

Protonen in Gläsern

Kernmagnetische und Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Glasstruktur
und zum „Wassergehalt“

W. MÜLLER-WARMUTH, G. W. SCHULZ *

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

N. NEUROTH, F. MEYER und E. DEEG

Jenaer Glaswerk Schott u. Gen., Mainz

(Z. Naturforschg. 20 a, 902—917 [1965]; eingegangen am 16. April 1965)

Kernmagnetische ^1H - und ^{29}Si -Resonanzuntersuchungen und die Veränderungen des OH-Infrarotspektrums dienen dazu, Aussagen über den Einbau von Protonen in Gläser und über die Nahstrukturen binärer Alkalisilikatgläser zu erhalten. Die Linienformen der Protonenresonanz können durch magnetische Dipolwechselwirkungen mit ^7Li -, ^{23}Na -, ^{39}K -, ^{133}Cs - bzw. ^{29}Si -, ^{11}B -, ^{27}Al - und ^{207}Pb -Kernmomenten erklärt werden. In Alkalisilikatgläsern unterscheidet sich die Nahstruktur im Mittel nicht, wenn Li^+ durch Na^+ , K^+ und Cs^+ ersetzt wird. In der gleichen Reihenfolge steigt aber die Tendenz zur Aufnahme von Wasserstoff in das Netzwerk, der in Form von H^+ -Ionen vorliegt. Diese sind an O^- -Ionen gebunden, die sich an den durch Alkaliionen erzeugten Trennstellen befinden. Die magnetischen Resonanzergebnisse sind mit einem Modell verträglich, in dem jeweils zwei Alkaliionen bzw. ein Alkaliion und ein Wasserstoffion als Pärchen im Abstände von etwa 2 \AA auftreten.

Durch Vergleich mit Protonenresonanzen bekannter polykristalliner Substanzen wurde die Protonenkonzentration in zahlreichen Glassorten bestimmt und mit der Glaszusammensetzung, der Herstellung und dem Infrarotspektrum zwischen 2 und 7μ verglichen. Es ist nicht möglich, einen universellen Eichfaktor für eine der OH-Schwingungen im Glas anzugeben, mit dem man mittels der Infrarotmethode die Protonenkonzentration berechnen kann. Die IR-Spektroskopie ist dafür in der Lage, noch Konzentrationen von $0,1 \cdot 10^{18}$ Protonen pro cm^3 zu erkennen, während die Empfindlichkeitsgrenze der Protonenresonanz bei $2 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ liegt.

Die Frage nach dem Einbau von Wasser, Wasserstoff- oder OH-Ionen in anorganische Gläser ist oft gestellt worden. Als meist spurenförmige Verunreinigungen sind in fast allen Gläsern Wasserstoffbeimengungen enthalten, die trotz ihrer geringen Menge die Glaseigenschaften beeinflussen. Obwohl die Rolle von „Wasser“ in der Glasstruktur vielfach diskutiert wurde, besteht der Wunsch nach weiteren Beiträgen zur Klärung, wie der Einbau der H-Ionen in das Glasnetzwerk erfolgt und wie sie den inneren Zusammenhalt des Netzwerkes beeinflussen. Seit längerem kennt man die technische Bedeutung des Wassergehaltes von Gläsern. Neben Beeinflussungen des Erweichungsverhaltens, der Dichte, der Viskosität und anderer Eigenschaften besteht diese insbesondere in der durch OH-Schwingungen hervorgerufenen starken Infrarotabsorption. Diese steht nicht nur mit den optischen Glaseigenschaften in Zusammenhang, sondern auch mit dem thermischen Verhalten der Schmelzen.

Die vorliegende Arbeit verfolgt ein dreifaches Ziel. Mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz werden die lokalen Magnetfelder in der Nahumgebung der Protonen und anderer Atomkerne abgetastet, um daraus 1. neue Aussagen über den Einbau des Wasserstoffs in das Glas abzuleiten und 2. die Protonen und Siliciumkerne als empfindliche, in das Netzwerk eingebaute Sonde zu benutzen, die allgemeinere Informationen über die umgebende Struktur verschafft. Außer den strukturellen Problemen wird 3. die Frage nach der Zuverlässigkeit und nach der Interpretation der Wassergehaltsbestimmung mit Hilfe von Infrarotabsorptionsbanden gestellt, die in den letzten Jahren vor allem von SCHOLZE ausgearbeitet wurde¹. Nachdem eine frühere Arbeit² hierüber keine eindeutigen Ergebnisse gebracht hatte, wurden die Grundlagen der quantitativen Analyse mit Hilfe der Protonenresonanz und die der Auswertung von Infrarotspektren erneut überprüft. Die kernmagnetische und infrarotspektroskopische

* Die vorliegende Arbeit enthält Auszüge aus der Dissertation von G. W. SCHULZ, Universität Mainz 1965.

¹ H. SCHOLZE, Glastechn. Ber. 32, 81 [1959].

² F. MEYER u. W. SPALTHOFF, Glastechn. Ber. 34, 184 [1961].



Untersuchung der gleichen Glasproben ließ darüber hinaus Hinweise auf die zuerst gestellten Fragen erwarten.

Trotz umfangreicher Strukturuntersuchungen von Flüssigkeiten und kristallinen Festkörpern mit magnetischen Resonanzmethoden beschränkte sich die Anwendung der Kernresonanz auf glasartige Substanzen bisher auf einige wenige Arbeiten^{3,4}, vorwiegend über Borgläser. Auf Bedeutung und Möglichkeiten der magnetischen Resonanzspektroskopie für die Glasstrukturforschung ist an anderer Stelle hingewiesen worden⁵. Infrarotuntersuchungen von Gläsern betreibt man seit mehr als fünfzig Jahren, ohne daß indessen eine umfassende und zusammenhängende Theorie der Schwingungsspektren in statistischen Netzwerken existiert⁶.

1. Zur Struktur von Gläsern und bisherige Untersuchungen über den Wassereinbau

Nach den bisherigen Kenntnissen zeichnet sich der Glaszustand dadurch aus, daß die Nahordnung dem Kristallaufbau gleicht, während für die Fernordnung keine Periodizität besteht und das Kristallgitter in ein unregelmäßiges Netzwerk verzerrt ist. Die lange umstrittenen Auffassungen der „Netzwerkhypothese“ und der „Kristallitheorie“ begegnen sich heute in der Hypothese einer mikroheterogenen Struktur⁷. Man nimmt einerseits eine statistische Verteilung der einzelnen Ionenlagen im Glas an, vermutet aber andererseits in kleinen Bereichen ähnliche Anordnungen wie im Kristall. Mit Annäherung an die Peripherie dieser „Mikrokristallite“ nimmt der Ordnungsgrad des Gitters immer mehr ab, ungeordnete Zwischenschichten verbinden die Kristallite, von denen man nicht genau weiß, aus wieviel Baugruppen sie bestehen.

Für den Aufbau von Gläsern ist einmal die glasbildende Komponente maßgebend (SiO_2 , B_2O_3) und zum anderen die Zusätze, die das Netzwerk verändern („netzwerk wandelnde“ Ionen wie seltene

Erdmetalle, Pb^{2+} , Al^{3+}) bzw. ganz aufreißen („netzwerkspaltende“ Ionen Na^+ , K^+ u. a.). Aus ersten röntgenographischen Untersuchungen wurde geschlossen, daß die netzwerkspaltenden Ionen statistisch über das Netzwerk verteilt sind. Andere Untersuchungen sind dagegen nur verständlich, wenn man eine Struktur annimmt, in der die Alkalimetallionen gehäuft sind. Auch manche makroskopische Eigenschaften deuten darauf hin, daß sie sich im Sinne einer „latenten Entmischung“ im Netzwerk der Glasbildner anordnen⁸. Die Ergebnisse der Kernresonanzmessungen in binären Alkalisilikatgläsern führen zu neuen Aussagen über die Verteilung der Alkaliionen und über die Rolle der Wasserstoffionen.

Die ersten Ansätze zur Untersuchung des „Wassergehaltes“ von Gläsern findet man bei GEPPERT⁹. Wesentliche Beiträge, die vor allem die Infrarotabsorption betreffen, stammen von HARRISON¹⁰, SCHOLZE und DIETZEL¹¹ und SCHOLZE^{1,12}. Der Einfluß des Wassers auf Dichte und Lichtbrechung¹³, auf das Transformations- und Erweichungsverhalten¹⁴ und die Löslichkeit von H_2O -Dampf in Glasschmelzen¹⁵ sind ebenfalls studiert worden. Die wichtigsten Hinweise auf das Vorhandensein von Wasserstoffatomen in irgendeiner Bindungsform sind das Austreten von Wasserdampf, wenn man Glas im Vakuum schmilzt, und Absorptionen im kurzwelligen IR-Bereich, die sich durch OH-Bindungen erklären. Aus der Druckabhängigkeit der Löslichkeit von Wasserdampf in Glasschmelzen und aus der Auswertung von Infrarotspektren bis zu hohen Temperaturen hin hat SCHOLZE bereits geschlossen, daß der Wasserstoff nicht in Form von H_2O -Molekülen auftritt¹² (die in den Hohlräumen der Kieselglasstruktur durchaus Platz finden würden).

SCHOLZE beobachtete bei seinen Versuchsreihen, die binäre, ternäre und quaternäre Silikatgläser sowie einige Aluminat- und Boratgläser umfaßten, regelmäßig bis zu drei Infrarotabsorptionsbanden, eine bei 2,75 – 2,95 μ , die zweite zwischen 3,35 und 3,85 μ und eine dritte nahe 4,25 μ Wellenlänge. Er

³ P. J. BRAY u. A. H. SILVER in J. D. MACKENZIE, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Butterworth, London 1960.

⁴ W. MÜLLER-WARMUTH u. G. SCHULZ, *Proc. Intern. Conf. on Nuclear Magnetic Resonance in Solids* (XIII. Colloque Ampere), Leuven 1964.

⁵ W. MÜLLER-WARMUTH, *Glastechn. Ber.* **38**, 121 [1965].

⁶ I. SIMON in J. D. MACKENZIE, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Butterworth, London 1960.

⁷ E. DEEG, *Physik von Heute* **3**, 1 [1963] und *Physikal. Verhändl.* 1964, S. 398.

⁸ A. DIETZEL, *Glastechn. Ber.* **22**, 41, 81 u. 212 [1949].

⁹ R. GEPPERT, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1935.

¹⁰ A. J. HARRISON, *J. Amer. Ceram. Soc.* **30**, 362 [1947].

¹¹ H. SCHOLZE u. A. DIETZEL, *Glastechn. Ber.* **28**, 375 [1955].

¹² H. SCHOLZE, *Glastechn. Ber.* **32**, 142, 278, 314, 381 [1959].

¹³ H. SCHOLZE, H. FRANZ u. L. MERKER, *Glastechn. Ber.* **32**, 421 [1959].

¹⁴ L. MERKER u. H. SCHOLZE, *Glastechn. Ber.* **35**, 37 [1962].

¹⁵ H. FRANZ u. H. SCHOLZE, *Glastechn. Ber.* **36**, 347 [1963].

erklärte die erste Bande durch freie Schwingungen von OH-Gruppen in den Hohlräumen des Netzwerks. Die beiden anderen deutete er durch „gebundene“ OH-Gruppen, die mehr oder weniger starke Wasserstoffbrücken zu benachbarten einfach gebundenen Sauerstoffionen ausbilden. Die Rolle der Netzwerk-wandler besteht dabei darin, das Netzwerk aufzu-lockern, wodurch der Anteil der gebundenen OH-Gruppen auf Kosten der freien zunimmt. Die vor-liegenden Kernresonanz- und Infrarotstudien zeigen jedoch, daß diese vereinfachten Vorstellungen nicht ohne weiteres übernommen werden können. Dabei bleibt zu beachten, daß die beiden Methoden Ant-wort auf ganz verschiedene Fragestellungen geben.

Auch eine quantitative Bestimmungsmethode für den Wassergehalt von Gläsern durch Ermittlung des Extinktionskoeffizienten der Infrarotbanden wird von SCHOLZE angegeben¹. Eine kritische Überprü-fung zeigte jedoch bei Anwendung dieses Verfah-rens eine Reihe von Unsicherheitsfaktoren. Hinzu kommt, daß ein erster Vergleich mit Protonenreso-nanzmessungen kaum mehr als größenordnungs-mäßige Übereinstimmung ergab².

2. Experimenteller Teil

Insgesamt umfaßt die Untersuchung etwa 70 ver-schieden zusammengesetzte oder verschieden präpa-rierte Gläser, von denen die meisten in den nachfolgen-den Tabellen aufgeführt sind. Die Gläser — soweit es sich nicht um Produktionsgläser handelt (Tab. 3) — wurden im Platintiegel (1 l bzw. $\frac{1}{2}$ l) geschmolzen und nach dem Niederschmelzen mit einem Platinrührer homogenisiert. Die fertige Schmelze wurde in Metall-formen ausgegossen und langsam von der „Kühltem-peratur“¹⁶ auf Zimmertemperatur abgekühlt (etwa 1°/Minute). Für einen Teil der Glasproben galten die normalen Herstellungsbedingungen der Schmelze bei Atmosphärendruck. Eine Reihe von Vergleichsproben wurden im Vakuumofen geschmolzen. Durch Einleiten von Wasserdampf in die Schmelzen entstand in ande-ren eine Wasseranreicherung. Aus den fertigen Gläsern wurden für die Kernresonanzmessungen zylindrische Proben mit 11 mm Durchmesser und 90 mm Länge hergestellt. Polierte Plättchen von 1 mm bzw. 0,3 mm Dicke dienten für die infrarotspektroskopischen Unter-suchungen.

Die Tabellen 1 bis 3 zeigen die Glaszusammenset-zung, ggf. Besonderheiten der Herstellung und Meß-ergebnisse. Bei der ersten Serie (Tab. 1) handelt es sich vorwiegend um binäre Silikatgläser, deren Pro-tonen- und teilweise auch ²⁹Si-Resonanz zu Struk-tur-

untersuchungen herangezogen wurde. Zur Steigerung der Genauigkeit erfolgte bei den meisten dieser Gläser eine Anreicherung der Schmelzen mit Wasserdampf. Die Protonenresonanz besteht in allen Fällen aus einer einzelnen Linie, die im Zentrum nahezu GAUSSsche Form und an den Enden einen mehr oder weniger ver-längerten Abfall besitzt (Abb. 1). Aus diesem Grunde ist es sinnvoll, zur Beschreibung die Halbwertsbreite ΔH anzugeben. Die Fehlerangabe bezieht sich auf eine

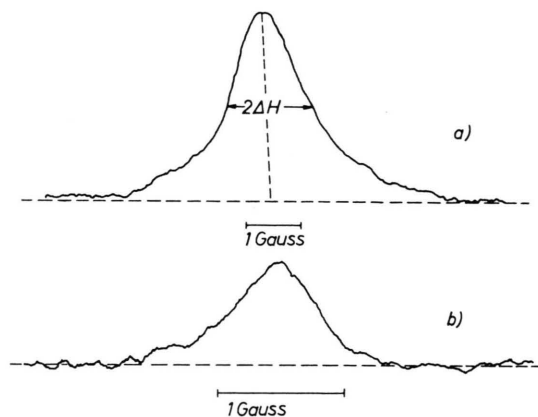


Abb. 1. Zwei Beispiele von gemessenen Protonenresonanzlinien: Glas 16 (a) und Glas 12 (b).

Einzelmessung. Über die Bestimmung von ΔH hinaus-gehende Analysen der Linienformen werden später im Zusammenhang behandelt. Die angegebenen Protonen-konzentrationen entstammen ebenfalls Protonenreso-nanzmessungen. In einzelnen Fällen erfolgte für Tab. 1 nur eine ungefähre Angabe der Konzentration, nämlich dann, wenn eine genaue Eichung (die im Zusammen-hang mit der quantitativen Wassergehaltsbestimmung erläutert wird) für den Untersuchungszweck unerheb-lich war. Die Breite der Siliciumresonanz, $h\sqrt{a}$ bezieht sich auf eine andere Meßmethodik als die übliche Re-gistrierung der Absorption.

Die Glasproben von Tab. 2 unterscheiden sich in der Herstellungsart. Die Ergebnisse weisen auf geringe Einflüsse der Wassergehalte des Glasgemenges, mehr aber auf Unterschiede bei verschiedener Abkühlbehand-lung hin. Schließlich enthält Tab. 3 eine Auswahl von optischen und technischen Gläsern, die sich (bei üblicher Herstellung) entweder durch sehr großen oder kleinen Wassergehalt, oder aber auch durch Infrarot-spektren auszeichnen, die auf verschiedenen Einbau der Wasserstoffionen in das Glasgerüst schließen lassen. Die Ergebnisse dieser letzten Serie sind in der vor-liegenden Arbeit für die Diskussion weniger berück-sichtigt worden. Vielmehr hatte die Problematik der Auswertung im Laufe der Untersuchung nahegelegt, für weitergehende Aussagen zunächst einmal möglichst einfache Systeme, in diesem Fall binäre Alkalisilikat-gläser, heranzuziehen.

Die Konzentration der Kernmomente in Gläsern ist meist so gering, daß Kernresonanzmessungen nur mit besonders empfindlichen Festkörperspektrometern ge-

¹⁶ Temperatur, bei der die Zähigkeit des Glases 10^{13} poise beträgt.

lingen. Für die Untersuchungen der Protonenresonanz diente hier ein Autodyn-Absorptionsspektrometer mit Frequenz- und Amplitudenregelung, dessen Empfindlichkeit außerhalb Sättigung bei einer Meßdauer von $\frac{1}{2}$ Std. und einer Frequenz von 30 MHz je 1 Gauß Linienbreite etwa 10^{18} Protonenspins/cm³ beträgt (bei $H_1 = 3$ mG). Mit Hilfe eines elektronischen Langzeitintegrators wurden die Signale sofort integriert. Beispiele von gemessenen Protonenresonanzlinien zeigt Abb. 1. Die Relaxationszeiten in der Größenordnung von 1 s erlaubten gerade noch, bei genügender Empfindlichkeit außerhalb Sättigung zu arbeiten. Da sowohl die Linienform als auch die Konzentration der die Resonanz erzeugenden Kerne Gegenstand der Untersuchung war, mußte in jedem Fall sorgfältig auf die Abwesenheit von Sättigungseffekten geachtet werden. Eine Interpretation der Linienbreiten und -formen wird in den nächsten Abschnitten gegeben, während Abschnitt 6 die quantitative Protonengehaltsbestimmung behandelt.

Für eine Untersuchung der ^{29}Si -Resonanz in Gläsern erwies sich die Kernresonanz-Absorptionsmethode als ungeeignet. Die Relaxationszeiten T_1 sind durchweg zu lang, um Sättigungseffekte auszuschließen und ausreichende Empfindlichkeit zu gewährleisten (bezogen auf ^1H ist die relative Nachweisempfindlichkeit der ^{29}Si -Resonanz nur etwa 0,08, außerdem beträgt die natürliche Häufigkeit des Isotops ^{29}Si nur 4,7%). Es konnte indessen gezeigt werden⁴, daß eine Messung der mit der Hochfrequenz in Phase befindlichen Magnetisierungskomponente zu Signalen führt, die mit der Hochfrequenzfeldstärke H_1 ansteigen, bis H_1 die Größenordnung des lokalen Feldes am Kernort erreicht. Das Sättigungsverhalten der ^{29}Si -Resonanz in Gläsern folgt der Theorie von REDFIELD¹⁷, die bereits für eine Reihe von kristallinen und metallischen Festkörpern bestätigt werden konnte. Für die vorliegenden Untersuchungen diente daher ein selbstabgleichendes Brückenspektrometer, das die Anwendung starker Hochfrequenzfelder und eine Messung der hochfrequenten Magnetisierungskomponente u ermöglichte. Die Interpretation der auf diese Weise erhaltenen Kernresonanzsignale wird durch eine theoretische Untersuchung von GOLDMAN über die Signalformen wesentlich erleichtert¹⁸. Bei Einhaltung gewisser experimenteller Bedingungen für die Amplitude H_m und Frequenz ω_m der Magnetfeldmodulation, für die Durchgangszeit T durch Resonanz und für die durch H_1 induzierte Übergangswahrscheinlichkeit W läßt sich die Form des (jetzt nicht integrierten) Signals durch

$$u(\omega_m) = \frac{H_1 H_m M_0 (H - H_0)^2}{[(H - H_0)^2 + \alpha h^2][(H - H_0)^2 + h^2]} \quad (1)$$

beschreiben. M_0 bedeutet die Kernmagnetisierung im thermischen Gleichgewicht und H_0 das Zentrum der Resonanz. Die Parameter α und h enthalten Aussagen über die Relaxation und die lokalen Felder. Die wesentlichen Voraussetzungen für das Zustandekommen

von Linienformen (1), deren Auswertung relativ einfach ist, lauten

$$W \gg \omega_m, \quad \omega_m \ll \gamma h, \quad H_m \ll \Delta H, \quad T \gg T_1 \gg 1/\omega_m \\ (\gamma = 846,0 \text{ Hz/G für } ^{29}\text{Si}).$$

Die Form des ^{29}Si -Resonanzsignals von Abb. 2 entspricht in guter Näherung dem Verlauf (1). Zur Auswertung wurde der Abstand der beiden Maxima bestimmt, der nach (1) $2h\sqrt{\alpha}$ beträgt, und in Tab. 1 aufgenommen. Der Informationsgehalt dieser Werte

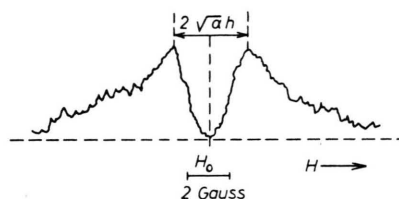


Abb. 2. ^{29}Si -Resonanzsignal, aufgenommen mit Hilfe der im Text beschriebenen speziellen Nachweismethode ($T \approx \frac{1}{2}$ Std., $H_1 \approx 0,2$ Gauß, $H_m \approx 0,6$ Gauß, $\omega_m = 2\pi \cdot 60$ Hz).

entspricht in guter Näherung dem der Halbwertsbreite ΔH . Die hier benutzte „halbstationäre“ Kernresonanz-Nachweismethode, bei der sich das Kernspinsystem wohl während des langsamen Durchgangs im Gleichgewicht mit dem Gitter befindet, aber während einer Modulationsperiode praktisch von diesem isoliert ist, wurde bereits von SOLOMON und EZRATTY bei Studien der ^{19}F -Resonanz in CaF_2 -Einkristallen angewandt¹⁹.

Einzelheiten der beiden Kernresonanzspektrometer sind an anderer Stelle beschrieben²⁰. Für die Infrarotuntersuchungen wurde ein kommerzielles (Leitz-) Spektrometer benutzt.

3. Kernresonanzspektren und Glasstruktur

Vorbereitende Untersuchungen

Da beide Untersuchungskerne den Spin $1/2$ besitzen, tragen elektrische Wechselwirkungen nicht zur Linienform bei. Die Spektren können im Prinzip durch magnetische Dipolwechselwirkungen der untersuchten Kernmomente untereinander oder mit anderen Kernmomenten, oder auch mit möglichen paramagnetischen Verunreinigungen erklärt werden. Auch innere Bewegungen wie die Diffusion bestimmter Ionen oder statistische Rotationen würden die Linienformen beeinflussen. Da die Glasproben teilweise hygroskopisch sind und man außerdem weiß, daß Wasserstoff in die Gläser hineindiffundieren kann, wurde durch Vergleich mit im Vakuumofen

¹⁷ A. G. REDFIELD, Phys. Rev. **98**, 1787 [1955].

¹⁸ M. GOLDMAN, J. Phys. Rad. **25**, 843 [1954].

¹⁹ I. SOLOMON u. J. EZRATTY, Phys. Rev. **127**, 78 [1962].

²⁰ J. HAUPT, W. MÜLLER-WARMUTH u. G. SCHULZ, Z. Angew. Phys. **18**, 132 [1964].

geschmolzenen Proben zunächst sichergestellt, daß Oberflächenwasser die Meßergebnisse nicht beeinflußt. Die Infrarotspektren (vgl. Abschn. 5) ließen ferner bei gleicher Glaszusammensetzung auf einen sehr ähnlichen Wasserstoffeinbau schließen, einerlei, ob geringe oder größere Protonenkonzentrationen vorliegen.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit von Na-, K- und Cs-Silikatgläsern zeigte zwischen 77 °K und Zimmertemperatur keinerlei Unterschiede in der Linienform und -breite und — soweit grob feststellbar — auch nicht in den Kernrelaxationszeiten. Als Folgerung kann das Glasnetzwerk bei der weiteren Interpretation als starr angesehen werden. Die charakteristischen „Schwänze“ der Protonenresonanzlinien (vgl. Abb. 1) können dementsprechend nicht durch eine Bewegungsverengung erklärt werden. Weiter folgt aus der Temperaturunabhängigkeit und der geringen absoluten Linienbreite, daß die Protonen im Glas nicht Wassermolekülen angehören²¹.

Die gegenseitige Beeinflussung der Protonen ist vernachlässigbar. Die Erhöhung des Protonengehal-

tes durch Einleiten von Wasserdampf in die Schmelze wirkt sich nämlich bei gleicher Glaszusammensetzung nur auf die Intensität der Resonanz, aber überhaupt nicht auf die Linienform aus, wie man schon aus den ΔH -Daten von Tab. 1 ersieht. Das ist nicht überraschend, denn die größten beobachteten Konzentrationen betragen etwa $40 \cdot 10^{19}$ Protonen/cm³. Wenn man bei diesem Wert zur Abschätzung des mittleren Abstandes zwischen zwei Protonen eine Gleichverteilung bei kubischer Anordnung annimmt, ergibt sich 13 Å, ein Abstand, bei dem die magnetischen Dipolwechselwirkungen zu wesentlich engeren Linien führen müßten. Somit besagen die Messungen zugleich, daß Gruppen eng zusammen angeordneter Protonen nicht auftreten. Die Protonenresonanz dient somit wirklich als Sonde zur Abtastung der lokalen Felder im Innern des Glasnetzwerkes, und man kann in guter Näherung annehmen, daß die Protonen statistisch verteilt sind und sich nicht beeinflussen.

Zur Prüfung des Einflusses von paramagnetischen Verunreinigungen im Glas auf die Linienform wurden die Elektronenresonanzen untersucht und im

Lfd. Nr.	Zusammensetzung Mol-Proz.	¹ H-Resonanz		²⁹ Si-Res. $\frac{h}{\alpha}$ in Gauß
		ΔH in Gauß	10 ¹⁹ Pro- tonen/cm ³	
1	100% SiO ₂ (natürlicher Quarzkristall)	0,22 ± 0,3	10,0	
2	100% SiO ₂ (Quarzglas Vitreosil)		0,3	
3	80% SiO ₂ , 20% Li ₂ O	0,51 ± 0,05	2,3	
4	80% SiO ₂ , 20% Li ₂ O, H ₂ O-Dampf	0,99 ± 0,07	3,5	
5	85,7% SiO ₂ , 14,3% Na ₂ O	0,7	1,9	1,78
6	85,7% SiO ₂ , 14,3% Na ₂ O, H ₂ O-Dampf	0,76 ± 0,05	7,7	
7	85,7% SiO ₂ , 14,3% Na ₂ O (Vakuumofen)	—	< 0,2	
8	80% SiO ₂ , 20% Na ₂ O, H ₂ O-Dampf	0,76 ± 0,05	12,1	2,15
9	70% SiO ₂ , 30% Na ₂ O, H ₂ O-Dampf	0,86 ± 0,05	13,4	2,65
10	85,7% SiO ₂ , 14,3% K ₂ O	0,3 (a)	3,2	
11	85,7% SiO ₂ , 14,3% K ₂ O, H ₂ O-Dampf	0,32 ± 0,03 (a)	9,8	1,34
12	85,7% SiO ₂ , 14,3% K ₂ O (Vakuumofen)	0,3 (a)	0,6	
13	80% SiO ₂ , 20% K ₂ O, H ₂ O-Dampf	0,35 ± 0,02 (a)	16,0	
14	80% SiO ₂ , 20% K ₂ O, H ₂ O-Dampf + O ₂	0,34 ± 0,02 (a)	4,6	
15	80% SiO ₂ , 20% K ₂ O, O ₂ -getrocknet	0,35 ± 0,02 (a)	4,3	
16	80% SiO ₂ , 20% Cs ₂ O, H ₂ O-Dampf	0,76 ± 0,03	37,4	
17	84,9% SiO ₂ , 15% K ₂ O, 0,1% Fe ₂ O ₃ , H ₂ O-Dampf	0,30 ± 0,03 (a)	≈ 5	
18	46% SiO ₂ , 45% PbO, 7% K ₂ O	0,40 ± 0,04 (a)	1,1	
19	45% SiO ₂ , 50% PbO, 5% K ₂ O	0,45 ± 0,05	1,6	
20	15% SiO ₂ , 80% PbO, 5% K ₂ O	0,33 ± 0,05	1,6	
21	70% SiO ₂ , 15% Na ₂ O, 15% K ₂ O, H ₂ O-Dampf	0,67 ± 0,03	≈ 12	
22	60% SiO ₂ , 20% Na ₂ O, 20% Al ₂ O ₃ , H ₂ O-Dampf	1,14 ± 0,1	≈ 7	
23	50% SiO ₂ , 30% Na ₂ O, 20% Al ₂ O ₃ , H ₂ O-Dampf	1,07 ± 0,1	≈ 7	
24	55% SiO ₂ , 15% Na ₂ O, 15% K ₂ O, 15% Al ₂ O ₃ , H ₂ O-Dampf	1,0 ± 0,1	≈ 8	
25	50% SiO ₂ , 20% Na ₂ O, 10% K ₂ O, 20% Al ₂ O ₃ , H ₂ O-Dampf	1,03 ± 0,1	≈ 7	

Tab. 1. Zusammensetzung (Angaben in Mol-Proz.) und Kernresonanzdaten einiger Silikatgläser. Die Protonenkonzentration wurde in einigen Fällen (≈) nur näherungsweise bestimmt. (a) bedeutet eine asymmetrische Linienform.

²¹ Die Protonenresonanz-Halbwertsbreite von Kristallwassermolekülen beträgt etwa 5 Gauß.

Glas 17 (Tab. 1) der Gehalt an paramagnetischen Ionen durch Zugabe von 0,1 Mol-Proz. Eisenoxyd kräftig erhöht. Einige wenige Gläser zeigten Elektronenresonanzlinien bei Zimmer- und flüssiger Stickstofftemperatur. Die Kernresonanzspektren dieser und der mit Fe^{3+} versetzten Gläser unterscheiden sich aber nicht von anderen gleicher Zusammensetzung. Wenn also überhaupt ein Einfluß der paramagnetischen Ionen besteht, beschränkt sich dieser auf die Spin-Gitter-Relaxation.

Linienbreiten der Protonenresonanz

Alle diese Voruntersuchungen legen nahe, daß die Linienbreiten der Protonenresonanz durch die Kerndipolmomente der Metallionen und (zum geringeren Teil) des Siliciums verursacht werden. Da man die Konfiguration der Protonen und der Nachbarkerne zunächst nicht kennt, erscheint es angebracht, das „2. Moment“ ΔH^2 , die mittlere quadratische Linienbreite, zu betrachten. Unter der Annahme, daß alle Untersuchungskerne k im Mittel die gleiche Umgebung sehen, daß magnetische Dipolwechselwirkungen mit Kernmomenten i (gyromagnetisches Verhältnis γ_i , Spin I_i) und j (γ_j , I_j) bestehen, und daß wie im polykristallinen Material die Richtungen aller Verbindungslinien dieser Kerne statistisch verteilt sind, lautet die VAN VLECKSche Formel

$$\overline{\Delta H^2} = K_1 \sum_i r_{ki}^{-6} + K_2 \sum_j r_{kj}^{-6}, \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{4}{15} \gamma_i^2 \hbar^2 I_i(I_i + 1), \quad K_2 = \frac{4}{15} \gamma_j^2 \hbar^2 I_j(I_j + 1).$$

r_{ki} bzw. r_{kj} bedeuten die Längen der Verbindungsvektoren zwischen den Protonen und den verschiedenen benachbarten Metall- und Siliciumkernen. Nur bei einer reinen GAUSSschen Linienform können die gemessenen Linienbreiten direkt mit der mittleren Breite identifiziert werden ($\Delta H = 1,18 \sqrt{\overline{\Delta H^2}}$). Dennoch wurde auf eine Auswertung der zweiten Momente aus den Meßkurven verzichtet, weil die nur langsam abfallenden Enden der Resonanzlinien bei dem vorliegenden Signal-Rausch-Verhältnis zu große Fehler bedingen würden. Da andererseits alle gemessenen Linien die gleiche Form besitzen, erscheint für einen Vergleich die Betrachtung der ΔH sinnvoll.

²² Das Herausfallen des Li-Silikatglases 3 dürfte auf eine mit einer weitgehenden Entglasung verbundenen Strukturänderung zurückzuführen sein.

In Abb. 3 sind die ΔH von Tab. 1 als Funktion von $\sqrt{K_1}$ aufgetragen, worin für K_1 die Daten der verschiedenen, in den einzelnen Gläsern enthaltenen Metallkerne eingesetzt worden sind. Da eine Pro-

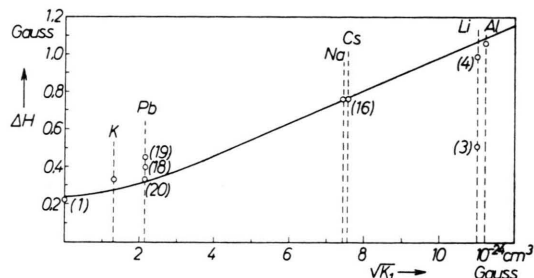


Abb. 3. Halbwerts-Linienbreiten der in Tab. 1 aufgeführten Gläser als Funktion von $\sqrt{K_1}$. Soweit die lfd. Nr. der betreffenden Gläser nicht angegeben ist, handelt es sich bei den Meßpunkten um Mittelwerte mehrerer Einzelmessungen.

tonenresonanzmessung in Quarzglas (Glas 2) wegen des Auftretens von Sättigungseffekten keine brauchbaren Ergebnisse lieferte, diente ein natürlicher Quarzkristall (lfd. Nr. 1) als Vergleichspunkt für $K_1 = 0$. Die Meßpunkte lassen sich durch einen Kurvenzug

$$\Delta H = \sqrt{0,06 + 0,9 \cdot 10^{46} K_1} \text{ Gauß}$$

verbinden. Als wesentliches Ergebnis der Messung folgt somit aus (2) unmittelbar, daß die Linienbreiten durch die lokalen Dipolfelder von zwei verschiedenen Nachbarkernarten erklärt werden können, von denen die Metallkerne den bestimmenden Einfluß ausüben. Die weitgehende Gleichheit der Abstandssummen in (2) bedeutet, daß sich die Protonen im Mittel in allen Gläsern in der gleichen Umgebung befinden, wobei sich ein Austausch zwischen verschiedenen Alkaliionen nur wegen der unterschiedlichen Kernmomente auswirkt, aber nicht auf die Geometrie. Das gilt für die binären K-, Na-, Cs- und Li-Gläser²², für die Bleisilikatgläser wegen der kleinen Absolutmomente nur mit Einschränkung. In den ternären Aluminiumsilikatgläsern erzeugen die ^{27}Al -Kernmomente zur Hauptachse die lokalen Felder.

Quantitativ lassen sich die gemessenen Abstandssummen nur näherungsweise auswerten²³. Aus $\sum r_{ki}^{-6} = 0,9 \cdot 10^{46} \text{ cm}^{-6}$ folgt, wenn nur ein Partner

²³ ΔH wird bei dieser Abschätzung mit $\sqrt{\overline{\Delta H^2}}$ identifiziert, da das tatsächliche 2. Moment hier etwas größer als das der GAUSS-Linie ist.

zum lokalen Feld beiträgt, für diesen ein mittlerer Abstand $r_{ki} \approx 2,2 \text{ \AA}$ von den Protonen. Bei sechs Partnern im gleichen Abstand würde dieser etwa 3 \AA betragen. Der von K_1 unabhängige Anteil des lokalen Feldes dürfte durch die Wirkung der ^{29}Si -Kerne zu erklären sein. Bei der gegenüber den Protonen großen Zahl von Siliciumkernen sieht jedes Proton im Mittel so viele Siliciumatome in der Nachbarschaft wie die geometrische Anordnung zuläßt. Da aber wegen der natürlichen Häufigkeit der ^{29}Si -Isotope nur etwa jeder zwanzigste Siliciumkern magnetisch ist, sollte jedes Proton im Mittel nur dem Feld von höchstens einem ^{29}Si -Kern ausgesetzt sein. Nach den Zahlenwerten von Abb. 3 müßte sich dieser Partner im Abstand von etwa $2,2 \text{ \AA}$ befinden.

Nachdem einmal geklärt worden ist, daß sich verschiedene Alkalimetallionen in der Glasstruktur ähnlich auswirken, beschränken sich die weiteren Aussagen weitgehend auf binäre Natriumsilikatgläser. Eine Variation der Natriumionenkonzentration durch Änderung des Na_2O -Gehaltes zwischen 14 und 30 Mol-Proz. erzeugt nur geringfügige Verbreiterungen der Linien (Gläser 6, 8, 9). Wenn man eine gleichmäßige Verteilung der Na^+ -Ionen auf das Netzwerk annimmt, würde man nach einer einfachen Abschätzung dabei aber eine Verringerung des mittleren Na-Na-Abstandes von $5,3 \text{ \AA}$ auf $4,1 \text{ \AA}$ erwarten, was etwa eine Verdopplung der Linienbreite bedeutet ($\Delta H \sim r^{-3}$). Gegen eine statistische Verteilung von Na^+ - und H^+ -Ionen im Netzwerk spricht ferner das Ergebnis bei Zugabe von K^+ -Ionen (Glas 21). An Stelle einer Verbreiterung durch zusätzliche schwache Dipolfelder beobachtet man hier eine leichte Linienverengung. Diese Ergebnisse weisen zusammen mit den an Hand von Abb. 3 erläuterten auf eine gewisse chemisch bedingte Nahordnung zwischen Wasserstoff- und Alkaliionen hin.

Siliciumresonanz

Zur weiteren Entscheidung über mögliche Grenzstrukturen wurde mit Hilfe der im experimentellen Teil beschriebenen halbstationären Nachweismethode die ^{29}Si -Resonanz der ähnlich gebauten Gläser 5, 8, 9 und 11 studiert. Die Größe h^2 ist ein kombiniertes zweites Moment, das Beiträge der magnetischen Si-Si-, Na-Na- und Na-Si-Wechselwirkungen enthält. Eine quantitative Auswertung der in der

letzten Spalte von Tab. 1 gegebenen Werte wurde erschwert, da der Faktor α bisher nicht bestimmt werden konnte. Nach einer Angabe von ABRAGAM²⁴ gilt für h^2 , bezogen auf den vorliegenden Fall²⁵

$$h^2 = \frac{1}{3} (\overline{\Delta H_{\text{Si-Si}}^2}) + (\overline{\Delta H_{\text{Si-Na}}^2}) + \frac{1}{3} \frac{N}{N_{\text{Si}}} (\overline{\Delta H_{\text{Na-Na}}^2}). \quad (3)$$

Darin bedeuten die zweiten Momente der Reihe nach die Beiträge der ^{29}Si -Spins und der ^{23}Na -Spins zur ^{29}Si -Resonanz sowie die der ^{23}Na -Spins zur ^{23}Na -Resonanz. Das Auftreten des letzten Gliedes, das von den Konzentrationen N der Natriumkerne und N_{Si} der Siliciumkerne abhängt, unterscheidet diese Methode von der sonst üblichen Auswertung der Momente.

Da die Silicium- und Sauerstoffkonzentrationen in den vier Gläsern innerhalb von 20% konstant sind, wurde der von den Natrium-Kernmomenten abhängige Anteil [zweites und drittes Glied in (3)] ermittelt, indem die Differenz zwischen den h^2 -Werten der Na-Gläser und des Kaliumglases gebildet wurde. Wie man einfach sieht, tragen nämlich in dem für die K-Gläser gültigen Ausdruck (3) die vom K-Spin abhängigen Glieder wegen des schwachen ^{39}K -Kernmomentes praktisch nicht zum zweiten Moment bei. Auf diese Weise lassen sich die Si-Si-Anteile und mögliche andere in beiden Glasarten gemeinsam auftretende Verbreiterungsursachen eliminieren. Mit der VAN VLECKschen Formel, ähnlich (2), ergibt sich dann

$$\Delta h^2 = h_{\text{Na}}^2 - h_{\text{K}}^2 = K_1 \sum_i r_{ki}^{-6} + \frac{1}{3} \frac{N}{N_{\text{Si}}} K_2 \sum_j r_{ij}^{-6} \quad (4)$$

mit

$$K_1 = \frac{4}{15} \gamma_{\text{Na}}^2 \hbar^2 I_{\text{Na}} (I_{\text{Na}} + 1) = 0,55 \cdot 10^{-46} \text{ cm}^6 \text{ Gauß}^2$$

und

$$K_2 = \frac{4}{3} \gamma_{\text{Na}}^2 \hbar^2 I_{\text{Na}} (I_{\text{Na}} + 1) = 1,24 \cdot 10^{-46} \text{ cm}^6 \text{ Gauß}^2.$$

r_{ki} und r_{ij} sind die Längen der Abstandsvektoren zwischen einem herausgegriffenen Si-Untersuchungskern k zu den benachbarten Na-Kernen i und zwischen einem Na-Kern i und anderen Na-Kernen j . Es wurde geprüft, inwieweit die Ergebnisse mit folgenden drei Fällen in Übereinstimmung gebracht werden können:

²⁴ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961, S. 552.

²⁵ Eine experimentelle Bestätigung dieses Ausdruckes durch Anwendung der halbstationären Methode in der beschriebenen Weise ist bisher nicht bekannt.

1. Die einzelnen Na^+ -Ionen sind statistisch über das Glasnetzwerk verteilt. Wegen $r_{\text{Na-Si}}^{-3} \sim N$ und $r_{\text{Na-Na}}^{-3} \sim N$ würde man $\Delta h^2 = a N^2 + b N^3$ erwarten.
2. Die Na^+ -Ionen bilden in kleinen Gruppen Nahordnungen aus; von den ^{29}Si -Kernen aus gesehen (die etwa gleichmäßig über das Glasnetzwerk verteilt sind) bleibt die Na^+ -Verteilung trotzdem statistisch, während ein herausgegriffener Na-Kern bei höherer Na^+ -Konzentration durchschnittlich keine stärkeren Felder merkt. Damit ist $\Delta h^2 = a N^2 + b N$.
3. Es bilden sich durch Entmischung stark natriumhaltige Nahordnungsbereiche aus, deren Gefüge weitgehend von N unabhängig ist, $\Delta h^2 = a + b N$.

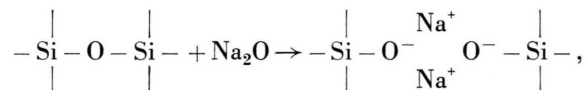
Zur Entscheidung wurden aus den Meßergebnissen unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates die Koeffizienten a und b für die drei Fälle bestimmt. Nur für Fall 2 ergeben sich die notwendig positiven Werte, die auch zahlenmäßig vernünftig sind. Es besteht also offensichtlich neben der $\text{Na} \dots \text{H}$ - auch eine $\text{Na} \dots \text{Na}$ -Nahordnung. In die gleiche Richtung weist eine vergebliche Suche nach der ^{23}Na -Resonanz in den gleichen Gläsern. Bei Berücksichtigung der durch Natriumresonanz in polykristallinen Substanzen ermittelten Spektrometerempfindlichkeit bedeutet das Nichtauffinden, daß die Halbwertsbreite größer als 15 Gauß ist. Dabei ist schon angenommen, daß durch kräftige Quadrupolwechselwirkungen sowieso nur noch die Zentrallinie der Aufspaltung 2. Ordnung zu finden ist. Derartige breite Linien deuten auf starke inhomogene elektrostatische Felder an den Kernorten hin, wie sie durch unsymmetrische Ladungsverteilung in der Umgebung der Natriumionen zustandekommen. Eine mögliche Erklärung für diese Befunde ist das systematische Auftreten von $\text{Na} - \text{Na}$ -Paaren im Netzwerk.

Folgerungen und Modellvorstellung

Die Ergebnisse beweisen, daß in den binären Alkalisilikatgläsern die einzelnen Metallionen nicht statistisch über das Netzwerk verteilt sind, wie es die statistische Netzwerktheorie von ZACHARIASEN-WARREN in ihrer einfachsten Form fordert. Sowohl für die Alkaliionen untereinander, wie auch für die Konfiguration Wasserstoff-Alkali bestehen Nahord-

nungen, die von der Konzentration der Alkaliionen unabhängig sind. Dieser Befund steht in gewisser Übereinstimmung mit (allerdings vielfach umstrittenen) röntgenographischen Untersuchungen von HARTLEIF²⁶, der in $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ -Gläsern keinen Hinweis fand, daß sich der mittlere $\text{K} - \text{K}$ -Abstand bei Gläsern mit verschiedenen K_2O -Gehalten wesentlich ändert. Er schloß daraus auf die Existenz von zwei verschiedenen nebeneinander bestehenden Strukturen. In ähnliche Richtung zielen Ergebnisse von PORAI-KOSHITS und LUKESH²⁷, die ebenfalls geringere $\text{Na} - \text{Na}$ -Abstände fordern, als sie mit dem Bild des kontinuierlichen Netzwerkes mit statistisch verteilten Natriumionen in den Hohlräumen verträglich sind.

Die Interpretation der kernmagnetischen Messungen erfordert, Gruppenbildungen von Alkaliionen anzunehmen. Wegen der Elektroneutralität befinden sich beide Ionenarten immer in der Nähe von Sauerstoffionen, die keine Brücke zwischen Siliciumatomen bilden. Aus chemischen Gründen müssen beim Eintritt von Na_2O (bzw. K_2O , Li_2O , Cs_2O) in die Kieselglasschmelze Paare von nichtbrückenbildenden Sauerstoffen entstehen



die nicht weit auseinander wandern können. Das legt nahe, für die Gruppenbildungen jeweils Paare von Alkaliionen anzunehmen, die durch Wasserstoffionen ausgetauscht werden können. Daß die H^+ die Plätze von Alkaliionen einnehmen können, wird durch einen Vergleich der Protonen-Sättigungskonzentrationen (nach 15–30 Minuten langem Einleiten von Wasserdampf in die Schmelze) der Gläser 4, 6, 11, 13 und 16 bestätigt. Je kleiner die elektrische Feldstärke (bei wachsendem Ionenradius) des betreffenden Ions ist, desto eher läßt sich dieses durch H^+ austauschen. Wenn die Alkaliionen als Paare vorliegen, ist das Auftreten von $\text{H}^+ \dots \text{H}^+$ -Kombinationen bei der geringen Wasserstoffkonzentration äußerst unwahrscheinlich, und man müßte die Wasserstoffionen immer in nächster Nähe der Alkaliionen finden. Ein solches Modell könnte alle Meßergebnisse erklären. Es wird ferner gestützt durch die starke Alkaliempfindlichkeit der OH-Schwingungen in den Infrarotspektren (5. Ab-

²⁶ G. HARTLEIF, Z. Anorg. Chem. **238**, 353 [1938].

²⁷ J. D. MACKENZIE, Modern Aspects of the Vitreous State, Butterworth, London 1960, S. 25–28.

schnitt) und durch Untersuchungen von KATS über Wasserstoff in natürlichem Quarz²⁸. Um die Bandenverschiebungen im Infraroten zu erklären, nimmt dieser Konfigurationen an, bei denen Li^+ (-Verunreinigungen) und H^+ -Ionen eng miteinander verbunden sind. Die von KATS angegebenen Modelle (Ref.²⁸, S. 258) für die $\text{OH} \dots \text{LiO}$ -Anordnungen könnten auf Grund der vorliegenden Meßergebnisse als Nahordnungsstrukturen auch systematisch in den binären und ternären Silikatgläsern auftreten.

4. Protonenresonanz-Linienformen und „Pärchenmodell“ mit Abstandsstatistik

Weitere Hinweise auf die Konfiguration der H^+ -Ionen in der Glasstruktur liefert eine genauere Diskussion der Protonenresonanz-Linienformen. In Abb. 4 sind die bezüglich Linienbreite und Spitzenhöhe normierten Meßkurven für Natrium- und

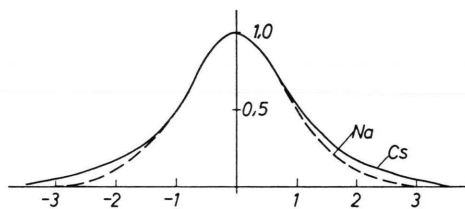


Abb. 4. Aus zahlreichen Einzelmessungen gemittelte und bezüglich der Linienbreite normierte Kurvenformen von Natriumsilikatgläsern (---) und Cäsiumsilikatgläsern (—). Die Protonenresonanzen der Lithiumsilikatgläser besitzen die gleiche Form wie die der $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Gläser.

Cäsiumsilikatgläser gezeichnet. Jede Kurve stellt den Mittelwert vieler Einzelmessungen nach der Art von Abb. 1 dar. Die Resonanzlinie des Cs-Glases zeigt deutlich einen langsameren Abfall als die der Na- (und der Li-) Gläser. Im Gegensatz zu ^7Li und ^{23}Na (Spin 3/2) besitzt ^{133}Cs einen Spin 7/2. Alle diese Linienformen mit dem charakteristischen langsamen Abfall können durch Dipolwechselwirkung mit Nachbarkernen einer Spinquantenzahl 1/2 verstanden werden²⁹, wobei der „Schwanz“ um so länger ist, je größer der Spin. Die Kaliumsilikatgläser (auch ^{39}K besitzt den Spin 3/2) werden nicht in die Diskussion einbezogen, weil die beobachteten asymmetrischen Linienformen (vgl. Abb. 1) zusätzliche Kom-

plicationen bedingen und noch nicht erklärt werden können. Dem naheliegenden Gedanken, daß paramagnetische Zentren verantwortlich sind, steht das Vorzeichen (langsamerer Abfall auf der Seite des stärkeren Magnetfeldes) und die Temperaturunabhängigkeit der Linienform entgegen.

Die Analyse der Linien geht von dem Modell der „Na...H-Pärchen“ aus. Nur dieser einfachste Fall läßt sich auf einfache Art quantenmechanisch lösen. Der HAMILTON-Operator für das System Proton (γ, I) – Alkalikern (γ', I') im Abstände r enthält die ZEEMAN-Energieterm der beiden Kerne im (starken) Magnetfeld $H_0 = H_z$ und den Operator der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Eine Störungsrechnung 1. Ordnung liefert die Energieeigenwerte

$$E = -\gamma \hbar m H_0 - \gamma' \hbar m' H_0 + \frac{\gamma \gamma' \hbar^2}{r^3} m m' (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \quad (5)$$

(m und m' bedeuten die magnetischen Quantenzahlen für die Orientierung von I und I' und ϑ den Winkel, den der Vektor \mathbf{r} mit der z -Achse bildet). Die magnetische Kernresonanzanregung erfolgt bei der Frequenz $\omega_0 = \gamma H$ für Übergänge $\Delta m = 1$, wobei aus (5)

$$\Delta E = \hbar \omega_0 = \gamma \hbar H_0 + \frac{\gamma \gamma' \hbar^2}{r^3} m' (1 - 3 \cos^2 \vartheta)$$

oder

$$H = H_0 + H^* m' (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \quad (6)$$

($H^* = \gamma' \hbar / r^3$) folgt. Betrachtet man die Gesamtheit der „Pärchen“, so sind im Glas die Orientierungen der Verbindungsvektoren statistisch verteilt. Das führt durch entsprechende Mittelwertbildung an Stelle der diskreten Linien (6) zu einer Wahrscheinlichkeitsverteilung für die lokalen Felder, die der meßbaren Linienformfunktion $g(H)$ entspricht:

$$\Gamma(H - H_0, H^*) = \quad (7)$$

$$\frac{1}{H^* 2 \sqrt{3} (2I' + 1)} \sum_{m'} \frac{1}{m' \sqrt{1 - (H - H_0)/(H^* m')}} \quad (7)$$

worin $(1 - (H - H_0)/(H^* m'))^{-1/2}$ nur für $-2 \leq (H - H_0)/H^* m' < 1$

erklärt und sonst Null zu setzen ist.

²⁸ A. KATS, Philips Res. Rep. 17, 133 [1962].

²⁹ Eine andere mögliche physikalische Erklärung für die vorliegenden Linienformen wäre eine Bewegungsverengung durch starke Wechselwirkungen der Alkalikerne untereinander und eine dadurch bedingte Modulation der loka-

len Feldes am Orte der Protonen. Dagegen spricht die Beobachtung, daß in Glas 9 (hier nicht gezeichnet) mit dem hohen Na-Gehalt der Abfall an den Flanken der Resonanzlinie eher schneller als langsamer erfolgt.

Eine ähnliche Mittelwertbildung wurde zuerst von PAKE durchgeführt³⁰. Für den Spin 3/2 (die möglichen $m' = \pm 3/2, \pm 1/2$ können als gleich wahrscheinlich angesehen werden) ist (7) in Abb. 5 gestrichelt dargestellt. Die wirkliche Struktur entspricht allerdings mehr dem durchgezeichneten Kurvenverlauf, weil auch noch die Einflüsse benachbar-

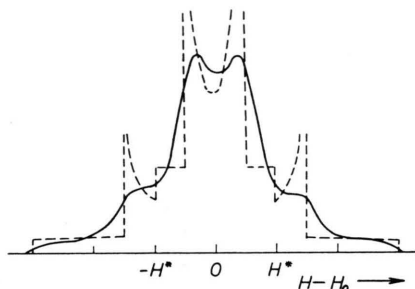


Abb. 5. Theoretische Kurvenform bei magnetischer Dipolwechselwirkung der Protonen mit jeweils einem Spin-3/2-Kern (gestrichelter Verlauf). Der durchgezeichnete Kurvenzug berücksichtigt auch entferntere Dipole.

ter Pärchen berücksichtigt werden müssen. Dadurch wird die Struktur verschmiert, aber nicht überdeckt.

Im Glasnetzwerk darf nun aber nicht davon ausgegangen werden, daß die Länge r des Abstandsvektors konstant ist. Wenn man das „Pärchenmodell“ weiter verfolgt, muß man, alle Pärchen in der Probe betrachtend, vielmehr eine statistische Verteilung für die r ansetzen. Jedem r entspricht ein bestimmtes H^* in (7). Überlagert man die den verschiedenen H^* entsprechenden individuellen Verteilungen, so resultiert schließlich eine Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$g(H) = \int_0^\infty \Gamma(H - H_0, H^*) \cdot \varrho(H^*) dH^*; \quad (8)$$

$\varrho(H^*)$ bedeutet darin die als unbekannt hineingesteckte H^* -Verteilung, aus der sich die Abstandsstatistik $\varrho(r)$ ergibt. Die Integralgleichung (8) wurde numerisch und mittels einer elektronischen Rechanlage nach $\varrho(H^*)$ aufgelöst, indem für $g(H)$ die gemessenen Kurven und für Γ die theoretischen Verläufe (7) hineingesteckt wurden. Die numerische Lösung erfolgte nach der Methode des minimalen Fehlerquadrates, wobei die Integrationsintervalle gerade auf die Sprungstellen von (7) gelegt wurden. Das Maschinenprogramm verfeinerte die Integrationsschritte erheblich, jedoch ohne Berücksichtigung der Sprungstellen von Γ . Dadurch dürfte sich

die relativ große Streuung im Ergebnis (Abb. 6 oben) erklären. Die untere Verteilungskurve $\varrho(r)$ in Abb. 6 zeigt die Lösung der numerischen Rechnung. Im Rahmen des Maschinenprogramms wurde

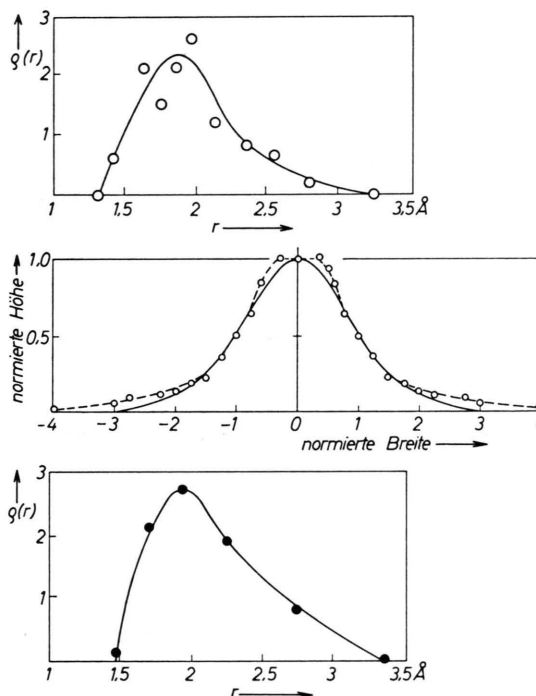


Abb. 6. Aus den Meßkurven ermittelte Na-H-Abstandstatistik für $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Gläser durch maschinelle (oben) und numerische Lösung (unten) von Gl. (8). Zur Kontrolle wurden die ermittelten Punkte von $\varrho(r)$ (oben) benutzt, um rückwärts den Kurvenverlauf zu berechnen (gestrichelte Kurve, Bildmitte) und mit dem gemessenen Verlauf zu vergleichen (Mitte).

ferner zur Kontrolle die Meßkurve $g(H)$ aus den punktwisen Ergebnissen von $\varrho(r)$ rückwärts berechnet (gestrichelte Kurve, Abb. 6 Mitte). Da die Meßgenauigkeit von $g(H)$ an den Enden der Kurven aus Empfindlichkeitsgründen am geringsten ist, wurde weiter geprüft, inwieweit ein verlängerter Abfall das Ergebnis beeinflusst. Außer einer geringfügigen Verschiebung des Maximums von $\varrho(r)$ um etwa 5% nach kleineren Werten hin ergab sich keine Änderung. Auch die im letzten Abschnitt diskutierten lokalen Magnetfelder benachbarter Siliciumkerne haben so gut wie keinen Einfluß, da ihr Anteil zum zweiten Moment so viel kleiner ist.

Die gemessenen Linien können also durch ein Zwei-Spin-Modell mit Abstandsstatistik erklärt werden. Es resultiert eine erstaunlich scharfe Verteilungskurve (Abb. 6) für die Na-H-Abstände mit

³⁰ G. E. PAKE, J. Chem. Phys. 16, 327 [1948].

Lfd. Nr.	Zusammensetzung Mol-Proz.	Besonderheiten	10^{19} Protonen/cm ³	ΔH in Gauß
26	80% SiO ₂ , 20% Na ₂ O	Alkali als Carbonat eingeführt	2,4	
27	80% SiO ₂ , 20% Na ₂ O	Alkali als Carbonat + Sulfat eingeführt	2,3	
28	80% SiO ₂ , 20% Na ₂ O	Alkali als Nitrat eingeführt	2,0	
29	85,7% SiO ₂ , 14,3% Na ₂ O	Alkali als Carbonat eingeführt	2,5	
30	85,7% SiO ₂ , 14,3% Na ₂ O	Alkali als Carbonat + Sulfat eingeführt	3,2	
31	85,7% SiO ₂ , 14,3% Na ₂ O	Alkali als Nitrat eingeführt	1,9	
32	80% SiO ₂ , 20% K ₂ O	Alkali als Carbonat eingeführt	4,0	
33	80% SiO ₂ , 20% K ₂ O	Alkali als Carbonat + Sulfat eingeführt	3,4	
34	85,7% SiO ₂ , 14,3% K ₂ O	Alkali als Carbonat eingeführt	3,2	
35	85,7% SiO ₂ , 14,3% K ₂ O	Alki als Carbonat + Sulfat eingeführt	2,5	
36	85,7% SiO ₂ , 14,3% K ₂ O	Alkali als Nitrat eingeführt	2,0	
37	85,7% SiO ₂ , 14,3% Na ₂ O, H ₂ O-Dampf	Kühltemperatur 600 °C	8,7	0,79 ± 0,05
38	85,7% SiO ₂ , 14,3% Na ₂ O, H ₂ O-Dampf	Kühltemperatur 600 °C	8,2	0,80 ± 0,05
39	85,7% SiO ₂ , 14,3% Na ₂ O, H ₂ O-Dampf	Kühltemperatur 600 °C	7,7	0,76 ± 0,05
40	85,7% SiO ₂ , 14,3% Na ₂ O, H ₂ O-Dampf	Kühltemperatur 400 °C	6,8	0,66 ± 0,05
41	85,7% SiO ₂ , 14,3% Na ₂ O, H ₂ O-Dampf	Kühltemperatur 400 °C	7,1	0,70 ± 0,05
42	85,7% SiO ₂ , 14,3% Na ₂ O, H ₂ O-Dampf	Kühltemperatur 400 °C	7,5	0,66 ± 0,05

Tab. 2. Zusammensetzung und Protonenresonanzdaten einiger binärer Alkalisilikatgläser, die sich in der Herstellung unterscheiden. Bei den Gläsern 37–39 bzw. 40–42 wurde die Schmelze bei 1500 °C verschieden lange (15, 30, 45 Minuten) mit Wasserdampf durchblasen.

einem Maximum nahe 2,0 Å und einem flachen Abfall bis zu etwa 3,5 Å. Etwas überraschend erscheint dieses Ergebnis insofern, als ein großer Teil der in der Glasstruktur enthaltenen Na – H-Pärchen so eng beieinander liegen. An dieser Tatsache ändert auch der Haupteinwand gegen die in diesem Abschnitt angewandte Methode wenig, daß nämlich die entfernteren Natriumkerne (um überhaupt rechnen zu können) unberücksichtigt bleiben mußten. Soweit man deren Einfluß abschätzen kann, dürften sie grundsätzlich wenig am Ergebnis ändern. Hinzu kommt, daß die hier ermittelten Abstandswerte mit dem Ergebnis der Auswertung der Abstandssummen in Abschnitt 3 verträglich sind.

5. Die Veränderungen des OH-Infrarotspektrums mit der Glaszusammensetzung

Während die Kernresonanz-Spektroskopie ein Test der magnetischen Umgebung des Wasserstoffkernes ist, ergibt die Infrarotspektroskopie eine Auskunft über die O – H-Dipolschwingung. Es ist bekannt, wie stark die Schwingungsformen des freien H – O – H-Moleküls (Wasserdampf) eingeschränkt werden, wenn man zu der kondensierteren Form, zur Flüssigkeit und zum festen Zustand übergeht. Die Beweglichkeit des Moleküls wird eingeschränkt, die Hauptschwingungszustände aber bleiben: die

symmetrische Valenzschwingung bei 2,90 μ , die asymmetrische Valenzschwingung bei 2,75 μ und die Knickschwingung (oder Deformationsschwingung) bei 6,10 μ , außerdem tritt eine zusätzliche Bande bei 4,7 μ (und auch kürzerer Wellenlänge) auf, die man einer verhinderten Deformation³¹ zuordnet. Wird Wasser in einen Festkörper eingebaut, so können je nach Gastschubstanz beträchtliche Veränderungen auftreten. Bei Kristallen kann sehr viel Wasser eingebaut werden, bei Glas dagegen in den meisten Fällen nur eine geringe Menge. Der Wassergehalt hat – von den extrem alkalireichen Gläsern abgesehen – die Größenordnung 0,01 bis 0,1 Gew.-Proz. Im allgemeinen wird es „chemisch gelöst“, d. h. nicht als Molekül, sondern dissoziiert eingebaut. Die OH-Schwingungen werden gestört durch die umgebenden Ionen, daher treten Veränderungen des Spektrums auf.

Zu Beginn der Untersuchungen stand noch kein Vakuumschmelzofen zur Verfügung, daher wurden eine Reihe Gläser ausgesucht, die schon bei normaler Produktion starke IR-Banden zeigten und einige weitere Gläser, die schwache IR-Banden hatten (Tab. 3). Bei Silikat-Gläsern beginnt die SiO₂-Absorption nach etwa 3,5 μ merklich zu werden und bei B₂O₃-haltigen Gläsern erscheint bereits bei 3,7 μ eine relativ scharfe Bande, die der BO-Schwingung

³¹ J. LECOMTE, J. Chim. Phys. **50**, C 53 [1953].

zuzuordnen ist. Diese Verhältnisse erschweren die Untersuchung der Wasserabsorption in dem wichtigen Bereich von $2,7\mu$ bis 7μ . In der letzten Zeit konnte ein Teil der Gläser unter Vakuum (10^{-4} Torr) geschmolzen werden, so daß die Isolierung der Wasserbanden möglich war. Man stellt von den wasserhaltigen und den entwässerten je eine gleich dicke Probeplatte her (1 mm und 0,2 mm) und bringt die wasserhaltige Probe in den Meßstrahl, die entwässerte Probe in den Vergleichsstrahl des Spektrometers. So mißt man die Absorption des Wassers allein. Man muß darauf achten, daß die Probe im Vergleichsstrahlengang wenigstens 2 bis 5% durchlässig ist, da sonst der Empfänger des Spektralphotometers unzureichende Energie erhält. Je nach Kieselsäuregehalt des Glases kann man die Messung bei 1 mm dicken Proben bis $4,5\mu$ oder 5μ und bei 0,2 mm Proben bis $5,5\mu$ oder $7,5\mu$ (bei Borsäuregläsern $3,5\mu$ bzw. $5,5\mu$) durchführen.

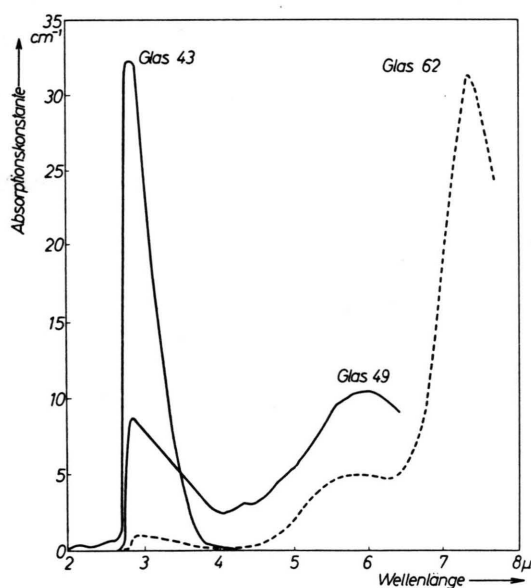


Abb. 7. OH-Absorption in kiesel-säurehaltigen Gläsern (49, 62) und in einem Boratglas (43).

Die Messungen zeigen, daß Absorptionsbanden des Wassers im Glas auch im Spektralbereich größer als $4,5\mu$ auftreten. In Abb. 7 sind Beispiele angegeben, wo Banden bei $5,9\mu$ bzw. $7,5\mu$ erscheinen, nicht dagegen solche zwischen 4μ und 5μ . Bei den Alkalisilikatgläsern (Abb. 8 und 9) treten die Banden bei $3,6\mu$; $4,2\mu$; $4,8\mu$ besonders hervor. Untersuchungen nach längeren Wellen sind bei diesen Gläsern wegen der Kieselsäure-Absorption erschwert.

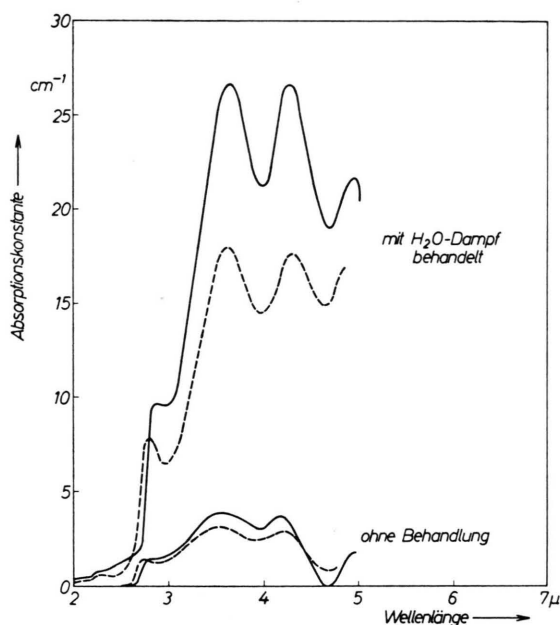


Abb. 8. OH-Absorption in $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Gläsern, 14,3 Mol-Proz. Na_2O (29 und 6), — 20 Mol-Proz. Na_2O (26 und 8).

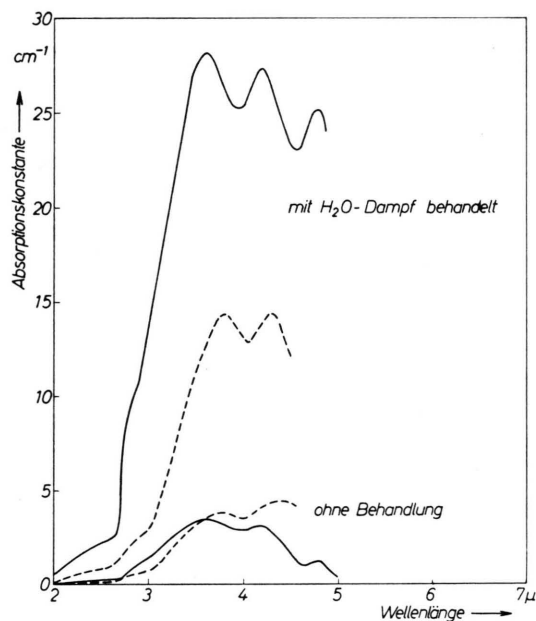
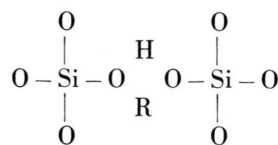


Abb. 9. OH-Absorption in $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Gläsern, 14,3 Mol-Proz. K_2O (34 und 11), — 20 Mol-Proz. K_2O (32 und 13).

Bei den Alkalisilikatgläsern steigt der Wassergehalt, wenn man vom leichteren zum schweren Alkali übergeht, und zwar sowohl bei der Schmelze an norma-

ler Atmosphäre als auch, wenn man die Schmelze mit H_2O -Dampf behandelt. Bei $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ -Glas ist die $2,75 \mu$ -Bande besonders stark, die $3,6 \mu$ -Bande schwach. Bei den Gläsern mit den schwereren Alkalien nimmt die Intensität der $2,8 \mu$ -Bande ab und die der Banden bei $3,6 \mu$, $4,2 \mu$ und $4,8 \mu$ zu. Auch wird die $2,8 \mu$ -Bande bei dem schwereren Alkali nach längeren Wellen verschoben. Es ist also eine systematische Änderung des Wassereinbaues mit der Feldstärke der Alkaliionen zu erkennen. Bei hoher Feldstärke ($\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ -Gläser) läßt sich schwer ein Alkaliion durch ein Proton ersetzen, daher ist die Wasseraufnahme gering, aber das Infrarotspektrum zeigt wenig Störung. Bei niedriger Feldstärke ($\text{Cs}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ -Gläser) läßt sich das Alkaliion leichter verdrängen und mehr Wasser kann eingebaut werden. Dabei wird jedoch die OH-Schwingung stärker gestört. Je schwächer die Feldstärke des Alkaliions ist, um so stärker ist die Störung der OH-Schwingung durch ein benachbartes Sauerstoffatom. Die Kernresonanzuntersuchungen ergeben, daß der Abstand zwischen Alkali und Wasserstoff klein ist. Diese Tatsachen legen nahe, anzunehmen, daß das Proton sich hauptsächlich an die Trennstellen anlagert, die durch die Alkaliatome R hervor-

gerufen sind.



Diese Konfiguration wird durch die infrarotspektroskopischen Untersuchungen insofern gestützt, weil so die stärkere Störung der O-H-Schwingung bei schwacher Feldstärke des Alkaliions erklärbar ist. In diesem Fall sind die Sauerstoffionen weniger abgesättigt und das Proton befindet sich näher an *beiden* Sauerstoffionen.

Bei Änderung des Alkaligehaltes von 14,3 auf 20 Mol-Proz. steigt der Wassergehalt an in Übereinstimmung mit¹⁵. An anderer Stelle³² hat man gefunden, daß die Wasseraufnahme in Abhängigkeit von dem Alkaligehalt ein Minimum bei ca. 20 Mol-Proz. Alkalioxyd hat, was durch unsere Messungen nicht bestätigt wird. Bei Einlage des Alkali als Nitrat ergibt sich allgemein ein etwas kleinerer Wassergehalt als bei Einlage als Carbonat (Tab. 2); vermutlich liegt dies an dem Wassergehalt der Rohstoffe.

Lfd. Nr.	Zusammensetzung (Hauptkomponenten) Gewichts-Proz.	10^{19} Pro- tonen/ cm^3	ΔH in Gauß	Infrarotabsorption			
43	70% B_2O_3 , 21% MgO , 9% Al_2O_3	22,0	$1,39 \pm 0,05$	2,85 st	ab 3,5 st		
44	60% P_2O_5 , 28% BaO , 8% Al_2O_3 , 3% B_2O_3	14,0	$0,95 \pm 0,05$	2,85 st	ab 3,5 st		
45	53% B_2O_3 , 17% ZnO , 10% PbO , 10% Al_2O_3	19,9	$1,5 \pm 0,1$	2,85 st	ab 3,5 st		
46	67% SiO_2 , 24% B_2O_3 , 9% K_2O	12,0	$1,0 \pm 0,1$	2,85 st	3,60 st (B)	4,0 st	ab 4,4 st
47	61% SiO_2 , 21% B_2O_3 , 13% K_2O	5,2	$0,77 \pm 0,08$	2,80 st	3,60 st (B)	4,0 st	ab 4,4 st
48	66% SiO_2 , 23% B_2O_3 , 6% K_2O , 3% Na_2O	6,9	$0,80 \pm 0,05$	2,80 st	3,60 st (B)	4,0 st	ab 4,4 st
49	57% SiO_2 , 20% TiO_2 , 9% Na_2O , 5% B_2O_3	5,0	$0,69 \pm 0,02$	2,85 m (a)	3,70 m (B)		ab 4,8 st
50	55% SiO_2 , 27% Al_2O_3 , 10% CaO , 6% MgO	6,0	$1,0 \pm 0,1$	2,85 m	3,70 s (B)	4,5 st	ab 4,9 st
51	29% SiO_2 , 63% PbO	4,0	$0,45 \pm 0,02$	2,85 m (a)			ab 5,0 st
52	67% SiO_2 , 15% Na_2O , 7% CaO , 7% ZnO	6,6	$0,76 \pm 0,04$	2,85 m	3,50 m		ab 4,8 st
53	25% SiO_2 , 74% PbO	1,8	$0,40 \pm 0,05$	2,85 m	3,30 m		ab 5,0 st
54	30% SiO_2 , 10% B_2O_3 , 47% BaO	< 0,3	—	2,90 m	ab 3,60 st		
55	38% B_2O_3 , 43% La_2O_3 , 11% ZnO	< 0,3	—	2,90 m	ab 3,60 st		
56	31% SiO_2 , 66% PbO , 1% Na_2O , 2% K_2O	1,8	$0,45 \pm 0,05$	2,85 m	3,40 m		ab 5,0 st
57	46% SiO_2 , 45% PbO , 5% K_2O , 4% Na_2O	1,9	$0,48 \pm 0,02$	2,85 m	3,50 m		ab 4,9 st
58	73% SiO_2 , 11% K_2O , 7% Na_2O , 7% BaO	1,4	$0,68 \pm 0,07$	2,85 s	3,75 m		ab 4,7 st
59	58% SiO_2 , 14% BaO , 11% K_2O	1,1	0,56	2,85 s	3,55 m		ab 4,8 st
60	56% SiO_2 , 31% PbO , 5% Na_2O , 8% K_2O	2,5	$0,66 \pm 0,02$	2,80 s	3,70 m		ab 4,9 st
61	56% SiO_2 , 17% PbO , 13% K_2O , 11% BaO	2,0	$0,59 \pm 0,05$	2,90 s	3,75 m		ab 4,8 st
62	35% SiO_2 , 23% TiO_2 , 22% CaO	1,3	$0,71 \pm 0,04$	2,90 s (a)			ab 5,0 st
63	Al-, Ba-, Ca-, Sr-, Mg-, Na-Phosphat-Fluorid	< 0,3	—	3,10 s		4,8 st	ab 5,8 st

Tab. 3. Protonenkonzentration, Linienbreite und qualitative Beschreibung der IR-Spektren von einigen optischen und technischen Gläsern (Infrarotabsorption einer 1 mm dicken Platte). Die Zahlen geben die Wellenlängen in μ an. Die Stärke der Absorption ist qualitativ angegeben: st=stark, m=mittel, s=schwach, (B)=Borsäureabsorption, (a)=asymmetrische Bande.

³² C. R. KURKJIAN u. L. E. RUSSELL, J. Soc. Glass Technol. **42**, 130 [1958].

6. Zur Frage der quantitativen Bestimmung des H₂O-Gehaltes

Die in den Tabellen 1–3 angegebenen Protonenspinkonzentrationen wurden aus der Signalintensität der Kernresonanzmessungen bestimmt. Bei gleicher Temperatur, gleichem Füllfaktor, gleicher Kernspinarte und gleicher Spektrometereinstellung ist die Spinzahl je Volumeneinheit der Fläche unter der registrierten Signalkurve (Beispiel Abb. 1) proportional. Durch Kontrolle der Signalintensitäten bei verschiedenen Hochfrequenzfeldern relativ zu einem elektronisch erzeugten Eichsignal mußte vorher sichergestellt werden, daß keine Sättigungseffekte vorliegen. Eine einfache theoretische Überlegung hatte ferner gezeigt, daß bei einer Auswertung der integrierten Signale Modulationsverbreiterungen keinen Einfluß auf die Flächenausmessung besitzen. Die relative Eichung erfolgte mit Hilfe des elektronischen Eichgerätes, das den hochfrequenten Schwingkreis periodisch und meßbar bedämpft. Zur Absolut-eichung diente der Vergleich mit den Protonenresonanzen verschiedener feinpulverisierter polykristalliner Proben. Dabei wurde einmal die niederfrequente Spektrometervverstärkung meßbar umgeschaltet, zum anderen wurden die ausgewogenen Substanzen in einem definierten Verhältnis mit getrocknetem Quarzpulver verdünnt. Wiederholte Messungen von NH₄Cl, (NH₄)₂HPO₄, MgSO₄·7 H₂O und Na₂SO₃·7 H₂O ergaben gute Reproduzierbarkeit und eine Übereinstimmung der Flächenverhältnisse mit den berechneten H-Konzentrationen bis auf 1,5% im Mittel. Berücksichtigt man die durch Änderung der Apparateparameter entstehenden systematischen Fehler, so darf man für die Genauigkeit der Messung etwa $\pm 10\%$ erwarten. Dazu kommt bei schwachen Protonenresonanzen in manchen Gläsern der durch das Rauschen bedingte Fehler in der Flächenmessung.

Aus der optischen Messung der wasserhaltigen Probe, im Vergleich mit einer entwässerten Probe (beide mit der Schichtdicke d cm), erhält man den Reintransmissionsgrad D des Wassers im Glas für die jeweilige Wellenlänge (Reflexionsverluste sind eliminiert). Daraus errechnet man die Absorptions-

konstante

$$k = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{D} \text{ bzw. } = \frac{2,30}{d} \lg \frac{1}{D},$$

deren Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen wird (Abb. 7, 8, 9). Oft berechnet man auch den Wert

$$E = (1/d) \lg(1/D) \quad (\text{Extinktion}),$$

der sich von k um 2,3 unterscheidet. Für die spektroskopische Bestimmung der Konzentration geht man von der Annahme aus, daß die Absorptionskonstante der Konzentration c (mol dm⁻³) des gelösten Stoffes proportional ist,

$$k(\text{cm}^{-1}) = 2,3 \cdot \varepsilon c \text{ bzw. } E(\text{cm}^{-1}) = \varepsilon c.$$

Zur Bestimmung von ε muß c aus einer anderen Messung (Kernresonanz, Extraktionsversuch) ermittelt werden. Man wählt entweder die Absorptionskonstante im Maximum der Bande oder bildet das Integral $\int k d\nu$ über die gesamte Absorptionsbande (ν = Wellenzahl). Das Verfahren ist aber nur bei demselben Lösungsmittel und meist nur über einen begrenzten Konzentrationsbereich anwendbar. Bei einem anderen Lösungsmittel ergeben sich im allgemeinen verschiedene Werte für ε . Prinzipiell ist diese Methode auch bei Festkörper-Lösungen anzuwenden, jedoch auch nur unter der Bedingung, daß der Eichfaktor ε für jede Gastsubstanz neu bestimmt werden muß. Es ist nicht zu erwarten, daß es eine universelle Eichkonstante für alle Glasarten gibt. Schon die ε -Werte für die Valenzschwingung des Wassers bei 2,7 μ bis 2,9 μ , die man in der Literatur für verschiedene Gläser findet^{1, 15, 33, 34}, schwanken um mehr als den Faktor 2.

Man kann eine Grundschiwingung oder auch eine ihrer Oberschwingungen des gelösten Stoffes zur Konzentrationsbestimmung auswählen. Wichtig ist, zu beobachten, wann die betreffende Schwingung gestört wird, d. h. eine asymmetrische Verbreiterung der Absorptionsbande bzw. Nebenbanden auftreten. Es kann schwierig sein, neu auftretende Banden in der Nachbarschaft zu interpretieren. Bei der OH-Schwingung im Glas gibt es offenbar besonders viele Arten der Störung, die man noch studieren muß³⁵. Es erscheint berechtigt, die 3,6 μ -Bande als

³³ H. HETHERINGTON u. K. H. JACK, Phys. Chem. Glasses **3**, 129 [1962].

³⁴ W. POCH, Glastechn. Ber. **37**, 533 [1964].

³⁵ Man kann gewisse Parallelen bei den flüssigen Lösungen beobachten, z. B. treten bei der wäßrigen Lösung von NaOH und KOH zu den Banden des neutralen Wassers ausgeprägte Banden bei 3,6 μ und ca. 4,9 μ auf³⁶, die mit

großer Wahrscheinlichkeit den OH-Ionen zuzuschreiben sind. Siehe auch die Veränderung der Valenzschwingung (2,7 μ) von festen Alkalihydroxyden^{37, 38}.

³⁶ E. K. PLYLER u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **2**, 470 [1934].

³⁷ R. A. BUCHANAN, J. Chem. Phys. **31**, 870 [1959].

³⁸ K. A. WICKERSHEIM, J. Chem. Phys. **31**, 863 [1959].

gestörte OH-Valenzschwingung ($2,8 \mu$) zu betrachten, jedoch die $4,2 \mu$ -Bande und die weiteren, nach langen Wellen folgenden, könnten auch Störungen der sogenannten Knickschwingung bei $4,7 \mu$ bzw. $6,1 \mu$ zuzuordnen sein. Die momentan vorliegenden Meßergebnisse reichen zur Aufklärung noch nicht aus (die Bezeichnungen Valenz- und Knickschwingung sind bei der OH-Schwingung im Festkörper in einem erweiterten Sinne zu benutzen).

Bemerkenswert ist aber, daß trotz der komplizierten Verhältnisse eine spektroskopische Bestimmung des H-Gehaltes im Glas mit den Banden $2,8 \mu$ und $3,6 \mu$ allein die richtige Größenordnung ergibt. Es ist wichtig, daß man die Banden bei Überlagerung voneinander isoliert. Es besteht keine allgemeine Regel, wie man dabei vorgeht. Wir schlagen vor, die Absorptionskonstante k als Funktion der Wellenzahl ν aufzutragen. Die stärkste Bande der zu analysierenden Gruppe wird mindestens nach einer Seite hin zu erkennen sein. Man nimmt an, daß sie für sich allein symmetrisch verläuft und zeichnet entsprechend die verdeckte Seite dieser Bande. Nun subtrahiert man sie von der Originalkurve und analysiert die restlichen Gruppen in derselben Weise (Abb. 10). Der Maximalwert der isolierten Bande bei $2,8 \mu$ und $3,6 \mu$ wird für die Berechnung der Konzentration verwendet. Die Werte von ε für die Banden der verschiedenen Wellenlängen gelten wie

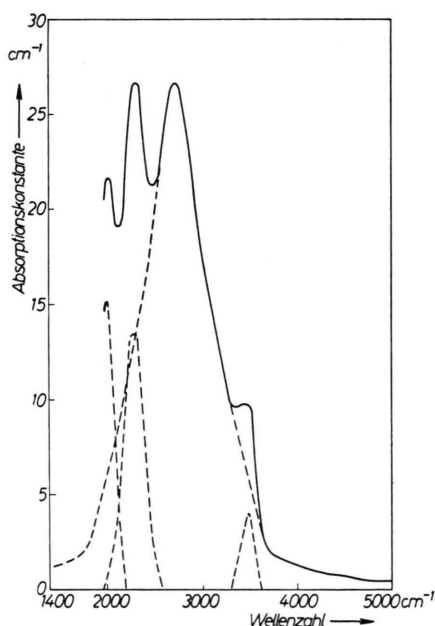


Abb. 10. Beispiel einer Aufteilung in Einzelbanden (Glas 8).

erwähnt nicht universell. Für $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ -Gläser ergeben die aus ¹ entnommenen Werte

$$\varepsilon_{2,8 \mu} = 50 \text{ und } \varepsilon_{3,6 \mu} = 160 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

zur Berechnung der Protonenzahl Übereinstimmung mit der, die durch die Messung der Kernresonanzmessung ermittelt ist (Tab. 4). Bei den $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ -Gläsern, wo die Intensität der $3,6 \mu$ -Bande die der $2,8 \mu$ -Bande stark überwiegt, führen diese ε -Werte nicht zur Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kernresonanz. Geht man von der Konzentration aus, die durch Protonenresonanzmessung gemessen wurde, so erhält man $\varepsilon_{3,6 \mu} = 55 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, also einen wesentlich anderen Wert als vorher. Bei den Gläsern 43 und 62 tritt hauptsächlich die $2,8 \mu$ -Bande auf. Wenn man ihren Maximalwert zur Berechnung der H_2O -Konzentration benutzt, erhält man im ersten (Boratglas) Fall 78, im zweiten (Silikatglas) $45 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dieses Beispiel zeigt, wie stark der Eichfaktor von der Glassorte abhängig ist. Um genaue Angaben zu erhalten, muß man ε für jede Glassorte individuell bestimmen.

Glas-probe	$k_{2,8}$ (cm^{-1})	$k_{3,6}$ (cm^{-1})	Protonen/ cm^3		Abweichung IR/ Kernres. %
			IR-Spekt.	Kernres.	
26	1,4	3,9	$2,8 \cdot 10^{19}$	$2,4 \cdot 10^{19}$	+ 14%
8	4,0	26,5	12,9	12,1	+ 7%
29	1,5	3,2	2,6	2,5	+ 4%
37	5,2	18,0	11,4	8,7	+ 24%

Tab. 4. Bestimmung des Protonengehaltes mit Infrarotspektroskopie: Man errechnet die H_2O -Konzentration

$$c_{\text{ges}} = c_{2,8} + c_{3,6} = \frac{k_{2,8}}{2,3 \cdot \varepsilon_{2,8}} + \frac{k_{3,6}}{2,3 \cdot \varepsilon_{3,6}} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{l}} \right]$$

und daraus die Protonenzahl pro $\text{cm}^{-3} = (2 \cdot c_{\text{ges}} \cdot N) / 10^3$, dabei ist N die Zahl der Moleküle pro Mol.

7. Schlußfolgerungen

Die magnetischen Kernresonanzuntersuchungen in Alkalisilikatgläsern weisen auf die Existenz von Wasserstoff-Alkali und Alkali-Alkali-Nahstrukturen hin. Sie geben Auskünfte über die mittleren Abstände, über den Einbau der Alkaliionen und die Konzentration der Wasserstoffionen. Bei sehr niedrigen Protonengehalten (kleiner als $2 \cdot 10^{18}$ pro cm^3) reicht die Meßempfindlichkeit nicht mehr aus. Das Infrarotspektrum des Wassers im Glas zeigt sehr verschiedenartige Störungen der OH-Schwingung an, deren Deutung noch unvollständig ist, die aber eben-

falls in einer engen Wechselbeziehung zu den Alkalitionen stehen. Andererseits ist die Infrarotspektroskopie empfindlicher; man kann noch Konzentrationen von $0,1 \cdot 10^{18}$ Protonen pro cm^3 erkennen.

Die vorliegende Arbeit ist als ein erster Versuch zu werten, magnetische Kernresonanzmethoden in dieser Form zur Glasstrukturaufklärung einzusetzen. Die Ergebnisse, die hier nur zum Teil diskutiert werden konnten, ermutigen dazu, das Verfahren auszubauen, um weitere Klarheit über die Nahstrukturen zu erzielen. Zu diesem Zweck sind kombi-

nierte Messungen der ^1H und ^{23}Na -Resonanz mit Hilfe der in dieser Arbeit beschriebenen halbstationären Nachweismethode sowie Doppelresonanzuntersuchungen in Vorbereitung. Auch die Benutzung der ^{27}Al -, ^{19}F - und ^{207}Pb -Resonanzen verspricht weitere Informationen über Gläser. Dabei sollten gleichzeitig alle verfügbaren physikalischen Untersuchungsmethoden eingesetzt werden, wie z. B. im vorliegenden Fall die Infrarotspektroskopie. Aber auch die Interpretation der Störungen der OH-Schwingungsspektren muß noch weiter vertieft werden.

Über die Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz von Fluorescein in Polymethylmethakrylat

A. KAWSKI und M. KROSNIKA

Physikalisches Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen *

(Z. Naturforsch. **20 a**, 917—920 [1965]; eingegangen am 24. April 1965)

Es werden für Fluorescein in Polymethylmethacrylat (0,001-n. HCl-Lösung mit 10% Äthanol) die Messungen des Polarisationsgrades in Abhängigkeit von der Konzentration des Farbstoffes durchgeführt. Die depolarisierende Wirkung der Sekundärfluoreszenz wurde mittels eines von GÁTI und SZALAY vereinfachten Korrektionsverfahrens berücksichtigt. In dem untersuchten Konzentrationsbereich (10^{-5} — 10^{-3} g/cm 3) wurde eine geringe Depolarisation des Fluoreszenzlichtes beobachtet. Die Meßergebnisse wurden mit den Theorien von JABLOŃSKI und WAWILOV verglichen und die Radien der Wirkungssphären zu $R_J = 39 \text{ \AA}$ und $R_W = 27,0 \text{ \AA}$ bestimmt. Das experimentell bestimmte Verhältnis $R_J/R_W = 1,445$ ist in guter Übereinstimmung mit der Relation $R_J = 3^{1/2} R_W$ bei Anwendung des vereinfachten JABLOŃSKISCHEN Modells mit Wirkungssphäre. Der aus der Überlappung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren experimentell bestimmte FÖRSTERSCHE kritische Abstand R_0 ist in guter Übereinstimmung mit dem aus der Konzentrationsdepolarisation gefundenen WAWILOV'SCHEN Radius R_W .

In unseren früheren Arbeiten^{1,2} haben wir bei Fluorescein in Polymethylmethacrylat mit 10% Äthanol (PMAM) über einen großen Konzentrationsbereich keine Konzentrationsdepolarisation beobachtet. Auch die Messungen von BACZYŃSKI, CZAJKOWSKI und TRAWIŃSKI³ haben das Fehlen der Konzentrationsdepolarisation von Fluorescein in PMAM bestätigt. Unsere weiteren Untersuchungen haben ergeben⁴, daß die gegenseitige Überlappung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Fluorescein in PMAM sehr gering ist, und daher eine Resonanzübertragung der Anregungsenergie nach der FÖRSTERSCHEN Theorie⁵ nicht möglich ist.

In der unlängst von uns⁶ veröffentlichten Arbeit haben wir die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie das Fluoreszenz-Polarisationsspektrum in sauren PMAM-Lösungsmitteln⁷ gemessen und für zwei verschiedene Konzentrationen eine kleine Depolarisation gefunden.

In dieser Arbeit soll über die Messungen der Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenzen von Fluorescein in festen PMAM(HCl)-Lösungen berichtet werden.

Die Zubereitung der PMAM(HCl)-Lösungen von Fluorescein wurde schon früher von uns⁶ beschrieben. Der Polarisationsgrad des Lumineszenzlichtes wurde

* Katedra Fizyki, Wyzsza Szkola Pedagogiczna, Gdańsk, ul. Sobieskiego 18.

¹ A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **6**, 533 [1958].

² J. GRZYWACZ, A. KAWSKI u. Z. POLACKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **8**, 187 [1960].

³ A. BACZYŃSKI, A. CZAJKOWSKI u. M. TRAWIŃSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **9**, 47 [1961].

⁴ A. KAWSKI u. B. POLACKA, Acta Phys. Polon. **21**, 193 [1962].

⁵ Th. FÖRSTER, Ann. Phys., Lpz. **2**, 55 [1948].

⁶ A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **12**, 173 [1964].

⁷ Der Abkürzung wegen wurde 0,001-n. HCl-Lösung des Polymethylmethacrylates mit 10% Äthanol als PMAM(HCl) bezeichnet.