferner, daß die empirische Zugehörigkeit der Ramanlinien zu bestimmten, aber nicht zu allen chemischen Bestandteilen zusammengesetzter Oxydgläser auf das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein gemischter chemischer Bindungsarten in diesen Bestandteilen zurückzuführen ist. Da aus theoretischen Gründen und empirischen Ergebnissen anderer Art gefolgert wurde, daß alle glasbildenden Stoffe gemischte chemische Bindekräfte haben [10], darf umgekehrt auch erwartet werden, daß alle glasbildenden Stoffe und zusammengesetzten Gläser Ramanspektren besitzen müssen.

Schrifttum:

- [1] RUESS, G.: Glastechn. Ber. **22** (1918/49), S. 173—177.
 [2] SAKSENA, B. D.: Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **11** (1940), S. 93 [Ref. Glastechn. Ber. **20** (1943), S. 230].
 [3] NEDUNGADI, T. M. K.: Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **11** (1940), S. 86.
 [4] MATOSSI, F.: Glastechn. Ber. **16** (1938), S. 258—263.
 [5] MATOSSI, F.: Z. techn. Phys. **18** (1937), S. 585. — MATOSSI, F. und BLUSCHKE, H.: Z. Phys. **108** (1938), S. 295. — Ferner MATOSSI, F.: Ergebn. exakt. Naturw. **17** (1938), S. 141.
 [6] SAKSENA, B. D.: [2], S. 114.
 [7] Siehe auch MATOSSI, F. und MAYER, R.: Naturwiss. **33** (1946), S. 219.
 [8] MATOSSI, F.: [4], S. 259.
 [9] Vgl. SMEKAL, A.: Z. Phys. **114** (1939), S. 448—454 [Ref. Glastechn. Ber. **18** (1940), S. 56, Fußnote].
 [10] SMEKAL, A.: Verh. dtsh. Phys. Ges. (3) **23** (1942), S. 39. — Nova Acta Leopoldina (N. F.) **11** (1942), S. 511. [Ref. Glastechn. Ber. **20** (1942), S. 153]. (17893)

Kurzbeiträge.

DK 666.242.3: 546.82

Über die Ursache der Braunfärbung von titanhaltigen Gläsern.

In einer Arbeit über die „Wirkung von Titandioxyd auf die Färbung von Gläsern“ hatten A. DIETZEL und R. BONCKE¹⁾ festgestellt, daß die Gelb- bis Braunfärbung von titanhaltigen Gläsern auf der Anwesenheit kleiner Mengen von zweiwertigem Eisen beruht, dessen Absorption (ähnlich wie die von Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ce^{3+}) durch das starke positive Feld des Ti^{4+} -Ions nach längeren Wellenlängen und zwar weit in das sichtbare Gebiet hinein verschoben wird. Die Mitwirkung von Ti_2O_3 wurde ausdrücklich ausgeschlossen.

P. BEYERSDORFER²⁾ hat in einer darauffolgenden Veröffentlichung zwar die Mitwirkung von FeO bei der Färbung nicht bestritten, aber in der Hauptsache niedere Oxydationsstufen des Titans für die braune Färbung verantwortlich gemacht, wie solche als Zwischenphasen zwischen TiO und Ti_2O_3 ($TiO_{1,25}$ - $TiO_{1,44}$) bekannt sind; ferner denkt er an einen „Komplex“ von Ti_2O_3 oder $TiO_{1,8}$ mit TiO_2 . Durch andere vordringliche Arbeiten war es uns seinerzeit nicht möglich, hierauf einzugehen, und später war keine Möglichkeit der Veröffentlichung an dieser Stelle mehr gegeben.

Zunächst ist zu bemerken, daß sich sämtliche Beobachtungen von BEYERSDORFER zwanglos im Sinne einer FeO-Färbung deuten lassen. Demgegenüber sind Reduktionsstufen von Ti, wie unsere Versuche gezeigt haben, nur in stark sauren Phosphatgläsern oder bei starker Reduktion zu erreichen, und dann färben sie nicht braun, sondern kobaltblau, wie dies vom dreiwertigen Titan bekannt ist. Niedrigere Oxydationsstufen wurden in Gläsern nie beobachtet. Die von BEYERSDORFER erwähnten braunen Oxydationsstufen $TiO_{1,25}$ - $TiO_{1,44}$ können wohl in festem Zustand, nicht aber in echter Lösung vorkommen; die Braunfärbung im Glas ist aber keine Kolloidfärbung. Somit würde eine Braunfärbung durch niedere Oxydationsstufen von Ti allem Bekannten widersprechen.

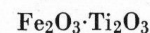
Trotzdem führten wir 1943 noch einen Versuch mit einem besonders eisenarmen Glas durch. Die Rohstoffe enthielten SiO_2 , aus $SiCl_4$ dargestellt 0,0036% Fe_2O_3 , TiO_2 , aus $TiCl_4$ hergestellt 0,0042% Fe_2O_3 , K_2CO_3 pro analysi, Schering-Kahlbaum 0,0006% Fe_2O_3 . Das Glas hatte die Zusammensetzung 30,6% K_2O , 43,0% TiO_2 , 26,4% SiO_2 . Es wurde in einen Platintiegel bei 850° eingelegt, bei 1050° in 25 Min. in Luft fertig geschmolzen und auf ein Aluminiumblech ausgegossen. Das Glas war vollkommen farblos. Stücke davon wurden nun bei 800° 30 Min. im Wasserstoffstrom erhitzt. Es war darnach kobaltblau. Daraus geht hervor, daß nicht niedere Oxydationsstufen des Titans an einer Braunfärbung Schuld sein können.

¹⁾ Glastechn. Ber. **19** (1941) S. 217—225.

²⁾ BEYERSDORFER, P.: Durch Titanoxyle gefärbte Gläser. Glastechn. Ber. **19** (1941) S. 349—353.

Inzwischen sind zwei Veröffentlichungen von F. J. RAUTER³⁾ sowie von L. STUCKERT und F. J. RAUTER⁴⁾ erschienen, in denen ebenfalls festgestellt wurde, daß bei Verwendung besonders eisenarmer Rohstoffe vollkommen farblose Titangläser erhalten werden.

In diesem Zusammenhang ist folgendes interessant. Ilmenit $FeTiO_3$ ist mit α - Al_2O_3 , Fe_2O_3 und Ti_2O_3 isomorph; man vermutete deshalb, daß dem Ilmenit die Formel



zukomme und konnte sich schwer dazu entschließen, die durch chemische Argumente begründete Formulierung $FeO \cdot TiO_2$ anzuerkennen. Eine ebenso eindeutige wie elegante Entscheidung brachte eine Arbeit von L. v. HAMOS und W. STSCHERBINA⁵⁾, in der die Röntgen-K-Absorptionskante des Titans in TiO_2 , $MgTiO_3$, $FeTiO_3$ und Ti_2O_3 gemessen wurde (als Bezugslinien diente die II. Ordnung von $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ des Germaniums). Demnach lagen die Absorptionskanten von

Ti^{4+} bei 2482,6 bzw. 2489,2 X-Einheiten

Ti^{3+} bei 2484,9 bzw. 2491,2 X-Einheiten

Bei $FeTiO_3$ und $MgTiO_3$ wurden gefunden 248,26 Å bzw. 248,92 Å (s. Bild 1). In diesen beiden Verbindungen ist also das Titan unzweifelhaft als vierwertiges Titan und nur als

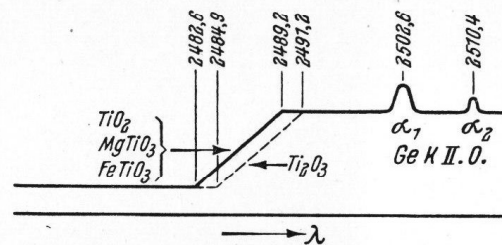


Bild 1. K-Absorptionskanten des Titans in verschiedenen Verbindungen nach HAMOS und STSCHERBINA. Die Messung entscheidet eindeutig für die Formulierung $FeO \cdot TiO_2$.

solches enthalten. Somit ist auch im Ilmenit die dunkle Färbung nur durch das FeO bedingt. Das Gleiche gilt für die braunen bis schwarzen Färbungen natürlicher Rutilkristalle.

Damit dürften die Einwendungen von P. BEYERSDORFER zu unserer damaligen Arbeit widerlegt sein.

A. DIETZEL und R. BONCKE. (17842)

³⁾ RAUTER, F.-J.: Für welche industriellen Fertigungen bietet die alkalische Tonauslaugung die Rohstoffgrundlage? Diss. T. H. München, 1943, Ref. Glastechn. Ber. **22** (1948), H. 1, S. 33.

⁴⁾ STUCKERT, L. und RAUTER, F.-J.: Darstellung hochtitanhaltiger farbloser Gläser. Glastechn. Ber. **22** (1948), H. 3, S. 108.

⁵⁾ HAMOS, L. v. und STSCHERBINA, W.: Über die Röntgenabsorptionskante von Ti in Ti-Verbindungen und über die Konstitution des Ilmenits. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1933, S. 232—234.

Mit diesem Band der „Glastechnischen Berichte“ haben wir die alte, sehr stark aufgespaltene Unterteilung der Referate durch ein neues System von 14 Gruppen ersetzt, gegen das jedoch von einzelnen Lesern Einwände erhoben wurden. Wir erwägen daher die Möglichkeit, Abgrenzung und Inhalt der einzelnen Referate-Gruppen im Jahrgang 1950 den berechtigten Wünschen und Vorschlägen unserer Bezieher anzupassen. Kompromisse werden sich dabei nicht vermeiden lassen, denn zahlreichen Arbeiten können zwei oder mehr Referate-Gruppen zugewiesen werden, eine Schwierigkeit, die mit der Zahl der Gruppen wächst. Wir bitten unsere Leser um sachlich begründete und eingehende Vorschläge zur Verbesserung des Referateteils, die wir sorgfältig prüfen und aufeinander abstimmen werden, um auf diese Weise dem anzustrebenden Ideal immer näher zu kommen.