

35a

ml

Physikalische Untersuchungen an FeO- und Fe₂O₃-haltigen Natronsilikatgläsern.

Von der Technischen Hochschule Hannover zur Erlangung
der Würde eines Doktor-Ingenieurs genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Christel Andresen

geboren zu Reinfeld/Holstein.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1931.

Tag der Promotion: 15. Oktober 1931.

Referent: Professor Dr. G. Keppeler.

Korreferenten: Professor Dr. Dr.-Ing. E. h. W. Biltz.

Professor Dr. J. Precht.

Die Dissertation ist zum Verbleiben in den „Glas-technischen Beständen“
v. J. 1931, II. 11. 2. 37-38. 1931.

B-ka CPC
D-ka CPC

III 38250



Die Dissertation ist auch veröffentlicht in den „Glastechnischen Berichten“,
9. Jg. 1931, H. 11, S. 577—597.

B-ka GPG
DG-1180/57

Einleitung.

Obwohl Eisengläser von großer Bedeutung für die Industrie sind, wie die umfangreiche Literatur über diese beweist, so fehlt es doch noch an systematischen Arbeiten über die Abhängigkeit ihrer optischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung. Es herrschen selbst über die Farbe und Farbtiefe, die von 2- bzw. 3-wertigem Eisen in Gläsern erzeugt wird, ganz widersprechende Meinungen. Jaeckel⁵⁾ führt aus: „Zweiwertiges Eisen färbt das Glas weit stärker als dreiwertiges Eisen“ und erläutert dies näher an Hand farbiger Wiedergaben analysierter Gläser. Im Gegensatz dazu fassen Fritz-Schmidt, Gehlhoff und Thomas⁶⁾ die Ergebnisse ihrer Absorptionsmessungen an Eisengläsern wie folgt zusammen: „FeO und Fe₂O₃ verursachen eine intensive Färbung des Glases und beeinflussen daher die Lichtdurchlässigkeit sehr stark und zwar das gelbgrün färbende Eisenoxyd stärker als das blaugrün färbende Oxydul“. Die in der genannten Arbeit mitgeteilten Durchlässigkeitskurven zeigen teilweise eine erheblich größere Durchlässigkeit der FeO-Gläser gegenüber den Fe₂O₃-Gläsern.

Ferner findet man oft die Angabe, FeO erteile den Gläsern eine blaue Farbe, andererseits wird angegeben, es färbe sie grün oder blaugrün. Ein Grund für diese Widersprüche scheint vor allem darin zu liegen, daß bei den sich in der Literatur findenden Absorptionsmessungen die tatsächliche chemische Zusammensetzung nicht ausreichend berücksichtigt worden ist. Ferner

⁵⁾ G. Jaeckel: Das Entfärben des Glases. Glas-techn. Ber., Bd. 8, Jg. 1930, S. 257.

⁶⁾ M. Fritz-Schmidt, G. Gehlhoff und M. Thomas: Die Durchlässigkeit der Gläser im ultravioletten, sichtbaren und ultraroten Gebiet. Zeitschrift f. techn. Physik, Bd. 11, Jg. 1930, Nr. 8, S. 289 bis 326. (Ref. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 7, S. 429).

treten gerade bei Eisengläsern häufig Sulfidüberfärbungen auf, die nicht leicht als solche erkannt werden und zu falschen Schlüssen auf die von Eisen erzeugten Farben führen können.

Von Hostetter und Roberts⁷⁾ ist der Versuch gemacht worden, die Abhängigkeit des Verhältnisses Fe₂O₃ zu FeO in Eisengläsern von der Schmelztemperatur der Gläser durch das einfache Dissoziationsverhalten von Fe₂O₃ in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Sauerstoffdruck zu erklären. Die Versuche zeigten, daß dasselbe Glas nach aufeinanderfolgenden Erhitzungen auf immer höhere Temperaturen einen wachsenden Teil des Gesamteisens als FeO enthält. Es tritt selbst in oxydierender Atmosphäre eine Reduktion des Fe₂O₃ zu FeO ein; umgekehrt aber auch eine teilweise Oxydation von FeO, falls nur solches eingeschmolzen wird.

Hostetter und Roberts legten ihrer Arbeit die Anschauung zu Grunde, die Sosman und Hostetter⁸⁾ über die isothermen bzw. isobaren Gleichgewichte im System FeO—Fe₂O₃ entwickelt hatten. Der Annahme, daß die kontinuierliche Isothermenkurve auf Mischkristallbildung zwischen Fe₂O₃ und Fe₃O₄ zurückzuführen sei, ist später lebhaft von anderen Forschern¹⁰⁾¹¹⁾ widersprochen worden. Bei den Zustandsbedin-

⁷⁾ J. C. Hostetter und H. S. Roberts: Note on the dissociation of Fe₂O₃ dissolved in glass and its relation to the color of iron-bearing glasses. J. Amer. ceram. Soc., Bd. 4, Jg. 1921, S. 927.

⁸⁾ R. B. Sosman und J. C. Hostetter: The oxides of iron. I. Solid solution in the system Fe₂O₃-Fe₃O₄. J. Amer. chem. Soc., Bd. 38, Jg. 1916, S. 807.

⁹⁾ J. C. Hostetter und R. B. Sosman: The dissociation of Fe₂O₃ in air. J. Amer. chem. Soc., Bd. 38, Jg. 1916, S. 1188.

¹⁰⁾ R. Ruer und M. Nakamoto: Rec. Trav. chim., Bd. 42, Jg. 1923, S. 673.

¹¹⁾ A. Smits und J. M. Bijvoet: Akad. Amsterdam, Versl., Bd. 27, Jg. 1919, S. 168.

gungen der im Glase gelösten Eisensilikate spielen diese Erwägungen nur eine untergeordnete Rolle. Es verbleibt aber die qualitativ durch die Erfahrung bestätigte Tatsache, daß das in Gläsern gelöste Fe_2O_3 mit steigender Temperatur zunehmende Dissoziationstendenz zeigt.

Bei den Versuchsreihen von Hostetter und Roberts stellte sich ferner heraus, daß das Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ nicht allein eine Funktion der Temperatur ist, sondern daß es — abgesehen von dem Einfluß der Gasatmosphäre — vor allem stark von der Zusammensetzung des Grundglases abhängt.

Die Schwierigkeit, diesen Gesetzmäßigkeiten auch im quantitativen Sinne näher zu kommen, veranlaßte mich, in vorliegender Arbeit zunächst einmal die Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung einfacher Eisengläser und ihren physikalischen Eigenschaften näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden systematisch möglichst reine Alkali-Eisensilikatgläser, unter Vermeidung von Ueberfärbungen, geschmolzen. In diesen Gläsern wurden FeO und Fe_2O_3 analytisch bestimmt und mit ihnen sodann Absorptionsmessungen im sichtbaren, ultraroten und ultravioletten Teil des Spektrums ausgeführt.

I. Herstellung der Eisengläser.

Aus den Betrachtungen von Sosman und Hostetter ergaben sich folgende allgemeine Richtlinien für das Schmelzen von Eisengläsern: Fe_2O_3 -Gläser sind unterhalb 1300° oxydierend zu schmelzen, während FeO -Gläser bei Temperaturen um 1500° reduzierend geschmolzen werden müssen.

Um diesen Bedingungen möglichst entsprechen zu können, wurde ein Glas der einfachen Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ als Grundglas gewählt. Es läßt sich schon unterhalb von 1300° blank schmelzen. Einige Vorversuche zeigten, daß beim Schmelzen im Gasgebläseofen selbst unter Salpeterzusatz und oxydierend eingestellter Flamme auch bei 1300° schon etwa 15–20% des eingeführten Fe_2O_3 im Glase reduziert wurden. Es waren daher im elektrischen Ofen günstigere Ergebnisse zu erwarten.

1. Bau des elektrischen Ofens.

Nach den im hiesigen Institut üblichen Richtlinien, die zum Teil auf Anweisungen von F. M. Jaeger¹²⁾ zurückgehen, wurde ein Platindrahtofen mit Innenwicklung gebaut, dessen Abmessungen, des Heizraumes, 6 cm lichte Weite und 10 cm Innenhöhe, so gewählt wurden, daß in ihm Schmelzen von je 100 g Glas ausgeführt werden konnten.

Bei einem Stromverbrauch von 8 Amp. bei 220 Volt wurden in der Mitte des Ofens ohne Schwierigkeit 1400° als Dauerbelastungs-Temperatur erreicht.

¹²⁾ F. M. Jaeger: Eine Anleitung zur Ausführung exakter physikalischer Messungen bei höheren Temperaturen. S. 40. (J. B. Wolters, Groningen 1913).

2. Fe_2O_3 -Gläser mit dem Grundglas $\text{Na}_2\text{O} - 3 \text{SiO}_2$.

Die in dem oben beschriebenen Ofen geschmolzenen Probegläser zeigten eine wesentlich geringere Reduktion des Eisenoxydes gegenüber den im Gasofen geschmolzenen Gläsern. Deshalb wurden alle weiteren Fe_2O_3 -Gläser im elektrischen Ofen hergestellt. Das Gemenge, bestehend aus gereinigtem Dörentrupe Sand, Soda, Salpeter und Fe_2O_3 wurde zu Pastillen gepreßt. Diese wurden in einem Innenwicklungsofen aus Cekas-Draht, der ähnlich wie der Platindrahtofen gebaut war, bei etwa 900° vorgesintert. Dann erfolgte die Schmelze (im Platinofen) in einem Platintiegel von 50 cm³ Inhalt, bei etwa 1280 – 1300° . Von der ersten Einlage bis zum Ausgießen des Glases dauerte die Schmelze etwa 6–7 Stunden. Zur Homogenisierung des recht leicht beweglichen Glases wurde mit einem Platinstab in Abständen von $\frac{1}{2}$ Stunde 2 bis 3 mal gründlich gerührt. Das fertige Glas wurde in eine angewärmte Eisenform ausgegossen und nach dem Erstarren in heiße Kieselgurmasse gesteckt; hierin erkaltete das Glasstück langsam über Nacht.

Mit steigendem Oxydgehalt schmolzen die Gläser leichter, waren dünnflüssiger und läuterten schneller. Während Gläser mit 0,5–1% Fe_2O_3 bei etwa 1300° nach 7 Stunden noch nicht ganz blasenrein waren, ließen sich Gläser mit 6–7% Fe_2O_3 bei 1280° in höchstens 6 Stunden vollständig blank schmelzen. Diese Beobachtung deckt sich mit einer Diskussionsbemerkung von G. Gehlhoff¹³⁾, wonach die Viskosität in Gläsern mit steigendem Eisengehalt abnimmt. (Vgl. die älteren Erfahrungen von C. Doelter¹⁴⁾ bei seinen Untersuchungen über die Viskosität von Mineralschmelzen).

Der Eisenoxydgehalt wurde bei 7 Gläsern von 0,5 bis 7% gesteigert; hierbei änderte sich die Farbe der Gläser von hellem Grün über Dunkelgrün bis zum grünlichen Braun. Die Gläser enthielten stets noch Mengen von 5–13% des Gesamteisens als FeO .

Es wurde versucht, durch Anwendung von Arsenik und Salpeter sowie durch Ueberleiten von O_2 über die Schmelze den Fe_2O_3 -Gehalt zu steigern. Dies gelang jedoch nicht. Auch Einblasen von O_2 mit Hilfe eines dünnen Porzellanrohres in die Schmelze gegen Ende der Läuterungsperiode hatte keinen nennenswerten Erfolg. Dies mag vor allem daran gelegen haben, daß beim Öffnen des kleinen Ofens eine sehr schnelle Abkühlung eintrat, sodaß infolge der rasch steigenden Viskosität immer nur sehr kurze Zeit lang O_2 in die Schmelze geblasen werden konnte.

Die Möglichkeit, unter erhöhtem Sauerstoffdruck reinere Natronferri-Silikatgläser zu erschmelzen ist durchaus gegeben. Wir haben nach

¹³⁾ G. Gehlhoff: J. Soc. Glass Techn., Bd. 12, Jg. 1928, Nr. 45, S. 31–51 (45!). (Ref. Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, H. 5, S. 245–247).

¹⁴⁾ C. Doelter: Zentralbl. f. Mineralogie, Bd. 193, Jg. 1906.

Zahrentafel 1.

Zusammensetzung der Fe_2O_3 -Gläser mit dem Grundglas $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$.

Bezeichnung der Gläser	Mol Fe_2O_3 auf 1 Na_2O + 3 SiO_2	% Na_2O	% SiO_2	% Fe_2O_3	% FeO	% des Ge- samt-Fe als Fe_2O_3	Farbe der Gläser
Fe_2O_3 -Glas Nr. 1	0,01	25,4	73,9	0,50	0,07	87	hellgrün
Fe_2O_3 -Glas Nr. 2	0,02	25,3	73,4	1,25	0,10	92	hellgrün
Fe_2O_3 -Glas Nr. 3	0,04	25,0	72,5	2,37	0,24	90	hellgrün
Fe_2O_3 -Glas Nr. 4	0,06	24,6	71,6	3,43	0,26	92	gelbl.-grün
Fe_2O_3 -Glas Nr. 5	0,08	24,3	70,7	4,66	0,32	93	dunkelgrün
Fe_2O_3 -Glas Nr. 6	0,10	24,0	69,8	5,71	0,34	94	braungrün
Fe_2O_3 -Glas Nr. 7	0,12	23,7	68,9	6,85	0,35	95	grünbraun

Abschluß der in vorliegender Arbeit geschilderten Messungsreihen in der Tat ein Glas der molekularen Zusammensetzung $1,05 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0,05 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,00 \text{SiO}_2$ praktisch ohne FeO -Bildung darzustellen vermocht, indem wir zu einem Glase $1,0 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3,0 \text{SiO}_2$ 0,05 Mol. Eisenoxyd als Natriumferrit setzten, welches wir nach dem Verfahren von d'Ans und Loeffler*) dargestellt hatten. Die Mischung wurde im Platintiegel in der Druckbombe nach H. E. Boeke vorsichtig unter einem Druck von 15 at in reinem Sauerstoff eingeschmolzen und erwies sich als frei von FeO , mit allen Kennzeichen der in vorliegender Arbeit geschilderten „Ferritgläser“, daher auch von gelbbrauner Färbung. Die Versuche dieser Art sollen fortgesetzt werden, da die Untersuchung wirklich einwandfreier Natriumferrisilikate hier zum ersten Male gelungen erscheint.

Tafel 1 enthält die Zusammensetzung der erschmolzenen Gläser. Spalte 3 und 4 geben die aus dem Gemenge berechneten Zusammensetzungen der Gläser an, Spalte 5 und 6 enthalten die durch die Analyse gefundenen Werte für Fe_2O_3 und FeO .

Es zeigt sich, daß mit steigendem Eisengehalt der Gläser der Prozentgehalt des Gesamteisens an Fe_2O_3 steigt.

*) J. d'Ans und J. Loeffler, Z. anorg. Chem., Bd. 191, Jg. 1930, S. 1—35; Ber. d. D. Chem.-Ges., Bd. 63, Jg. 1930, S. 1446—1455. (Ref. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 4, S. 232—234).

3. Fe_2O_3 -Gläser mit steigenden Mengen Alkali.

In gleicher Weise wie die Fe_2O_3 -Gläser mit dem Grundglas $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3$ wurden eine Reihe von Fe_2O_3 -Gläsern geschmolzen, bei denen $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ im Verhältnis 2 : 5, 2 : 4 und 2 : 3 standen. Mit steigendem Alkaligehalt wurden die Gläser in auffallender Weise tiefer und braunstichiger gefärbt; ein Eisengehalt von 4%, der bei den $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ -Gläsern noch eine kräftige grüne Farbe erzeugt hatte, färbte das 2 : 3-Glas tief dunkelbraun. Diese Erscheinung wird bei den Absorptionsmessungen im sichtbaren Gebiet noch ausführlich besprochen werden. Die Zusammensetzungen dieser Gläser finden sich in Tafel 2. Es ist auffallend, wie mit steigendem Alkaligehalt der Prozentsatz an 3-wertigem Eisen zunimmt. In dem Glase d_2 ist es gelungen, ein Glas zu schmelzen, in welchem praktisch das gesamte Eisen als Fe_2O_3 vorliegt. Die größere Konzentration des Alkalis scheint die Erhaltung des stärker sauren Oxydes Fe_2O_3 zu begünstigen.

4. Vorwiegend FeO -haltige Gläser.

Das Gemenge wurde entsprechend den oben beschriebenen Fe_2O_3 -Gläsern hergestellt mit gereinigtem Dörentruper Sand, Soda, NaCl als Läuermittel und einem FeO -Präparat von Kahlbaum. Beim Schmelzen im Pt-Tiegel im elektrischen Ofen trat fast vollständige Oxydation ein. Auch im Porzellantiegel war die Oxydation noch sehr stark. Die besten Gläser wurden erhalten beim Schmelzen im Gasgebläseofen (von Dujardin) bei

Zahrentafel 2.

Zusammensetzung der Fe_2O_3 -Gläser mit steigenden Mengen Na_2O im Grundglas.

Bezeichnung der Gläser	Mol Na_2O auf 1 SiO_2	Mol Fe_2O_3 auf 2 Na_2O	% Na_2O	% SiO_2	% Fe_2O_3	% FeO	% des Ge- samt-Fe als Fe_2O_3	Farbe der Gläser
Fe_2O_3 -Glas b_1	2 : 5	0,08	28,4	68,7	3,20	0,14	93	gelbgrün
Fe_2O_3 -Glas b_2	2 : 5	0,14	27,7	67,0	4,45	0,24	95	gelbgrün
Fe_2O_3 -Glas c_1	2 : 4	0,08	32,9	63,7	3,29	0,17	95	grüngelb
Fe_2O_3 -Glas c_2	2 : 4	0,14	32,0	61,9	5,61	0,24	96	grünbraun
Fe_2O_3 -Glas d_1	2 : 3	0,08	39,1	56,9	3,79	0,10	97	gelbbraun
Fe_2O_3 -Glas d_2	2 : 3	0,14	37,8	55,0	6,09	0,07	99	braun

Zahlentafel 3.
Zusammensetzung der FeO-Gläser mit dem Grundglas $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$.

Bezeichnung der Gläser	Mol FeO auf 1 Na_2O + 3 SiO_2	% Na_2O	% SiO_2	% FeO	% Fe_2O_3	% des Ge- samt-Fe als FeO	Farbe der Gläser
FeO-Glas Nr. 1	0,02	25,5	73,9	0,42	0,26	64	hellblau
FeO-Glas Nr. 2	0,04	25,3	73,5	0,87	0,29	77	blau
FeO-Glas Nr. 3	0,08	25,0	72,7	1,24	1,03	57	blau
FeO-Glas Nr. 4	0,12	24,7	71,9	1,93	1,42	60	dunkelblau

etwa 1500° in ungebrannten Schamothäfen (von den Sendlinger Opt. Glaswerken). Die Flamme wurde schwach reduzierend eingestellt. Die Schmelzdauer, von der ersten Einlage an gerechnet, betrug 6 Stunden; es wurde zweimal gerührt. Nach Beendigung der Schmelze wurde das Gas abgestellt, und, wenn die Temperatur der Glasoberfläche auf rd. 1000° gesunken war, wurde der Hafen im Ofen mit heißer Kieselgurmasse bedeckt und so der langsamen Abkühlung überlassen. Das auf diese Weise „gekühlte“ Glas war soweit spannungsfrei, daß es ohne zu springen geschnitten und geschliffen werden konnte. Die Gläser sehen leuchtend blau aus, sie zeigen keinerlei Stich ins Grüne und enthalten 60–80% des Eisens in der 2-wertigen Form.

Tafel 3 enthält die Zusammensetzung der erschmolzenen Gläser. Um den Anteil des FeO am Gesamteisengehalt der Gläser zu steigern, wurden folgende Versuche unternommen:

Es wurde das FeO-haltige Gemenge mit einem Zusatz von 0,5% Al geschmolzen. Dabei entstand ein olivgrünes Glas, welches der Analyse nach 95% des Eisens als FeO enthielt. Diese Farbe kann nun aber nicht als charakteristisch für den Eisengehalt angesehen werden, sondern ist als Mischfarbe von FeO-Blau und Sulfidgelb zu betrachten. Die Gründe hierfür werden später noch eingehend besprochen werden.

Bei Einwirkung einer reduzierenden Gasatmosphäre auf die Schmelze entstand ein ebenfalls grünes, meist mit blaugrünen Schlieren durchsetztes Glas. Wenn zunächst schwach reduzierend eingeschmolzen wurde, so daß nach dem ersten Rühren ein blaues Glas vorlag, und wenn dann stark reduzierend weiter geschmolzen wurde, konnte in der erkalteten Glasschmelze später deutlich festgestellt werden, wie von der Oberfläche des Glases her gelbbraune Schlieren in das Glas eingedrungen waren.

Aehnliche gelbe und braune Verfärbungen wurden in unserem Laboratorium öfter beobachtet, und zwar auch bei Verwendung reiner Rohmaterialien beim Schmelzen in Porzellan- oder Pt-Tiegeln im Gasgebläse-Ofen. Das verfärbte Glas konnte durch Zerkleinern und nochmaliges Niederschmelzen in oxydierender Atmosphäre stets entfärbt werden. Es kann sich bei dieser Art der Färbung also nicht um Verunreinigung durch Fe_2O_3 oder anderes Oxyd handeln, sondern um das Auftreten von „Sulfidgelb“.

Nach diesen Erfahrungen mit farblosen Gläsern ist bestimmt anzunehmen, daß das Auftreten der braunen Schlieren in blauen Gläsern oder das Erschmelzen olivgrüner Gläser in stark reduzierender Atmosphäre eine Folge der Mischung von FeO-Farbe und Sulfidfärbung ist.

Mit diesen Beobachtungen decken sich Erfahrungen, die Becker und Jebsen-Marwedel¹⁵⁾ mitteilen. Sie erhielten bei oxydierender Schmelze in schwach eisenoxydhaltigen Gläsern einen grünen Farbstich, bei reduzierendem Schmelzen blaue Färbung und bei starker Reduktion erneut grüne Farbe, die sie als Mischfarbe zwischen der ursprünglichen Eisenfärbung und einer durch „Ueberreduktion“ hervorgerufenen Zusatzfärbung ansehen.

Turner¹⁶⁾ sagt gelegentlich einer Beschreibung der Farbe eisenoxydhaltiger Gläser etwa: Grünstichiges Glas wird bei der Oxydation blau, nach Wiederherstellung der reduzierenden Atmosphäre erneut grün. Er gibt keine Erklärung für die hier beschriebene grüne Färbung; es handelt sich in diesem Fall aber zweifellos um die soeben besprochene Ueberfärbung mit Sulfidgelb durch Ueberreduktion; nur ein solches Glas wird durch Oxydation wieder blau. Hätte Turner das blaue Glas weiterhin stark oxydiert, so hätte er dann wieder grünes, diesmal von Fe_2O_3 gefärbtes Glas erhalten.

Nachdem die Bedingungen, unter denen die besprochenen Sulfidfärbungen entstehen, erkannt waren, gelang es nach einiger Uebung die Ofenatmosphäre so zu regulieren, daß blaue FeO-Gläser ohne Sulfidschlieren erhalten wurden. Wie Tafel 3 zeigt, konnte der FeO-Gehalt der Gläser bis auf etwa 80% des Gesamteisens gesteigert werden.

Versuche, reine FeO-Gläser zu schmelzen, führten stets zu sulfidüberfärbten Gläsern. Da es von Interesse ist, die Absorption derartiger Gläser mit der von reinen Fe_2O_3 -Gläsern zu vergleichen, wurde in einem Fe_2O_3 -Glas und in einem FeO-Glas absichtlich die Sulfidfarbe durch reduzierendes Schmelzen im Gasofen erzeugt. Die

¹⁵⁾ H. Jebsen-Marwedel und A. Becker: Ueber den Farbstich von Glas ohne Entfärbungsmittel. Sprechsaal, Bd. 63, Jg. 1930, Nr. 46, S. 874–878. (Ref. Glastechn. Ber., 9. Jg. 1931, Nr. 3, S. 174–175).

¹⁶⁾ S. English, H. W. Howes, W. E. S. Turner, F. Winks: J. Soc. Glass Techn., Bd. 12, Jg. 1928, [S. 31–51], S. 36. (Ref. Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, H. 5, S. 245–247).

Zahlentafel 4.
Zusammensetzung der sulfidüberfärbten Gläser.

Bezeichnung der Gläser	Mol Na ₂ O : SiO ₂	% Na ₂ O	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃	% FeO	% des Gesamt- eisens als FeO	Farbe der Gläser
Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 4/II . . .	2 : 6	24,6	71,6	2,26	1,52	43	blaugrün
FeO -Glas Nr. 2/II . . .	2 : 6	25,3	73,5	0,20	1,04	—	olivgrün

Zusammensetzung dieser Gläser ist in Tafel 4 gegeben. Glas FeO 2/II ist olivgrün und unterscheidet sich im Ton deutlich von den grünen Fe₂O₃-Gläsern.

Die Analyse der Gläser.

Die FeO-Bestimmungen erfolgten nach der ursprünglich von J. P. Cooke*) angegebenen, später von Treadwell abgeänderten Methode, wie sie im Hillebrand „The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks“ 1910, Seite 170, beschrieben ist. Jedoch wurde zum Erhitzen der Bleikapelle statt des dort angegebenen Paraffinbades ein Luftbad verwandt.

5. Farbe der Eisengläser.

Ueber die Farbe der Eisengläser finden sich in der Literatur viele Angaben in verschiedenem Zusammenhang. Eine Uebersicht über diese Arbeiten bringen Bancroft und Cunningham als Einleitung zu ihrer Untersuchung: Ueber die Färbung der Boratschmelzperlen durch Eisenoxyd¹⁷⁾. Sie weisen vor allem darauf hin, daß bis in die neueste Zeit immer wieder, z. B. auch von Hostetter und Roberts⁵⁾ behauptet wurde, FeO erteile den Gläsern eine grüne Farbe. Im Gegensatz dazu sind die blauen Eisengläser seit langem bekannt, hat doch Zsigmondy bereits 1893 durch vorsichtiges reduzierendes Schmelzen blaue FeO-Gläser hergestellt¹⁸⁾.

Um die Frage nach der Farbe der Eisengläser eingehender zu studieren, stellten Bancroft und Cunningham Reihenschmelzen her, wobei sie als Grundglas Borax verwendeten. Dieser bietet durch seine niedrige Schmelztemperatur im Vergleich zu Kieselsäuregläsern große Vorteile. Andererseits war nach den Erfahrungen früherer Arbeiten von Bancroft¹¹⁾¹⁹⁾²⁰⁾ zu erwarten, daß Fe₂O₃ und FeO in Boraxgläsern dieselben oder ganz ähnliche Färbungen wie in

Alkali-Kieselsäuregläsern erzeugen würden. Die Ergebnisse der analytischen Untersuchung der Eisenboratschmelzen sind kurz folgende: Fe₂O₃-Gläser zeigten eine gelbe Farbe; FeO-Gläser, deren Gehalt an FeO, bezogen auf den Gesamtgehalt, maximal 85% betrug, waren blau. Mit wachsendem Alkaligehalt stieg der Anteil des 3-wertigen Eisens in den Gläsern.

Ein Vergleich mit den Tafeln 1, 2, 3 der vorliegenden Arbeit zeigt bis ins einzelne Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von Bancroft und Cunningham. Wenn die Fe₂O₃-Gläser der Tafeln 1 bis 4 auch deutlich grün sind, so ist dies zweifellos auf den Gehalt an FeO zurückzuführen, der durch die viel höhere Schmelztemperatur der Alkalisilikatgläser verursacht wurde. Bei den Fe₂O₃-reichen, leichter flüssigen Gläsern tritt mit höherem Anteil an 3-wertigem Eisen bereits ein deutlicher Umschlag der Farbe zu Braun ein. Die alkalireichen, FeO-freien Fe₂O₃-Gläser zeigen dann rein gelbe und braune Töne.

Bancroft und Cunningham erörtern ferner die Frage nach der chemischen Bindung in Fe₂O₃-Gläsern. In diesem Zusammenhang wird eine Bemerkung von Sir H. Jackson²¹⁾ zitiert, der in Bezug auf die gelbe Farbe schwerer Bleigläser zu der Annahme kam, diese Färbung rühre von fein verteiltem Fe₂O₃ her; bei bleiärmeren und alkalireicheren Gläsern liege Fe₂O₃ als farbloses Ferrit oder als Ferri-Alkali-Silikat vor. Obgleich nun gerade die Gelbfärbung der schweren Flinte zur Erklärung von Eisenglasfarben wenig geeignet sein dürfte²²⁾, so weisen Bancroft und Cunningham doch gerade im Anschluß an die Arbeit von Jackson auf die Möglichkeit der Ferritbildung in alkalireichen Gläsern hin. Auch sie nehmen diesen Ferrit bzw. die Alkali-Eisen-Kieselsäureverbindung als farblos an.

Zu diesen Anschauungen stehen nun die Ergebnisse vorliegender Arbeit teilweise in starkem Gegensatz. Sowohl aus dem Aussehen der Gläser als auch aus den Absorptionsmessungen geht deutlich hervor, daß mit steigendem Alkaligehalt bei gleichem Eisengehalt die Gläser erheblich dunkler gefärbt werden. Zweifellos liegt es nahe, in alkalireichen Gläsern die Bildung von Ferrit anzunehmen; nach der Farbe der in Tafel 2 zusammengestellten Gläser müßte jedoch

*) J. P. Cooke, J. Amer. chem. Soc., 44. Jg., 1867, S. 347.

¹⁷⁾ W. D. Bancroft und G. E. Cunningham: Iron Oxide in borate beads. Journ. Phys. Chem., Bd. 34, Jg. 1930, S. 1—40. (Ref. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 2, S. 91).

¹⁸⁾ R. Zsigmondy: Dingl. polytechn. Journ., Bd. 287, Jg. 1893, S. 21.

¹⁹⁾ W. D. Bancroft und K. L. Nugent: The manganese equilibrium in glasses. Journ. Phys. Chem., Bd. 33, Jg. 1929, S. 481—497. (Ref. Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, H. 11, S. 522—523).

²⁰⁾ W. D. Bancroft und R. L. Nugent: Copper oxide in the borax bead. J. Phys. Chem., Bd. 33, Jg. 1929, S. 729—744. (Ref. Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, H. 11, S. 523).

²¹⁾ Sir Herbert Jackson: Nature, Bd. 120, Jg. 1927, S. 264—266 und 301—304. (Ref. Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, H. 5, S. 247).

²²⁾ Möhl und Lehmann: Sprechsaal, Bd. 62, Jg. 1929, S. 463.

Ferrit dunkelbraun gefärbt sein und nicht farblos wie Jackson und Bancroft annehmen.

Die verbreitete Ansicht von der Farblosigkeit der Ferrite scheint auf eine mehr zufällige Beobachtung von Haber²³⁾ zurückzugehen. Es gelang diesem, bei elektrochemischen Untersuchungen weiße sehr zersetzliche Kristalle zu isolieren, von denen er vermutete, daß es Ferrite seien. Die mitgeteilten Analysen geben wegen der Zersetzlichkeit der Substanz keinerlei übereinstimmende Ergebnisse.

In neuerer Zeit haben D'Ans und Löffler²⁴⁾ u. a. die Reaktion zwischen NaOH und Fe₂O₃ quantitativ untersucht. Sie schmolzen unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen chemisch reines NaOH und Fe₂O₃ zusammen, wobei das gebildete H₂O quantitativ in P₂O₅ aufgefangen wurde. Es gelang ihnen so, die Verbindung Na₂Fe₂O₄ darzustellen. Eine Anfrage bei den Autoren nach der Farbe dieser Substanzen ergab, daß stets dunkelbraun gefärbte Ferritschmelzen beobachtet worden waren.

Es ist demnach wohl möglich, die auffallende Farbvertiefung, die bei Natron-Eisenoxyd-Kieselsäuregläsern mit 30 und mehr % Na₂O eintritt, auf die Bildung von braunem Ferrit zurückzuführen. Wegen der leichten Zersetzlichkeit bei der höheren Schmelztemperatur der Gläser ist das Vorhandensein von intensiv rotbraun gefärbtem Ferrat jedenfalls wenig wahrscheinlich.

Allerdings besteht noch eine dritte Möglichkeit, nämlich die Annahme von Alkali-Eisenoxyd-Kieselsäureverbindungen, die ebenfalls tiefbraun gefärbt sein können. Während der Beendigung der vorliegenden Arbeit erschien eine Untersuchung von Bowen, Schairer und Willems²⁵⁾, in welcher derartige Verbindungen besprochen werden. Da die Konzentrationen meiner Gläser jedoch erheblich von den dort untersuchten Schmelzen entfernt sind, erübrigt sich ein näheres Eingehen auf diese Beobachtungen.

Auch über die Ursachen der blauen Farbe FeO-haltiger Gläser bestehen verschiedene Theorien. McCarthy²⁶⁾ vertritt in Bezug auf eisenhaltige Mineralien die Ansicht, daß die blaue Farbe auf verschiedenen Verbindungen beruhe, die gleichzeitig 2- und 3-wertiges Eisen enthalten und nur in Gegenwart von H₂O beständig sind. Mineralien, die nur FeO enthalten, sind farblos, wie z. B. frischer Vivianit Fe₃(PO₄)₂ · 8 H₂O. Bancroft und Cunningham weisen darauf hin, daß die von McCarthy bespro-

chene blaue Farbe ebenfalls in Gläsern auftritt, in denen jedoch kein Wasser vorhanden sei. In Übereinstimmung mit McCarthy nehmen sie an, daß FeO allein nicht färbend wirke. Die blaue Farbe erklären sie jedoch mit einer besonderen Modifikation des Fe₂O₃, welche durch einen gewissen Gehalt an FeO stabilisiert werde. Die grünen Farbtöne seien Mischfarben der gelben und der blauen Fe₂O₃-Modifikation. Es gelingt Bancroft und Cunningham allerdings nicht, diese Theorie durch Schmelzproben zu erhärten. Sie erhalten stets nur blaue Gläser und können auch bei dem höchsten FeO-Gehalt nicht von einem Hellerwerden der Gläser berichten.

Aus den Absorptionsmessungen der Gläser der vorliegenden Arbeit ist, wie später noch gezeigt werden wird, ebenfalls kein Anhalt dafür zu finden, daß mit steigendem FeO-Gehalt eine Abnahme der Farbtiefe eintritt. Es ist also im Augenblick noch nicht möglich, etwas Sicheres über die Farbe von Gläsern zu sagen, welche das Eisen nur in der 2-wertigen Form enthalten. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, daß die Bancroftsche Ansicht zutreffen wird. Wie später noch im Einzelnen gezeigt werden wird, ist an dem fast reinen FeO-Glas 2/II (s. Tafel 4) durch die zusätzliche gelbbraune Sulfidfarbe eine grüne Mischfärbung zu beobachten. Es ist damit als fast gewiß gezeigt, daß FeO für sich allein die blaue Färbung hervorruft.

II. Absorption der Eisengläser im sichtbaren Gebiet.

1. Besprechung der Literatur.

Ueber die Absorption von Eisengläsern im sichtbaren Gebiet sind bisher drei systematische Arbeiten erschienen.

Zsigmondy²⁷⁾ schmolz in eine Reihe verschiedener Grundgläser Farboxyde ein und maß mit einem Glan'schen Spektralphotometer die Absorption. Er berechnete die Absorptionsgröße A und stellte sie in Abhängigkeit von der Wellenlänge dar.

Nachdem er für eine Reihe von Farboxyden die Absorptionskurven der mit ihnen gefärbten Gläser mitgeteilt hat, sagt Zsigmondy bei der Beschreibung der Eisengläser: „Außerordentlich mannigfaltig sind die Färbungen, welche man durch Eisenoxyd in verschiedenen Gläsern hervorgerufen kann. Die drei Oxyde Fe₂O₃, FeO und Fe₃O₄ können sowohl einzeln als nebeneinander sowohl in ungebundenem Zustand als auch in Verbindung mit SiO₂ oder B₂O₃ vorhanden sein, sowie endlich als Doppelsalze teilweise an Alkalien gebunden.“ Da aus den von ihm gemessenen „zahlreichen und durcheinanderlaufenden Kurven, die größtenteils Zufallsergebnisse darstellen“, ein klares Bild über die Eisengläser nicht erhalten werden konnte, verzichtete Zsigmondy auf die Wiedergabe der meisten Kurven. Er gibt als

²⁷⁾ R. Zsigmondy: Ann. d. Phys., Jg. 1901, Bd. 4, S. 60–71. (Ref. Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, H. 10, S. 597).

²³⁾ F. Haber: Zeitschr. Elektrochem., Bd. 7, Jg. 1900/01, S. 215.

²⁴⁾ J. d'Ans und J. Löffler: Metalloxyde und Aetznatron. Ber. der deutschen chem. Gesellsch., Bd. 63, Jg. 1930, S. 1446. (Ref. Glastechn. Ber., 9. Jg. 1931, H. 11, Abt. 2).

²⁵⁾ N. L. Bowen, J. F. Schairer und H. W. V. Willems: The Ternary System Na₂SiO₃-Fe₂O₃-SiO₂. Amer. J. Sci. (5), Bd. 20, Jg. 1930, S. 405–455. (Ref. Glastechn. Ber., 9. Jg. 1931, H. 4, S. 233–235).

²⁶⁾ Mc. Carthy: Amer. J. Sci. (5), Bd. 12, Jg. 1926, [S. 16–36], S. 17. (Ref. Glastechn. Ber., 4. Jg. 1926/27, H. 8, S. 305–306).

Beispiel nur zwei einander ähnliche Alkali-Kalk-Kieselsäuregläser mit 2% Fe₂O₃. Zu diesen Kurven bemerkt Zsigmondy nur, daß, verglichen mit anderen Farboxyden, dem Eisenoxyd eine sehr geringe Farbkraft zukommt. Angaben über den analytisch gefundenen Fe₂O₃-Gehalt werden nicht gemacht.

Fedotieff²⁸⁾ versuchte FeSO₄ reduzierend und Fe₂O₃ oxydierend in ein Glas der Zusammensetzung Na₂O . 2,5 SiO₂ einzuschmelzen. Er kontrollierte nicht durch Analyse, sondern nahm nur an, daß beim Einschmelzen etwas Fe₂O₃ reduziert sein könnte. Die Absorptionskurven dieser Gläser unterscheiden sich kaum voneinander und verlaufen im großen Ganzen parallel zur Abszisse. Nach den Erfahrungen der vorliegenden Arbeit liegt die Vermutung nahe, daß beide Gläser etwa den gleichen Gehalt an Fe₂O₃ und FeO besaßen, und zwar mehr Fe₂O₃ als FeO.

Fritz-Schmidt, Gehlhoff und Thomas⁶⁾ geben neben anderem die Durchlässigkeitskurven von 6 FeO- und 6 Fe₂O₃-Gläsern. In den einleitenden Sätzen zur Beschreibung dieser Gläser teilen sie folgendes Analysenbeispiel mit:

Ein oxydierend geschmolzenes Glas enthielt 0,9% Fe₂O₃ und 0,15% FeO. Ein reduzierend geschmolzenes Glas mit gleichem Gesamteisengehalt: 0,68% Fe₂O₃ und 0,34% FeO. Weitere Analysen fehlen. Die bei allen Gläsern gegebenen Gehalte an FeO bzw. Fe₂O₃ stellen nur die aus dem Gemenge berechneten, nicht die tatsächlich im Glase vorhandenen Mengen dar. Aus dem oben mitgeteilten Beispiel muß man also schließen, daß in den FeO-Gläsern bei weitem noch nicht die Hälfte des Eisens als 2-wertiges Eisen vorlag. Ein Vergleich der mitgeteilten Durchlässigkeitskurven zeigt, daß bis zu einem Gehalt von 2% an färbendem Oxyd die Fe₂O₃-Gläser durchlässiger sind als die FeO-Gläser. Bei höheren Eisengehalten sind die FeO-Gläser durchlässiger. Eine Erklärung hierfür wird nicht gegeben; ebensowenig für den Befund, daß ein Glas mit 2% Fe₂O₃ praktisch ebenso durchlässig ist wie Glas mit 1%. Aus diesen wenig wahrscheinlichen Ergebnissen ist wohl zu schließen, daß die Verfasser nur einen gewissen Ueberblick über die durch alle möglichen Farboxyde bewirkten Absorptionen schaffen wollten, ohne Einzelheiten genauer zu untersuchen.

2. Benutzte Apparaturen und ihre Eichung. — Ausführung der Messungen.

Die Absorptionsmessungen im sichtbaren Gebiet wurden mit einem Spektralphotometer nach König-Martens ausgeführt²⁹⁾.

Die Eichung erfolgte mit Hilfe der violetten, grünen und der einen gelben Hg-Linie.

²⁸⁾ P. P. Fedotieff: Absorptionsspektren von gefärbten Gläsern. Zeitschr. anorg. Chem., Bd. 134, Jg. 1924, S. 95. (Ref. Glastechn. Ber., 3. Jg. 1925/26, H. 1, S. 19).

²⁹⁾ F. F. Martens u. G. Grünbaum: Neukonstruktion des Königschen Spektralphotometers. Ann. d. Phys., Bd. 12, Jg. 1903, S. 997.

Als Lichtquelle diente eine Hg-Bogenlampe. Der Okularnicol des Photometers wurde entfernt und die zur Einstellung auf die einzelnen Linien erforderlichen Trommelstellungen *n* abgelesen.

Es wurden gefunden für

$$\lambda_1 = 435,83 \quad n_1 = 24,49 \text{ Skalenteile}$$

$$\lambda_2 = 546,07 \quad n_2 = 39,68$$

$$\lambda_3 = 579,07 \quad n_3 = 42,21$$

Mit Hilfe dieser Werte wurden dann aus der Hartmannschen Formel³⁰⁾ die Trommeleinrichtungen für die übrigen Wellenlängen berechnet, bei denen gemessen werden sollte.

Die Messungen. Der drehbare Teilkreis des Photometers ist so justiert, daß der Index ungefähr auf 0 steht, wenn das rechts sichtbare Versuchsfeld vollkommen ausgelöscht ist. Das absorbierende Glasplättchen wurde zunächst vor den einen Spalt gebracht und der Drehungswinkel α_1 des Okularnicols abgelesen. Dann wurde das Plättchen vor den zweiten Spalt geschoben und der Winkel α_2 erhalten. Die Berechnung erfolgte nach Martens-Grünbaum

$$\text{nach der Gleichung } \frac{J_0}{J} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1},$$

worin $\frac{J_0}{J}$ das Verhältnis des in das Glas eindringenden Lichtes zu dem hindurchgehenden Lichte ist.

Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes: $\varepsilon = \frac{\log \frac{J_0}{J}}{c \cdot d}$ wurde dann der Extinktionskoeffizient ε berechnet. In der Formel bedeutet *d* die Schichtdicke des Glasplättchens, *c* die Konzentration des absorbierenden Bestandteiles. Die Größe $\log \frac{J_0}{J}$ wurde als Extinktion *E* bezeichnet.

Zur Messung bei den Wellenlängen $\lambda_1 = 436$, $\lambda_2 = 546$ und $\lambda_3 = 579$ wurde die Hg-Bogenlampe benutzt, bei den übrigen Wellenlängen diente eine kleine Opallampe für 3,5 Volt als Lichtquelle. Die Spaltbreiten betragen 0,3 bis 0,5 mm. Die planparallel geschliffenen Glasplättchen wurden zur Messung in eine vor den beiden Eintrittspalten angebrachte Küvette mit Benzol gesetzt; auf diese Weise erübrigte sich eine Berücksichtigung der Reflexion. Die Messungen erfolgten so, daß das absorbierende Glasplättchen erst vor den einen Spalt, dann vor den anderen Spalt geschoben wurde. Für jede dieser Stellungen wurden in allen 4 Quadranten 3 bis 5 Winkelablesungen gemacht.

Da nach Grünbaum³²⁾ die Genauigkeit der Winkeleinrichtung bei mittleren Drehungswinkeln am größten ist, wurden die Plättchendicken so gewählt, daß die Drehungswinkel zwischen 10° und 35° bzw. zwischen 55° und 80° lagen. Es waren deshalb für jedes Glas 2 bis 3 verschieden dicke Plättchen erforderlich.

³⁰⁾ Hartmann, Zeitschr. Instrumenten-Kunde, Jg. 1899, S. 57, Jg. 1917, S. 166.

³²⁾ F. Grünbaum: Ann. d. Phys., Bd. 12, Jg. 1903, S. 1004.

3. Meßergebnisse.

In den Bildern 1 bis 5 sind die ϵ -Werte in Abhängigkeit von den Wellenlängen dargestellt. Ein Blick auf die Kurven zeigt, daß das Beersche Gesetz, wie ja bekannt, für Eisengläser nicht gilt; die Kurven sind für alle Gläser verschieden. Es ist nicht das Eisen schlechthin der absorbierende Bestandteil, sondern das Eisen erteilt dem Glas je nach der Oxydationsstufe, in der es vorliegt, ein ganz verschiedenes Absorptionsvermögen. Die Darstellung der nach dem Beerschen Gesetz berechneten ϵ -Werte wurde nur deshalb gewählt, weil aus den so veranschaulichten Abweichungen vom Beerschen Gesetz besonders gute Schlüsse auf die absorbierenden Komponenten gezogen werden können.

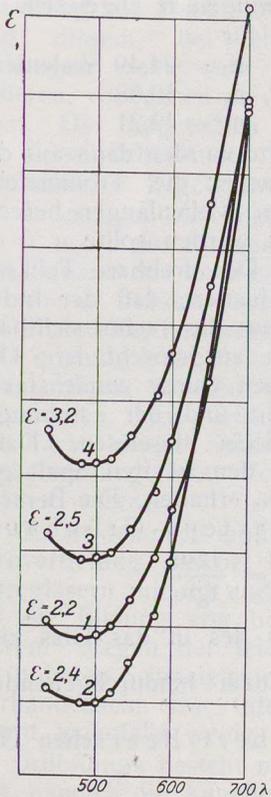


Bild 1.

Extinktionskoeffizienten der FeO-Gläser Nr. 1 bis 4 im sichtbaren Gebiet.

a) Vorwiegend FeO-haltige Gläser (Bild 1).

Die Kurven zeigen ein Minimum bei 500 $m\mu$, danach einen sehr steilen Anstieg. Ein Vergleich mit Tafel 3 läßt erkennen, daß die Steilheit der Kurven von dem FeO-Gehalt der Gläser abhängt: Glas Nr. 2 mit dem größten Prozentsatz an 2-wertigem Eisen, bezogen auf den Gesamteisen-

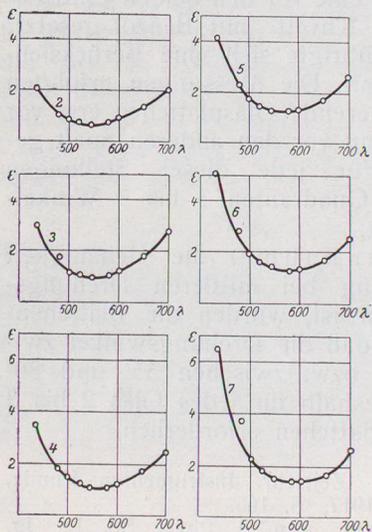


Bild 2.

Extinktionskoeffizienten der Fe_2O_3 -Gläser Nr. 2 bis 7 im sichtbaren Gebiet.

(Kurve 3 = Fe_2O_3 -Glas Nr. 3, a_1).

gehalt, zeigt die stärkste Rotabsorption. Die Absorption im Blau ist demgegenüber gering. Die ϵ -Werte für $\lambda = 436 m\mu$ wachsen vom Glas 1 nach Glas 2, Glas 3 und 4. Ein Zusammenhang zwischen der Höhe der Blauabsorption und dem Fe_2O_3 -Gehalt besteht also offenbar nicht. Es liegt hier vielmehr eine Abhängigkeit von der Fe-Konzentration der Gläser vor, die auch bei den Fe_2O_3 -Gläsern beobachtet werden kann und die dort noch eingehend besprochen werden wird.

b) Fe_2O_3 -Gläser mit dem Grundglas $Na_2O \cdot 3 SiO_2$ (Bild 2).

Ein Vergleich mit Bild 1 zeigt zunächst, daß Gläser mit vorwiegend 3-wertigem Eisen erheblich weniger Licht absorbieren als Gläser mit viel 2-wertigem Eisen. Das Minimum ist bei den Fe_2O_3 -Gläsern flacher ausgebildet, es liegt bei Glas Nr. 1 zwischen 500 und 600 $m\mu$ und wird

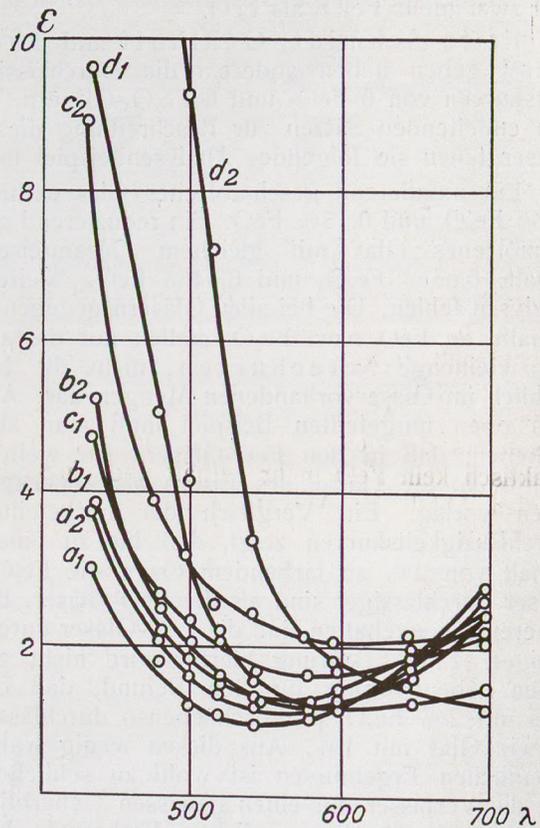


Bild 3. Extinktionskoeffizienten der Eisengläser mit wachsendem Alkaligehalt der Grundgläser im sichtbaren Gebiet.

Kurve	$a_2 = 2$	Na_2O	$\cdot 6$	SiO_2	$\cdot 0,14$	Fe_2O_3	(Glas a_2)
"	$a_1 = 2$	"	$\cdot 6$	"	$\cdot 0,08$	"	a_1
"	$b_2 = 2$	"	$\cdot 5$	"	$\cdot 0,14$	"	b_2
"	$b_1 = 2$	"	$\cdot 5$	"	$\cdot 0,08$	"	b_1
"	$c_2 = 2$	"	$\cdot 4$	"	$\cdot 0,14$	"	c_2
"	$c_1 = 2$	"	$\cdot 4$	"	$\cdot 0,08$	"	c_1
"	$d_2 = 2$	"	$\cdot 3$	"	$\cdot 0,14$	"	d_2
"	$d_1 = 2$	"	$\cdot 3$	"	$\cdot 0,08$	"	d_1

mit steigendem Eisengehalt der Gläser immer mehr nach längeren Wellen verschoben, während gleichzeitig die Absorption im Blau erheblich steigt. Eine Abhängigkeit vom relativen FeO- bzw. Fe_2O_3 -Gehalt ist nicht erkennbar (vgl. Tafel 1). Falls sie vorhanden ist, wird sie verdeckt von der starken Zunahme der Absorption im Blau mit steigendem Eisengehalt der Gläser.

c) Eisengläser mit wachsendem Alkaligehalt der Grundgläser.

Die Absorption dieser Gläser wird in den Bildern 3 und 4 dargestellt. Zur Ergänzung der Kurven von Gläsern mit höherem Alkaligehalt sind 2 Gläser von dem Grundglas $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ mit hereingezogen worden. Glas a_1 ist das in Bild 3 mit Fe_2O_3 -Glas Nr. 3 bezeichnete Glas, während die Kurven des Glases a_2 durch Ausmittlung der Kurven der Fe_2O_3 -Gläser Nr. 4 und Nr. 5 erhalten wurden. Diese Ausmittlung schien bei der gleichmäßigen Art der Aenderung der Kurven des Bildes 2 erlaubt.

Die Abweichungen vom Beerschen Gesetz sind gerade bei diesen Gläsern ganz auffallend, obwohl das Verhältnis von 3-wertigem zu 2-wertigem Fe keine allzu große Verschiedenheit aufweist. Die Absorption steigt also keineswegs proportional mit der Konzentration des Fe, sondern es bildet sich offenbar mit steigendem Eisengehalt und besonders mit steigendem Alkaligehalt eine neue färbende Komponente. Da das Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ hierbei nicht wesentlich schwankt, ist also die Ursache der verstärkten Absorption in einer andersartigen Bindung des 3-wertigen Eisens zu suchen. Während die alkalischen Gläser das Eisen als Eisensilikat gelöst enthalten, tritt bei den alkalireichen Gläsern wahrscheinlich eine engere Bindung an das Alkali ein, d. h. die Bildung von Ferritionen. Dieser Ferritgehalt bewirkt eine sehr starke Zunahme der Absorption im Blau, während er ohne Einfluß auf die Absorption im Rot ist. Dies tritt besonders deutlich bei Glas d_2 hervor, welches praktisch kein FeO mehr enthält und einen dauernden Abfall der Absorption bis 700μ zeigt. Es handelt sich bei diesen Gläsern um dieselbe

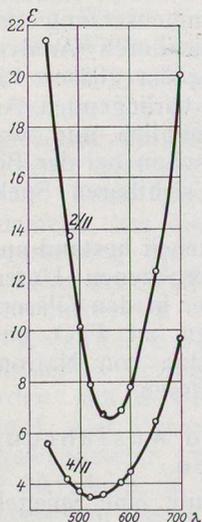


Bild 4.

Extinktionskoeffizienten der mit Sulfid überfärbten Gläser, nämlich des FeO-Glases Nr. 2/II (oben) und des Fe_2O_3 -Glases Nr. 4/II (unten).

Erscheinung, die schon bei den Gläsern des Bildes 2 beobachtet wurde; bei ihnen tritt ebenfalls die Ferritbildung mit steigendem Eisengehalt deutlich hervor. Auch die bei den FeO-Gläsern des Bildes 1 besprochene Steigerung der Blauabsorption mit wachsender Eisenkonzentration läßt sich durch die Annahme der Ferritbildung erklären.

d) Sulfid überfärbte Gläser.

In Bild 4 sind die Absorptionskurven der durch Sulfid überfärbten Gläser dargestellt, von denen besonders das FeO-Glas Nr. 2/II interessiert. Es enthält nahezu alles Eisen in der 2-wertigen Form, und der rechte Kurventeil ist ähnlich ausgebildet wie bei den FeO-

Gläsern des Bildes 1. Der linke Kurventeil verläuft jedoch nicht flach, wie in Analogie zu Bild 1 zu erwarten wäre, sondern er steigt außerordentlich steil an. Da eine Ferritbildung bei diesen Gläsern nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt, — wie die Kurven des Fe_2O_3 -Glases Nr. 2 und des FeO-Glases Nr. 2 zeigen — so handelt es sich bei dieser Blauabsorption um die Auswirkung des Sulfidgehaltes des Glases.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Aus den Absorptionsmessungen im sichtbaren Gebiet ergibt sich für Alkalisilikatgläser folgendes:

Reine Fe_2O_3 -Gläser sind gelb; doch bereits ein Gehalt von wenigen Prozenten FeO im Gesamteisen erteilt den Gläsern eine grüne Farbe, die mit steigenden FeO-Mengen immer deutlicher in Blau übergeht. Gläser, welche 60 und mehr Prozent des Eisens in der 2-wertigen Form enthalten, sehen rein blau aus; sie absorbieren das Licht erheblich stärker als die vorwiegend Fe_2O_3 -haltigen Gläser. Dieser Befund steht in Uebereinstimmung mit der bereits zitierten Arbeit von Jaeckel⁵⁾. Eine Ausnahme hiervon bilden nur die Fe_2O_3 -Gläser mit extrem hohen Alkaligehalten, etwa von dem Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ an. Diese Gläser sind dunkler gefärbt als alkalärmere FeO-Gläser mit gleichen Eisengehalten.

Eine Bestätigung der Messungen von Fritz Schmidt, Gehlhoff und Thomas⁶⁾ konnte in keiner Hinsicht gefunden werden. Es ist anzunehmen, daß die vermeintlichen Fe_2O_3 -Gläser mit 4 bis 16% Fe_2O_3 mehr FeO enthielten als die entsprechenden FeO-Gläser. Dies geht vor allem aus der geringen Rotdurchlässigkeit der Gläser hervor. Ferner ist die geringe Differenz in der Durchlässigkeit bei verschiedenen Wellenlängen in dem Diagramm der FeO-Gläser auffallend. Die von Zsigmondy²⁷⁾ gemessenen Absorptionskurven stimmen dem Charakter nach mit denen der vorliegenden Arbeit gut überein. Ein näherer Vergleich ist jedoch wegen des Fehlens einer Analyse bei Zsigmondys Untersuchungen bisher nicht möglich.

III. Absorption der Eisengläser im Ultrarot.

1. Bisherige Arbeiten.

Nachdem H. Rubens³³⁾ 1892 die ersten orientierenden Messungen der Ultrarot-Absorption an Gläsern ausgeführt hatte, befaßte sich Zsigmondy³⁴⁾ 1892 eingehend mit der Erforschung der Wärmeabsorption des 2- und 3-wertigen Eisens in wäßrigen Lösungen und Gläsern. Er kam zu folgenden zusammenfassenden

³³⁾ H. Rubens: Ueber die Dispersion ultraroter Strahlen. Wied. Ann., Bd. 45, Jg. 1892, S. 238.

³⁴⁾ R. Zsigmondy: Ueber die Diathermanität wässriger Eisensalzlösungen. Wied. Ann., Bd. 49, Jg. 1893, S. 531.

³⁵⁾ R. Zsigmondy: Ueber die Diathermanität einiger Gläser von bekannter Zusammensetzung. Wied. Ann., Bd. 49, Jg. 1893, S. 535.

Ergebnissen: Während Lösungen 3-wertiger Eisensalze kaum stärker als Wasser absorbieren, zeigen Lösungen 2-wertigen Eisens eine außerordentlich starke Absorption, die nur von der Qualität des gelösten Eisens, nicht aber von der Art der Säuren abhängt. Ist das Eisenoxydul in Gläsern gelöst, so beeinflusst es die Wärmedurchlässigkeit in noch viel stärkerem Maße als in wässriger Lösung. Zsigmondy glaubte ferner annehmen zu dürfen, daß 3-wertiges Eisen die Wärmeabsorption eines Glases nur unbedeutend erhöht, so daß durch Absorptionsmessungen leicht festzustellen sei, ob das Eisen in einem Glas in der 2- oder in der 3-wertigen Form vorliegt.

Obgleich Zsigmondy nur die Absorption der Gesamtwärmestrahlung, nicht diejenige bei einzelnen Wellenlängen gemessen hat, und obgleich auch Analysenangaben von den FeO- und Fe₂O₃-Gehalten der Gläser fehlen, so hat er doch das Wesentliche über die Wirkung des Eisens in verschiedenen Oxydationsstufen bereits erkannt. Er wies auch als erster auf die Verwendungsmöglichkeit FeO-haltiger Gläser als Wärmeschutzgläser hin.

In den folgenden Jahrzehnten gewannen Gläser mit spezifischer Absorption als Schutz- und Filtergläser immer mehr an Bedeutung und wurden technisch in großer Mannigfaltigkeit hergestellt. In einer umfangreichen Arbeit teilen Coblentz, Emerson und Long³⁶⁾ die Durchlässigkeitskurven von etwa 50 im Handel befindlichen Gläsern mit, und zwar für Wellenlängen von 0,5 bis 5 μ . Leider werden die Zusammensetzungen der Gläser nicht näher angegeben; sehr oft fehlen sogar Angaben über die Farboxyde. Einige FeO-haltige Gläser werden jedoch besonders als solche gekennzeichnet; sie gestatten einen sehr guten qualitativen Vergleich mit den Messungen der vorliegenden Arbeit. Es sind auch weiterhin noch eine Reihe von Veröffentlichungen über Absorption von Gläsern im U.-R. erschienen; in ihnen fehlen jedoch ausreichende Angaben über die Zusammensetzung der untersuchten Gläser, oder sie befassen sich mit besonderen Farbgläsern, die in keinem Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit stehen.

Die oben besprochenen Untersuchungen von Zsigmondy wurden neuerdings von Th. Dreisch³⁷⁾ mit anderen Meßmethoden weitergeführt. Bei seinen genauen Messungen der Absorption im Ultrarot fand Dreisch bei Lösungen und Gläsern, die dasselbe Metallatom enthalten, unterhalb von 2 μ einen gleichen Verlauf der Absorptionskurven. Er untersuchte ein grünes „Eisenoxyd“glas, allerdings ohne Angabe der Analyse. Bei 1,07 μ liegt ein Absorptions-

maximum, das aus einem Haupt- und einem Nebenmaximum zusammengesetzt ist. Von 1,1 μ an sinkt die Absorption, bis bei etwa 2,6 μ die weitere Abnahme durch den Beginn der Absorption des Grundglases verdeckt wird. Für Ferrosalzlösungen findet Dreisch ebenfalls bei 1,07 μ ein Maximum, das jedoch eine etwas andere Feinstruktur als das von Gläsern zeigt. Ferrisalzlösungen weisen nur eine ganz schwache Bande bei 0,83 μ auf. Ferrigläser wurden nicht untersucht. In gleicher Weise stellt Dreisch auch für Cu, Co, Ni und Cr in wässrigen Lösungen und in Gläsern weitgehende Ähnlichkeit der Absorptionskurven im U.-R. fest.

In einer weiteren Arbeit³⁸⁾ untersuchte Dreisch an 5 optischen Gläsern und an geschmolzenem Borax den Einfluß der Borsäure, die in Gläsern bei 2,8 und 3,7 μ das Auftreten starker Absorptionsbanden verursacht; ferner werden die durch den SiO₂-Gehalt der Gläser hervorgerufenen Banden festgestellt. Als Wirkung der Kieselsäure ist zunächst der Anstieg der Absorption bei 2,7 bis 2,8 μ zu nennen, außerdem tritt bei 3,55 μ eine breite flache Bande auf. Farblose optische Gläser sind bis 2 μ fast vollständig durchlässig.

In ihrer großen Arbeit über die Durchlässigkeit von Gläsern im ganzen Spektralbereich geben Fritz-Schmidt, Gehlhoff und Thomas⁶⁾ einen Ueberblick über den Einfluß aller gebräuchlichen Bestandteile von farblosen und farbigen Gläsern auf die Ultrarot-Absorption. Sie untersuchen auch insbesondere Eisengläser. Durchlässigkeitskurven von zehn Fe₂O₃-Na₂O-SiO₂-Gläsern mit 0,01 bis 25% Fe₂O₃, sowie von 5 FeO-Na₂O-SiO₂-Gläsern mit 0,1 bis 16% FeO fassen die Ergebnisse zusammen. Die hier angegebenen Fe₂O₃- bzw. FeO-Gehalte beziehen sich allerdings auf die Zusammensetzung des Gemenges, nicht etwa auf die durch Analyse sichergestellte Zusammensetzung der Gläser. Ein Vergleich mit den Werten der vorliegenden Arbeit ist daher quantitativ nicht möglich, und zwar aus den gleichen Gründen, die schon bei der Besprechung der Absorption im sichtbaren Spektralbereich dargelegt wurden.

Die Aufgabe vorliegender Arbeit bestand nun in Ergänzung der bisher besprochenen Untersuchungen darin, den Einfluß der in den Gläsern analytisch festgestellten Mengen an FeO und Fe₂O₃ auf die Ultrarot-Absorption von Natronsilikatgläsern quantitativ zu erfassen.

2. Versuchsanordnung und Ausführung der Messungen.

Als U.-R.-Spektrometer diente eine Spiegelanordnung nach Rubens mit der Verbesserung von Wadsworth zur Erhaltung der Einstellung auf Minimalablenkung³⁹⁾. Trotz der ungünstigen

³⁶⁾ W. W. Coblentz, W. B. Emerson und B. Long: Spectroradiometric investigation of the transmission of various substances. Scient. Pap. Bureau Stand., Nr. 325, Jg. 1918, S. 653.

³⁷⁾ Th. Dreisch: Die ultrarote Absorption von Farbgläsern in Salzlösungen. Ztschr. f. Phys., Bd. 40, Jg. 1927, S. 714.

³⁸⁾ Th. Dreisch: Die Absorption von optischen Gläsern in Borax unterhalb 4,1 μ . Ztschr. f. Phys., Bd. 42, Jg. 1927, S. 428.

³⁹⁾ Siehe Geiger-Scheel, Handbuch d. Physik, XVIII, S. 646 und 720.

Dispersion in NaCl zwischen 1 und 4 μ mußte mit einem Steinsalzprisma gearbeitet werden, da ein Flußspatprisma nicht beschafft werden konnte. Der abbildende Hohlspiegel hatte eine Brennweite von 360 mm. Als Lichtquelle diente ein Nernststift für 110 Volt Gleichstrom, der mit 1 Amp. betrieben wurde. Zur Konstanthaltung der Stromstärke war vor den Stift ein dazu abgestimmter Eisenwasserstoffwiderstand geschaltet. Als Empfänger für die Strahlung diente eine Kupferoxydul-Photozelle nach B. Lange⁴⁰⁾. Der Wirkungsgrad dieser Zelle ist nach ihrem Autor im sichtbaren Gebiet um rund eine Zehnerpotenz gegenüber den Alkalizellen gesteigert, während jene im Ultrarot bekanntlich überhaupt nicht mehr anzusprechen vermögen. Die Leistung der Langezelle wird dadurch erreicht, daß die Photoelektronen direkt aus der Cu-Elektrode in eine Cu₂O-Zwischenschicht gelangen, die mit der 2. Elektrode in unmittelbarem Kontakt steht. Die Austrittsarbeit der Elektronen in einen Halbleiter wie Cu₂O ist sehr viel geringer als bei dem Austritt in ein Vakuum. Die Zelle ist ultrarotempfindlich und arbeitet ohne Ermüdungserscheinungen, ihre Grenzwellenlänge liegt bei etwa 6 μ .

Eichung: Die Skala der Trommel zur Drehung des Prismenstückes war so eingeteilt, daß 100 Skalenteile 12 Bogenminuten entsprachen. Eine Verschiebung um 8,33 Skalenteile bedeutete also eine Änderung des Winkels um 1'.

Zur Justierung des Apparates wurde die gelbe Hg-Linie $\lambda = 0,579$ auf die Spaltmitte eingestellt und die zugehörige Trommelstellung als $30,12 \pm 0,05$ Skalenteile abgelesen.

Die Dispersion des Steinsalzprismas wurde aus Kohlrusch⁴¹⁾ entnommen. Die dort gegebenen Werte von $\Delta\alpha$ wurden in Abhängigkeit von den Wellenlängen aufgetragen und die Zwischenwerte graphisch interpoliert.

In der auf diese Weise erhaltenen Darstellung wurde die Winkeldifferenz zwischen $\Delta\alpha^{0,579}$ und einer anderen Wellenlänge λ aufgesucht, sie sei $\Delta\alpha'$. Dann bedeutet $\Delta\alpha' \cdot 8,38$ die Anzahl der Skalenteile, um die die Trommel von der Ausgangsstellung aus gedreht werden muß, damit das Licht der Wellenlänge λ das Prisma symmetrisch durchsetzt.

Ausführung der Messungen: Die Spaltbreiten betragen im allgemeinen 0,5 mm, wurden jedoch gelegentlich auf 0,75 mm erweitert. Der Photostrom wurde mit einem Spiegelgalvanometer gemessen, dessen Empfindlichkeit 10⁻⁹ Amp. je Skalenteil betrug. Ein Blechgehäuse um das Spiegelspektrometer verhinderte das Eindringen von Nebenlicht. In der anderen senkrechten Wand dieses Schutzkastens befand sich vor dem Eintrittsspalt eine mit einer Klappe

versehene Oeffnung für das einfallende Licht. Im Innern des Schutzgehäuses war ein schwenkbarer Halter angebracht, der als Träger für die Glasplättchen diente. Er konnte durch einen Hebel bewegt werden, der durch ein Loch in der Decke des Kastens hindurchgeführt war. So war es möglich, das Glasplättchen, dessen Absorption gemessen werden sollte, in den Strahlengang einzuschwenken, ohne daß der Schutzkasten geöffnet werden mußte. Bei jeder Wellenlänge wurde unmittelbar hintereinander abwechselnd mit und ohne Einschaltung des Glasplättchens in den Strahlengang gemessen, um die Gewähr dafür zu haben, daß die Lichtstärke bei beiden Messungen genau die gleiche war. Die Konstanz der Stromstärke, mit welcher der Nernststift brannte, wurde dauernd kontrolliert.

Da von 1 μ aufwärts die Empfindlichkeit der Photozelle sehr stark stieg, wurde der Ausschlag des Galvanometers durch Zuziehen einer vor der Eintrittsöffnung angebrachten Blende reguliert. Die Reflexion an der vorderen und der hinteren Wand des Glasplättchens wurde nicht gemessen. Ihre Berücksichtigung hätte nur eine Parallelverschiebung der Absorptionskurven zur Folge gehabt, da zur Messung im U.-R. jedes Glas nur in einer Schichtdicke verwendet wurde. Bei der Berechnung der zu Vergleichszwecken notwendigen Durchlässigkeitskurven wurden dagegen die Reflexionsverluste in Rechnung gesetzt (siehe weiter unten).

Die relativ großen Spaltbreiten von 0,5 bis 0,75 mm wurden durch die nicht sehr hohe Empfindlichkeit des Galvanometers bedingt. Sie bewirken, daß nicht exakt bei der angegebenen Wellenlänge, sondern im Mittel über einen größeren Wellenlängenbereich gemessen wurde. Dieser Nachteil ist insofern nicht störend, als eine Untersuchung von Feinstrukturen in den Absorptionsbanden nicht zu den Aufgaben der vorliegenden Arbeit gehört.

Berechnung: Im Gegensatz zu den bisher erschienenen Veröffentlichungen wird bei den Eisengläsern wie im sichtbaren Gebiet auch bei den U.-R.-Messungen der molekulare Extinktionskoeffizient als Maß der Absorption berechnet. Es zeigte sich, daß aus den Abweichungen vom Beerschen Gesetz wichtige Schlüsse auf die Wirkung der verschiedenen Oxydationsstufen und Bindungsverhältnisse gezogen werden können.

Die Berechnung erfolgte nach dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$J_1 = J_0 \cdot e^{-K \cdot c \cdot d}$$

$$\varepsilon = \frac{\log \frac{J_0}{J_1}}{c \cdot d} = \frac{E}{c \cdot d} \quad (\text{Siehe auch Seite 9.})$$

In den Kurven der Bilder 5 bis 7 sind die Extinktionskoeffizienten für die einzelnen Gläser in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Wegen der sehr großen Werte für ε bei den FeO-haltigen Gläsern ist in Bild 5 ein kleinerer Ordinatenmaßstab als in den Bildern 6 und 7 angewandt.

⁴⁰⁾ B. Lange: Ueber eine neue Art von Photozellen. Phys. Ztschr., Bd. 31, Jg. 1930, S. 139.

⁴¹⁾ Kohlrusch, Lehrbuch der prakt. Physik, 15. Aufl. 1927, Tabelle 25.

3. Vergleich der Ergebnisse untereinander.

Absorptionsbande zwischen $0,7$ und 2μ .

Die Bilder 5 bis 7 zeigen, daß alle Eisengläser eine Absorptionsbande zwischen $0,7$ und 2μ aufweisen, deren Maximum in etwa $1,1 \mu$ liegt. Für die Eisengläser gilt auch im U.-R.-Gebiet das Beer'sche Gesetz nicht streng, die ϵ -Kurven stimmen keineswegs bei allen Gläsern überein, d. h. die U.-R.-Absorption hängt nicht nur von dem Fe-Gehalt eines Glases ab. Bei näherer Untersuchung ergibt sich für die Lage des Absorptionsmaximums

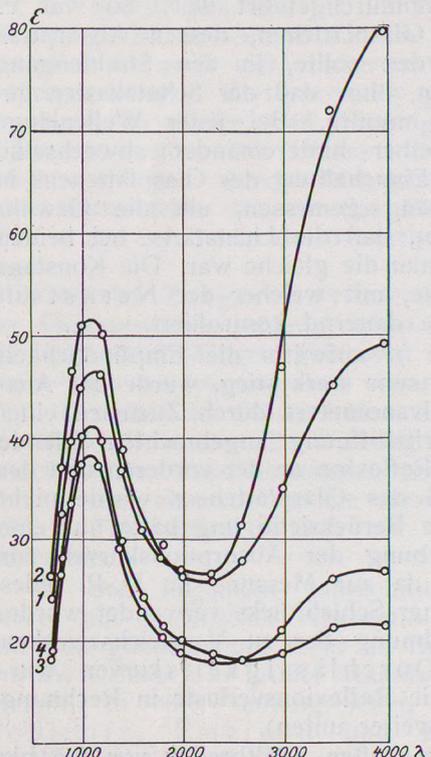


Bild 5. Extinktionskoeffizienten der FeO-Gläser Nr. 1 bis 4 im Ultrarot.

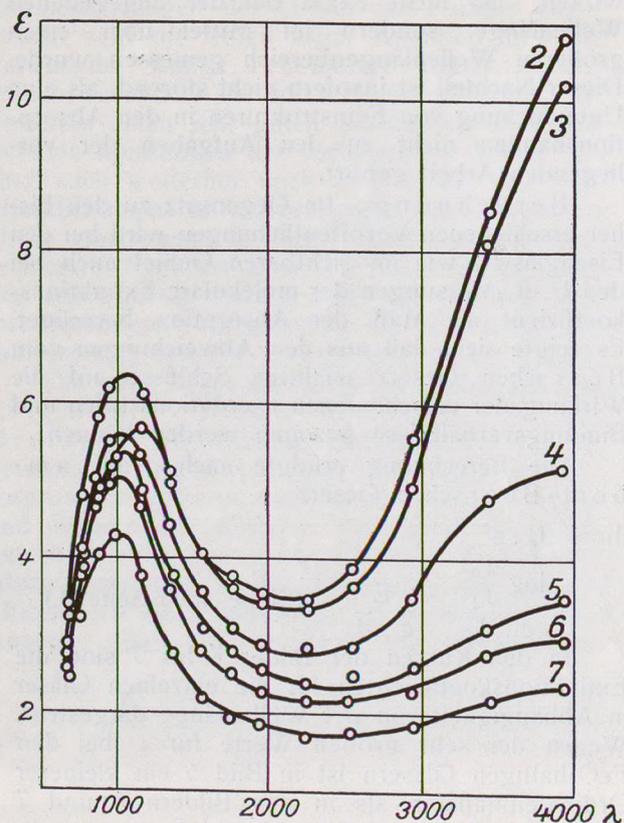


Bild 6. Extinktionskoeffizienten der Fe₂O₃-Gläser Nr. 2 bis 7 im Ultrarot.

folgende Gesetzmäßigkeit: Die Maximalwerte sind um so größer, je größer der %-Gehalt an zweiwertigem Eisen, bezogen auf den Gesamteisen-gehalt der Gläser ist.

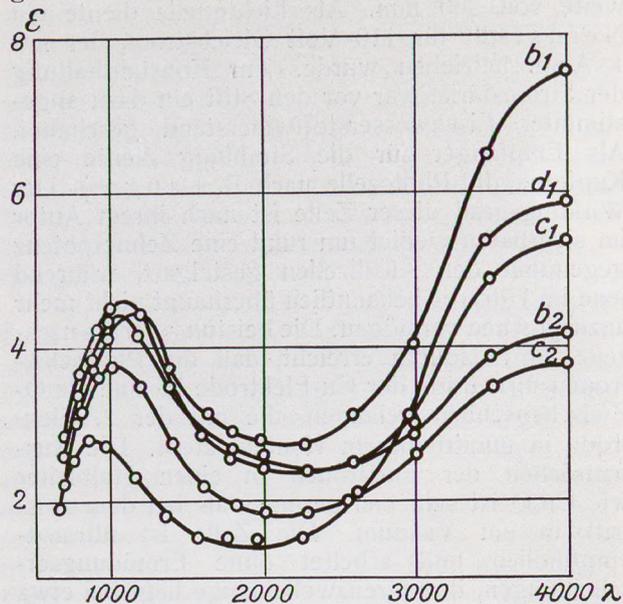


Bild 7. Extinktionskoeffizienten der Eisengläser d₁, c₂, c₁, b₂, b₁ mit wachsendem Alkaligehalt der Grundgläser, im Ultrarot.

Zur Veranschaulichung, wie stark die Absorption von dem Gehalt an FeO abhängt, sind in Bild 8 die ϵ -Werte von zwei Gläsern mit gleichem Fe- und verschiedenem Fe₂O₃- und FeO-Gehalt in gleichem Maßstab aufgetragen.

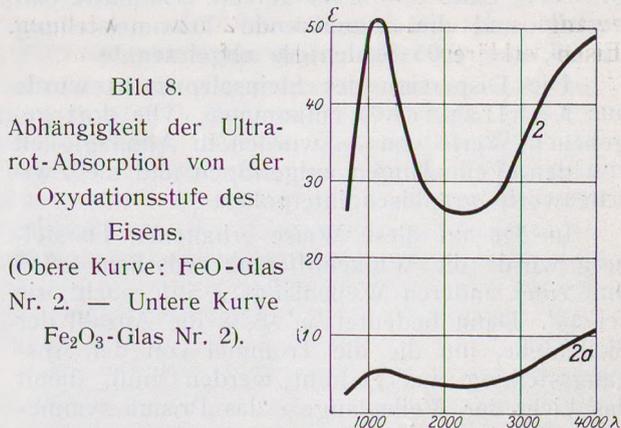


Bild 8. Abhängigkeit der Ultrarot-Absorption von der Oxydationsstufe des Eisens. (Obere Kurve: FeO-Glas Nr. 2. — Untere Kurve Fe₂O₃-Glas Nr. 2).

In Bild 9 sind die Werte: % 2-wertiges Eisen (bezogen auf den Gesamteisen-gehalt) sowie Höhe des Maximums der U.-R.-Absorption bei $1,1 \mu$

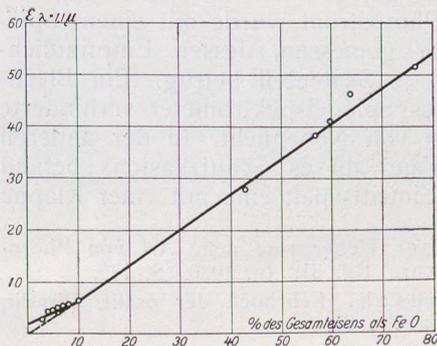


Bild 9. Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten (für $\lambda = 1,1 \mu$) von dem Prozentgehalt an FeO (bezogen auf den Gesamteisen-gehalt).

für alle Gläser in Abhängigkeit voneinander aufgetragen. Wie man sieht, ist die Höhe des Absorptionsmaximums der Bande bei $1,1 \mu$ ein Maß für den FeO-Gehalt der Gläser. Allerdings lassen sich nur die ϵ -Werte der Gläser mit mehr als 10% 2-wertigen Eisens im Gesamteisengehalt durch eine Gerade verbinden, die annähernd durch den 0-Punkt des Koordinatensystems geht. Die Gläser mit niedrigerem FeO-Gehalt weichen mit den ϵ -Werten von dieser Geraden ab. Wenn man diese Werte untereinander verbindet und diese Gerade auf 0% FeO extrapoliert, so zeigt sich, daß auch reine Fe_2O_3 -Gläser bei $1,1 \mu$ eine, wenn auch kleine, Absorption haben. Da es nicht gelang, völlig FeO-freie Gläser zu schmelzen, ist es bei der außerordentlich starken Absorption schon kleinster FeO-Mengen nicht möglich gewesen, die Absorption von reinem Fe_2O_3 in Gläsern zu messen. Immerhin ist aus den soeben angeführten Gründen anzunehmen, daß auch Fe_2O_3 eine Absorptionsbande im kurzwelligen U.-R. bei Gläsern bewirkt. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Fe_2O_3 -Bande bei kürzeren Wellen liegt als die ungleich stärker ausgebildete FeO-Bande. Dies zeigt ein Vergleich des Bildes 6 mit Bild 5: der Anstieg der Kurven in Bild 6 ist nicht so steil wie der in den Kurven des Bildes 5. Die Banden des Bildes 6 entstanden wahrscheinlich durch Ueberlagerung der schwachen Fe_2O_3 -Bande und der starken FeO-Bande, welche selbst in diesen nahezu reinen Fe_2O_3 -Gläsern noch stärker ausgebildet ist als die Fe_2O_3 -Bande.

Die Absorptionsbande bei 1μ läßt sich zwanglos durch den Gehalt an 2- bzw. 3-wertigem Eisen erklären; sie beruht auf der Absorption durch das 2- bzw. 3-wertige Fe-Ion. Dreisch, welcher Absorptionsmessungen unterhalb 2μ an Metallen in Lösungen und in Gläsern vornahm, stellte fest, daß in diesem Gebiet nur bei gefärbten Substanzen Absorptionen auftreten. Er unterschied die zwischen $0,7$ und 2μ liegenden Banden als Elektronenschwingungsspektren von den Banden, die bei höheren Wellenlängen durch komplexe Kationen und Anionen hervorgerufen werden.

Die alkalireichen Gläser des Bildes 7, die eine so spezifische Absorption im sichtbaren Gebiet zeigten, unterscheiden sich in ihrer U.-R.-Absorption unterhalb von 2μ in nichts von den alkaliarmen Gläsern. Die Höhe des Absorptionsmaximums ist in derselben Weise abhängig vom

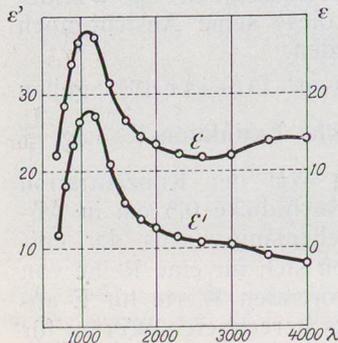


Bild 10 a, b.
Nicht korrigierte (ϵ) und korrigierte (ϵ') Extinktionskoeffizienten des Fe_2O_3 -Glases Nr. 4/II (im Ultrarot).

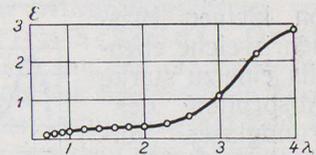
FeO-Gehalt, wie es für die Fe_2O_3 -Gläser Nr. 1 bis 7 bereits besprochen wurde. Dies geht auch aus Bild 7 deutlich hervor.

Auch die Absorptionskurven des sulfidüberfärbten Fe_2O_3 -Glases Nr. 4/II Bild 10a ist nur durch den FeO-Gehalt bedingt. Ein Einfluß des „Sulfidgelb“ auf die U.-R.-Absorption besteht also nicht.

Ultrarot-Absorption von 2 bis 4μ .

Während in dem Gebiet bis 2μ nur das 2- oder 3-wertige Eisen die Absorption des Glases bestimmt, tritt oberhalb von 2μ das Grundglas als neue absorbierende Komponente hinzu. In den Bildern 5, 6, 7 ist also von 2μ an nicht mehr eindeutig zu erkennen, welchen Einfluß das Eisen und welchen das Grundglas auf die Absorption ausübt. Auf Grund folgender Ueberlegung wurde versucht, die Wirkung des Eisens und des Grundglases doch noch mehr im einzelnen zu verfolgen. Wenn die Extinktion des

Bild 11.
Extinktion des Grundglases $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ (für 1 cm Dicke). [λ in μ gemessen.]



Grundglases aus einer besonderen Meßreihe bekannt ist — sie sei für ein 1 cm dickes Plättchen gleich E_g —, so ist die Extinktion des in dem Glase gelösten Eisens bei Annahme additiven Verhaltens der Extinktion

$$\epsilon' = \frac{E - E_g \cdot d}{c \cdot d}$$

In den Bildern 12, 13 und 10b sind die so berechneten korrigierten ϵ' -Werte für FeO- und

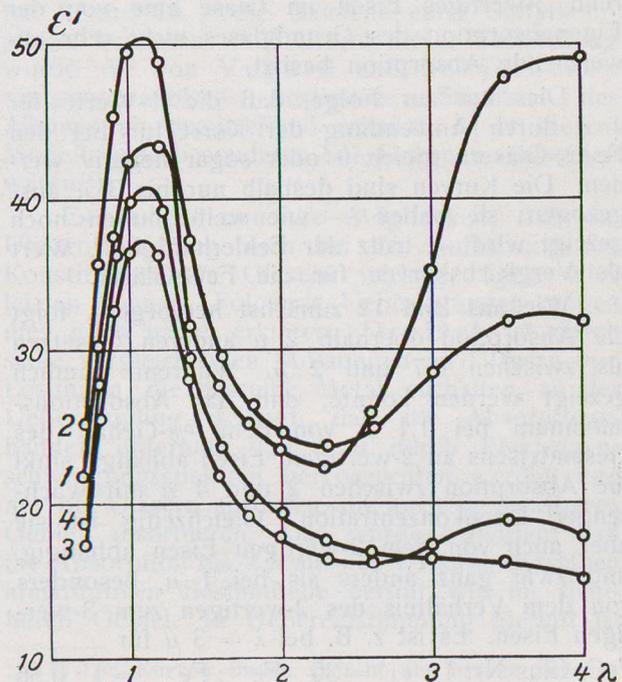


Bild 12. Korrigierte Extinktionskoeffizienten (ϵ') der FeO-Gläser Nr. 1 bis 4 im Ultrarot. [λ in μ gemessen.]

Fe₂O₃-Gläser in Abhängigkeit von λ dargestellt. Bild 11 gibt die E_g -Werte des Grundglases für ein Plättchen von 1 cm Dicke.

Für Gläser mit anderem Grundglas als Na₂O · 3 SiO₂ ist von der Berücksichtigung der Absorption des Grundglases abgesehen worden. Die u. U. vorhandene Abhängigkeit des ϵ von der FeO-Konzentration jenseits von 2 μ wird also in dem Kurvenbild 7 vom Einfluß der Absorption des Grundglases überlagert.

Die Extinktionen des Grundglases sind sicher etwas zu hoch, da es nicht gelang, das Glas völlig eisenfrei zu schmelzen, es enthielt noch 0,01% Fe; außerdem war es nicht ganz frei von kleinen Bläschen, welche ebenfalls eine zu starke Absorption des Grundglases vortäuschen. Die Korrektur E_g ist also etwas zu groß angesetzt. Der Einfluß dieses Fehlers macht sich bei den FeO-Gläsern naturgemäß weniger stark bemerkbar als bei den Fe₂O₃-Gläsern, weil die Absorption des 2-wertigen Eisens im Verhältnis zu der Absorption des Grundglases sehr groß ist, während 3-wertiges Eisen im Glase eine von der Eigenabsorption des Grundglases nicht sehr abweichende Absorption besitzt.

Dies hat zur Folge, daß die ϵ' -Werte für 4 μ durch Anwendung der Korrektur bei den Fe₂O₃-Gläsern gleich 0 oder sogar negativ werden. Die Kurven sind deshalb nur bis 3 μ ausgezogen; sie haben — wie weiter unten noch gezeigt wird — trotz der Fehlerhaftigkeit, Wert als Vergleichskurven für die FeO-Gläser.

Wie aus Bild 12 zunächst hervorgeht, folgt die Absorption oberhalb 2 μ anderen Gesetzen als zwischen 0,7 und 2 μ . Während nämlich gezeigt werden konnte, daß das Absorptionsmaximum bei 1,1 μ von dem %-Gehalt des Gesamteisens an 2-wertigem Eisen abhängt, sinkt die Absorption zwischen 2 und 4 μ mit wachsender Eisenkonzentration. Gleichzeitig ist sie aber auch von dem 2-wertigen Eisen abhängig, und zwar ganz anders als bei 1 μ , besonders von dem Verhältnis des 2-wertigen zum 3-wertigen Eisen. Es ist z. B. bei $\lambda = 3 \mu$ für

FeO-Glas Nr. 1 $\epsilon_1' = 36$ $Fe^{2+} : Fe^{3+} = 1 : 0,56$
 Fe₂O₃-Glas Nr. 3 $\epsilon_2' = 2$ $Fe^{2+} : Fe^{3+} = 1 : 8,89$
 Daraus ergibt sich für die Verhältnisse von $\epsilon_1' / \epsilon_2'$

und Fe^{2+} / Fe^{3+} in erster Annäherung $\frac{36}{2}$ und $\frac{8,89}{0,56}$ bzw. 18 und 16, d. h.: der Extinktionskoeffizient nimmt um so höhere Werte an, je mehr 2-wertiges Eisen im Verhältnis zum 3-wertigen Eisen in einem Glase enthalten ist.

Außerdem macht sich eine Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Fe-Konzentration bemerkbar; nur so ist zu erklären, daß das FeO-Glas 2 mit verhältnismäßig höherem Gehalt von 2-wertigem Eisen kleinere ϵ' -Werte aufweist als das FeO-Glas 1. Ebenso sind die ϵ -Werte des FeO-Glases Nr. 4 niedriger als die des FeO-Glases Nr. 3, obgleich das FeO-Glas Nr. 4 verhältnismäßig mehr FeO enthält.

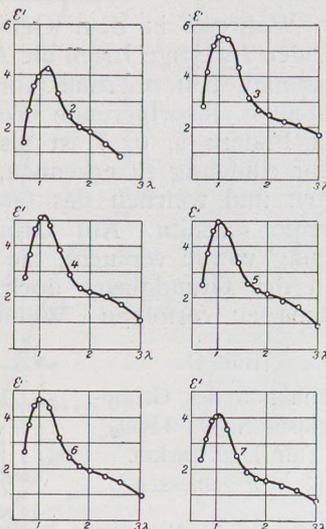


Bild 13. Korrigierte Extinktionskoeffizienten (ϵ') der Fe₂O₃-Gläser Nr. 2 bis 7 im Ultrarot. [λ in μ gemessen.]

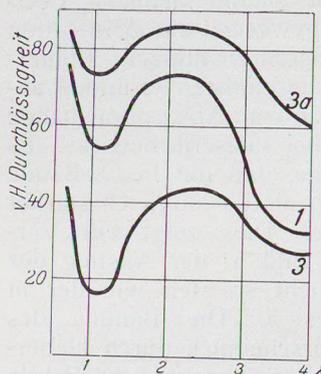


Bild 14. Durchlässigkeitskurven von Gläsern gleicher Schichtdicke ($d = 0,0715 \text{ mm}$) im Ultrarot.

[λ in μ gemessen.]

Obere Kurve: Fe₂O₃-Glas Nr. 3. — Mittlere Kurve: FeO-Glas Nr. 1. — Untere Kurve: FeO-Glas Nr. 3.

Diese Erscheinung kommt in einer etwas anderen Art auch in Bild 14 zum Ausdruck. Hier ist die Durchlässigkeit von zwei FeO-Gläsern und einem Fe₂O₃-Glas dargestellt, und zwar für Plättchen gleicher Schichtdicke, so daß Verschiedenheiten der Kurven nur durch die FeO- bzw. Fe₂O₃-Gehalte der Gläser bedingt sind. Von etwa 2,5 μ an nähern sich die Kurven der FeO-Gläser einander immer mehr. Dies könnte man dahin deuten, daß zwischen 2,5 und 4 μ andere konstitutive Bestandteile absorbierend wirken als unterhalb 2 μ , und daß die Zahl dieser Bestandteile nicht proportional der Konzentration des Eisens im Glase wächst.

4. Vergleich der Ergebnisse mit denen anderer Arbeiten.

Zsigmondy²⁹⁾ wies darauf hin, daß Eisen im Glase sehr viel stärker absorbiert als in wäßrigen Lösungen. Da er nur ungefähre Angaben über die Eisengehalte seiner Gläser bringt und auch nur die Gesamtdurchlässigkeit für Wärmestrahlung maß, mußte diese seine Ansicht noch einmal nachgeprüft werden.

Die Messungen von Dreisch³⁷⁾ geben andererseits die dekadische Extinktion $E = \lg \frac{J_0}{J}$ für eine FeSO₄-Lösung von der Konzentration 1 Mol/Liter und der Schichtdicke 0,5 cm in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Aus der entsprechenden Kurve lassen sich für eine Reihe von Wellenlängen die zugehörigen Werte für E ablesen und mit den daraus berechneten Werten für

den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d}$ vergleichen (Tafel 5). In dieser sind die entsprechenden Werte für das FeO-Glas Nr. 2 angegeben, wobei die Konzentration in diesem Fall auch in Mol/Liter berechnet ist. Da mit der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die Färbung durch FeO in dem Gebiet von 1μ gerechnet werden kann und der durch die etwaige Absorption von Fe_2O_3 verursachte Fehler sehr gering ist, lassen sich die so erhaltenen Werte für FeO in wäßriger Lösung und FeO im Glase gelöst direkt miteinander vergleichen. Es zeigt sich, daß FeO im Glase einen mehr als 10 mal größeren Wert für den Extinktionskoeffizienten besitzt als das im Wasser gelöste zweiwertige Eisen, wodurch die oben erwähnte Ansicht Zsigmondys bestätigt wird.

Zahlentafel 5.

Vergleich der Absorption von Eisen, gelöst in Glas bzw. Wasser.

FeO-Glas Nr. 2
 Prozentgehalt FeO = 0,87
 $d = 0,0715 \text{ cm}$
 Spez. Gew. $s = 2,44$
 Konzentration $c = \frac{24,4 \cdot 0,87}{71,8} \text{ Mol/Lit.}$
 $c = 0,2957$
 $c \cdot d = 0,0211$

λ	E	$\varepsilon_{\text{Glas}}$	λ	E	$\varepsilon_{\text{Glas}}$
700	0,30	14,2	1000	0,58	27,5
800	0,42	20,0	1200	0,57	27,2
900	0,53	25,2	1400	0,45	21,1

FeSO_4 -Lösung nach Dreisch
 Konzentration $c = 1 \text{ Mol/Liter}$
 $d = 0,5 \text{ cm}$

$$c = \frac{E}{0,5}$$

λ	E	$\varepsilon_{\text{Lösung}}$	λ	E	$\varepsilon_{\text{Lösung}}$
750	0,32	0,65	1000	0,88	1,80
800	0,50	1,00	1120	0,75	1,50
930	0,91	1,80	1250	0,63	1,30

Um einen bequemen Vergleich mit solchen Arbeiten zu ermöglichen, in denen die Durchlässigkeit in % als Maß der Absorption angegeben worden ist, ist diese Größe für einige Gläser berechnet worden. Bild 14 zeigt die Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der Wellenlänge. Bei der Berechnung wurde die Reflexion berücksichtigt. Sie ist nach der Fresnelschen Gleichung $R = 2 \cdot \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$ (bei Berücksichtigung der Reflexion an der vorderen und hinteren Wand des Glasplättchens). Nimmt man einen mittleren Brechungsindex von $n = 1,5$ an, so sind die Verluste, die eine Lichtquelle der Intensität 1 durch Reflexion erleidet, gleich 0,04 d. h. insgesamt 8%. Wie die Messungen von

Dreisch gezeigt haben, kann man mit einer Reflexion von rund 10% rechnen. Da das in das absorbierende Glasplättchen eindringende Licht gleich der Differenz des durchgehenden Lichtes und der Reflexionsverluste ist, so muß in der Formel $\lg \frac{J_0}{J} = E$ die gemessene aufgestrahlte Intensität J_0 stets um 10% verkleinert werden.

Im Anschluß hieran wurde die Durchlässigkeit für alle Gläser für ein und dieselbe Schichtdicke berechnet. Es ist

$$\lg D = 2 - \frac{E \cdot d_1}{d}$$

wobei d_1 die gewünschte Schichtdicke und d die Schichtdicke ist, bei der die Messung erfolgte. Die charakteristische Bande bei $1,1 \mu$ macht die Gläser sogleich als FeO-haltig kenntlich. Die Bande ist unabhängig vom Grundglas, wie auch ein Vergleich mit den Absorptionskurven von technischen Gläsern nach Coblenz*) zeigt.

In Bezug auf die Absorptionskurven von FeO-Gläsern von Fritz-Schmidt, Gehlhoff und Thomas fällt auf, daß die Bande bei $1,1 \mu$ nicht in der gewöhnlich beobachteten Form ausgebildet ist. In Uebereinstimmung mit Bild 14 tritt jedoch gegen 4μ eine deutliche Konvergenz der Kurven auf.

5. Ultrarot-Absorption und Konstitutionsforschung.

Die Ultrarotforschung ist bisher bereits erfolgreich zur Aufklärung der Konstitution kristallisierter Verbindungen herangezogen worden, z. B. wurde durch Absorptions- bzw. Reflexionsmessungen an Sulfaten durch das Auffinden zweier deutlicher, allen Sulfaten gemeinsamer Banden bei 9 und 16μ die Existenz eines Sulfatkomplexes bewiesen. Auf Grund dieser Feststellung wurde die von Vegard und Schjelderup röntgenographisch bestimmte Struktur des Alaunes als unzutreffend erkannt, da in diesem Modell keine besonderen SO_4 -Gruppen vorhanden waren⁴²⁾.

Es besteht nun die Möglichkeit, daß die Ultrarotforschung auch bei der Aufklärung der Konstitution von Gläsern wichtige Hilfe leisten können. Folgende Ueberlegungen mögen dies noch näher erklären. Dreisch ist durch seine vergleichenden Messungen an Gläsern und Lösungen, die dasselbe Metall enthalten, zu der Ueberzeugung gelangt, daß die Absorptionsbanden unterhalb von 2μ durch Elektronenschwingungsspektren hervorgerufen werden und nur bei Gläsern auftreten, die auch im sichtbaren Gebiet absorbieren. Das würde bedeuten, daß die Absorption bis 2μ auf der Wirkung derselben konstitutiven Bestandteile beruht wie im sichtbaren Gebiet. In Uebereinstimmung hiermit ist

*) Die Kurven finden sich in der bereits zitierten Arbeit, und zwar Fig. 18, S. 670, und Fig. 11, S. 664.

⁴²⁾ L. Vegard und H. Schjelderup: Ann. d. Phys., Bd. 54, Jg. 1917, S. 146.

durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nachgewiesen, daß bei den FeO-Gläsern die Bande bei $1,1 \mu$ genau wie die Absorption im sichtbaren Rot und in direkter Fortsetzung der bereits bei $600 m\mu$ einsetzenden Absorption auf dem Gehalt an 2-wertigem Eisen beruht.

Erst jenseits von 2μ bis in die Gegend von 20μ treten dann die Banden der komplexen Anionen (z. B. von CO_3 sowie von B_2O_3 , SiO_2) auf. Auch Kationen, sofern sie komplexer Natur sind, erzeugen oberhalb 2μ Banden. Reinkober⁴³⁾ wies dies für Ammonsalze nach, bei denen bei 32 , 59 und 71μ die Banden des komplexen Kations NH_4^+ liegen.

Es wäre nun denkbar, daß die Absorption der FeO-Gläser zwischen 2 und 4μ ein Anzeichen für das Vorhandensein komplexer Eisenkieselsäureionen ist. Bei den alkalireichen Gläsern, deren starke Absorption im sichtbaren Gebiet durch Annahme von Ferritionen gedeutet werden, sind bis 4μ keine typischen Banden gefunden, sie liegen also, wenn überhaupt vorhanden, wahrscheinlich bei erheblich höheren Wellenlängen.

Zusammenfassend würde man etwa folgenden Plan für eine weitere Erforschung der Konstitution der Eisengläser aufstellen können: Eine genaue Messung der U.-R.-Absorption im ganzen Gebiet zwischen 2 und 20μ ; Berücksichtigung der durch die Kieselsäure hervorgerufenen Banden und Erforschung der Abhängigkeit der Absorption von der systematisch geänderten Zusammensetzung der Gläser. Es besteht die Aussicht, daß derartige Untersuchungen erkennen lassen, ob die einzelnen Oxydationsstufen des Eisens nur in Kationen oder auch in Anionen vorliegen, oder ob sie außerdem noch komplexe Ionen bilden, und welcher Art diese Komplexe sind.

IV. Absorption der Eisengläser im Ultraviolett.

Die Frage, welchen Einfluß der Fe_2O_3 - und FeO-Gehalt von Gläsern auf deren Absorption im U.-V. ausüben, ist durch die Arbeiten von Starkie und Turner⁴⁴⁾ und von Rütten-

⁴³⁾ O. Reinkober: Zeitschr. f. Phys., Bd. 3, Jg. 1920, S. 1; Bd. 5, Jg. 1921, S. 192.

⁴⁴⁾ D. Starkie und W. E. S. Turner: The ultraviolet light transmission of some colourless bottle glasses. J. Soc. Glass Techn., Bd. 12, Jg. 1928, S. 27 bis 31. (Ref. Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, H. 4, S. 200—201).

⁴⁵⁾ D. Starkie und W. E. S. Turner: Ultraviolet light transmitting glasses. J. Soc. Glass Techn., Bd. 12, Jg. 1928, S. 306—324. (Ref. Glastechn. Ber., 9. Jg. 1931, H. 11, Abt. 15).

Dieselben: The influence of ferric oxide cont. on the light transmission of soda-lime silica-glass with special reference to the ultraviolet. J. Soc. Glass Techn., Bd. 12, Jg. 1928, S. 324. (Ref. Glastechn. Ber., 9. Jg. 1931, H. 11, Abt. 15).

⁴⁶⁾ A. Rüttenauer: Physikalische Untersuchungen an Gläsern erhöhter Ultraviolett-durchlässigkeit. Sprechsaal, Bd. 61, Jg. 1928, Nr. 24, S. 467—468 [dort verdruckt 449—450]. (Ref. Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, H. 6, S. 311).

a uer⁴⁶⁾ im wesentlichen geklärt. Man weiß, daß beide Oxyde außerordentlich hohe Absorption bewirken, und zwar Fe_2O_3 in noch stärkerem Maße als FeO.

Es war deshalb nicht von Interesse für alle Gläser der vorliegenden Arbeit die Absorption im U.-V. zu bestimmen. Um jedoch festzustellen, wie die bisher nicht untersuchten Ferritgläser sich im Vergleich zu den Fe_2O_3 - und FeO-Gläsern verhalten, wurden von je einem Glas jeder Versuchsreihe Messungen im langwelligen U.-V. vorgenommen.

1. Ausführung der Messungen.

Die Messungen wurden mit einem Universal-spektrographen mit Quarzoptik von Schmidt & Haensch ausgeführt. Das ausgenutzte Öffnungsverhältnis war $1:24$. Die Spaltbreite betrug $0,1 \text{ mm}$, die Spaltlänge 6 mm . Die Plattengröße war 9×12 , verwendet wurden Agfa-Chromo-Isolar-Platten. Als Lichtquelle wurde eine Uviollampe der Firma Osram benutzt, die bei einem Verbrauch von 2 Amp. bei 220 Volt genügend Intensität in dem langwelligen U.-V. besitzt. Der sichtbare Teil des Spektrums wurde durch eine Blende am Kassettenspalt abgeschirmt. Die Glasplättchen, deren Absorption gemessen werden sollte, wurden auf einer Lochblende vor dem Spektrometerspalt angebracht. An dem Spektrographen war hinter dem Quarzprisma ein rotierender Sektor zur meßbaren Schwächung des Lichtes eingebaut.

Auf jede Platte wurde zunächst das Hg-Spektrum aufgenommen, um Bezugswellenlängen für die Auswertung der Platte zu erhalten. Dann folgten 7 Aufnahmen der Lichtquelle mit verschiedener Stellung des Sektors, so daß das Licht auf $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$ der ursprünglichen Intensität geschwächt wurde.

Nunmehr wurden nacheinander etwa 4 verschieden dicke Plättchen des zu untersuchenden Glases in den Strahlengang eingeschaltet und mit ungeschwächter Lichtquelle aufgenommen. Zum Schluß wurde noch einmal das Hg-Spektrum auf der Platte abgebildet. Jede Aufnahmeserie wurde 2 mal ausgeführt. Die Bilder 15 und 16 (S. 594) zeigen Abzüge der hergestellten Platten.

2. Auswertung der Platten.

Die Ausphotometrierung erfolgte durch Herrn Dr. Spiller von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg mit einem thermoelektrischen Plattenphotometer⁴⁷⁾, so daß die Galvanometer-Ausschläge ein Maß für die Durchlässigkeit der Platten darboten.

3. Berechnung und Ergebnisse.

Aus der prozentischen Durchlässigkeit berechnet sich die Extinktion nach der Gleichung

$$\lg D = \lg 100 - E$$

Aus der Extinktion wurde in bekannter Weise der Extinktionskoeffizient erhalten.

⁴⁷⁾ Spiller: Zeitschr. f. Instrumentenkunde, Bd. 47, Jg. 1927, S. 493.

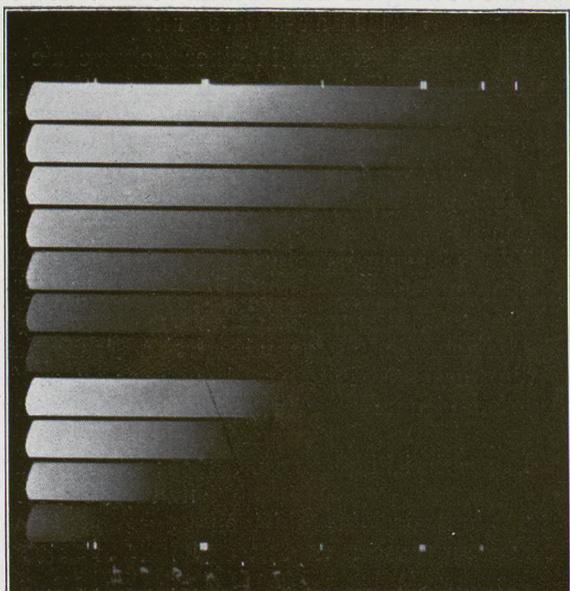


Bild 15. Spektrogramme der Durchlässigkeit des FeO-Glases Nr. 4 im Ultraviolett.

Bild 17 gibt die Darstellung der ϵ -Werte in Abhängigkeit von den Wellenlängen.

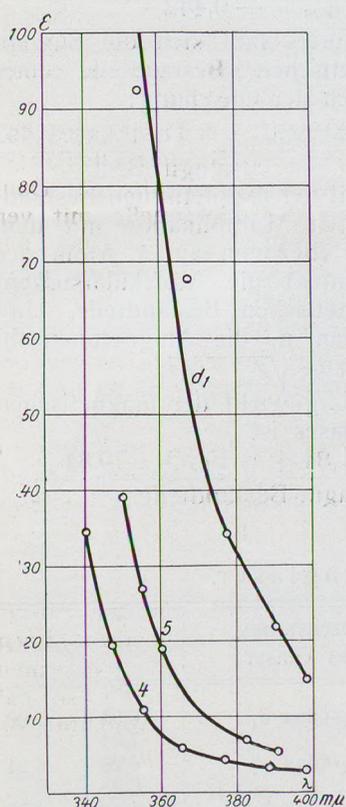


Bild 17.
Extinktionskoeffizienten dreier Eisengläser im Ultraviolett.
Kurve oben rechts: Fe₂O₃-Glas d₁.
" in der Mitte: Fe₂O₃-Glas Nr. 5.
" unten links: FeO-Glas Nr. 4.

Die Kurven zeigen die bereits bekannte stärkere U.-V.-Absorption von Fe₂O₃-Gläsern gegenüber derjenigen von FeO-Gläsern. Im Anschluß an die Absorption im Blau des sichtbaren Gebietes liegt auch im U.-V. die Absorption des ferrihaltigen Glases d₁ noch erheblich über derjenigen des gewöhnlichen Fe₂O₃-Glases.

Wie die Ansicht der photographischen Platte lehrt, befindet sich bei etwa 380 m μ bei dem Glase d₁ eine leichte Aufhellung als Wirkung einer schmalen Absorptionsbande. Bei der benutzten Art der Photometrierung bot es Schwierigkeiten, diese Bande im einzelnen auszu-

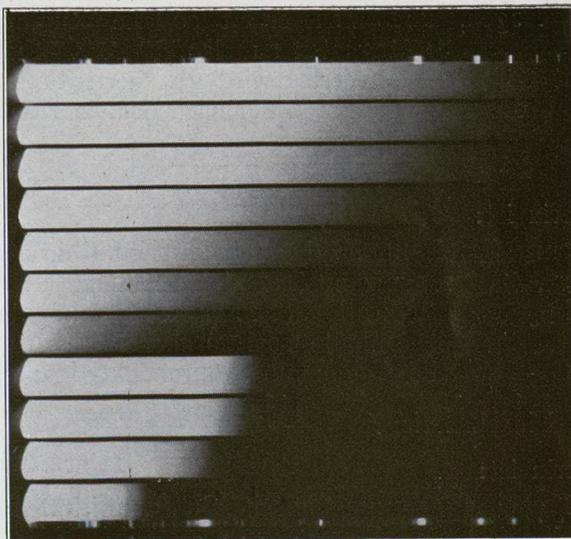


Bild 16. Spektrogramme der Durchlässigkeit des Fe₂O₃-Glases Nr. 5 im Ultraviolett.

messen. Es wurde deshalb hierauf verzichtet, mit umso mehr Berechtigung als auch in den anderen Spektralbereichen Feinstrukturuntersuchungen nicht ausgeführt worden sind.

B. Magnetometrische Messungen.

Die Oxyde des Eisens besitzen sehr verschiedene magnetische Suszeptibilitäten, von denen wiederum die Suszeptibilitäten der Eisensalze deutlich zu unterscheiden sind. Es wurde angenommen, daß mit Hilfe der magnetometrischen Messungen die Form, in welcher Eisen in Gläsern vorliegt, festgestellt werden könnte. Deshalb wurde von den Gläsern der vorliegenden Arbeit die magnetische Suszeptibilität bestimmt.

1. Apparatur.

Die magnetometrischen Untersuchungen wurden vorgenommen im anorganischen Institut der Technischen Hochschule Hannover, wo Herr Professor Biltz und Herr Professor Klemm mir eine magnetische Mikrowaage zur Verfügung stellten. Diese Apparatur ist nach den Angaben von E. Wedekind⁴⁸⁾ gebaut. An dem linken Waagebalken einer Mikrowaage wird an einem langen Faden ein Röhrchen mit der Versuchssubstanz so befestigt, daß es genau in der Mitte zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten hängt. Der Magnet wird mit einer Akkumulatorenbatterie von 18 Volt Spannung betrieben und kann maximal mit 6,5 Amp. belastet werden.

Die Messungen erfolgen so, daß das Röhrchen abwechselnd mit und ohne magnetisches Feld gewogen wird. Die Differenz zwischen einer Wägung bei z. B. 3,5 Amp. und 0 Amp. ist gleich der Zugkraft des Magneten auf das Röhrchen mit Inhalt. Von diesem Wert wird die

⁴⁸⁾ E. Wedekind: Zeitschr. angew. Chem., Bd. 41, Jg. 1928, S. 771—774.

Zugkraft des Magneten auf das leere Röhrchen abgezogen, und man erhält so die Zugkraft F_{Substanz} des Magneten auf den Röhrcheninhalt. Mit Hilfe dieses Wertes wird die Suszeptibilität χ je g der Substanz berechnet nach der Formel:

$$\chi \cdot 10^6 = \frac{F_{\text{Substanz}} \cdot \text{cm}_{\text{Substanz}}}{F_{\text{Hg}} \cdot g_{\text{Substanz}}} \cdot C$$

hierin ist:

- $\text{cm}_{\text{Substanz}}$ Füllhöhe der Substanz im Röhrchen
- g_{Substanz} angewandte Menge Substanz
- F_{Hg} Zugkraft des Magneten auf den Hg-Inhalt des Röhrchens,
- C die sogenannte Röhrchenkonstante.

Im Einzelnen ist $C = \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ Hg} \cdot g_{\text{Hg}}}{\text{cm Hg} \cdot D_{\text{Hg}}}$

hierin ist:

- $1 \text{ cm}^3 \text{ Hg}$ = magnetische Suszeptibilität für $1 \text{ cm}^3 \text{ Hg} = -2,58$
- D_{Hg} = Dichte des Hg bei Zimmertemperatur = 13,55
- g_{Hg} = Einwaage von Hg bei der Eichung des Röhrchens
- cm Hg = Füllhöhe des Hg im Röhrchen bei der Eichung.

Zur Eichung diente destilliertes Hg; gemessen wurde bei einem Polabstand von etwa 2 cm und bei 2 und 3,5 Amp. Stromstärke in den Magnetspulen.

Beispiel einer Messung:

Glas: Fe_2O_3 -Glas Nr. 4
4,97 cm Füllhöhe 0,3487 g Einwaage.

	0 Amp.	2 Amp.	3,5 Amp.
5,838748 g	5,840337 g	5,842544 g	
5,838742 „	5,840311 „	5,842526 „	
Δ = Gewichts-differ.)	1589	3796	
gegen 0 Amp.)	1569	3778	
Δ mittel	1579	3787	
Δ_1 für leeres Röhrchen	121	269	
$F_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ Glas 4 =	1458	3518	

Zahlentafel 6.

Die magnetische Suszeptibilität der Eisengläser.

Bezeichnung der Gläser	$\chi \cdot 10^6$	χ Mittel	Bezeichnung der Gläser	$\chi \cdot 10^6$	χ Mittel	Bezeichnung der Gläser	$\chi \cdot 10^6$	χ Mittel
FeO-Glas Nr. 1 .	0,68	0,68	Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 2 .	2,04	2,11	Fe ₂ O ₃ -Glas d ₁ . .	6,95	7,00
FeO-Glas Nr. 2 .	0,69	1,89		2,20		Fe ₂ O ₃ -Glas c ₁ . .	7,04	6,24
	1,87		Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 3 .	2,09	4,55	Fe ₂ O ₃ -Glas b ₁ . .	6,28	6,20
FeO-Glas Nr. 3 .	1,91	3,86		4,47		Fe ₂ O ₃ -Glas d ₂ . .	6,20	4,50
	3,80		Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 4 .	4,63	7,08		4,43	4,56
FeO-Glas Nr. 4 .	3,92	5,41		7,11		Fe ₂ O ₃ -Glas c ₂ . .	4,56	8,87
	5,25		Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 5 .	7,05	9,45		8,87	9,06
Fe ₂ O ₃ -Glas 4/II . .	5,58	7,63		9,62		Fe ₂ O ₃ -Glas b ₂ . .	9,25	10,60
	7,75		Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 6 .	9,36	11,71		10,60	10,78
Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 1 .	0,81	0,82		11,65		Fe ₂ O ₃ -Glas b ₂ . .	10,96	9,36
	0,84		Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 7 .	11,77	13,60		9,36	9,46
				13,42		Na ₂ O . 3 SiO ₂ . .	9,56	-0,41
				13,79			-0,43	-0,42

2. Messungen an den eisenhaltigen Silikat-Gläsern.

Die Gläser wurden in einer Achatschale zerkleinert und zwischen zwei Gazesieben abgeseibt, so daß alle Gläser in derselben Korngröße zur Wägung gelangten. Der Glasgrieß wurde in kleinen Portionen in das Röhrchen gefüllt und solange gerüttelt, bis die Schütthöhe nicht mehr abnahm.

Die Messungsergebnisse sowie die daraus berechneten Suszeptibilitäten sind für alle Gläser in Tafel 6 zusammengestellt.

Um den Einfluß des eisenfreien Grundglases auf die Suszeptibilität der Eisengläser zu prüfen, wurde ein eisenarmes Alkalisilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} + 3 \text{ SiO}_2$ ebenfalls gemessen.

Dieses Trisilikat enthielt noch: 0,005% Fe_2O_3 und 0,008% FeO

Wenn man für diese kleinen Mengen die von Honda gemessenen Suszeptibilitäten einsetzt — also für Fe_2O_3 $\chi \cdot 10^6 = 183,4$ gemessen an Salzen und für FeO $\chi \cdot 10^6 = 163,8$ gemessen an Salzen — so ergibt sich nach der Mischungsregel die Suszeptibilität χ des eisenfreien Glases nach der Formel:

$$99,987 \cdot \chi + 0,005 \cdot 183,4 + 0,008 \cdot 163,8 = 100 \cdot -0,42$$

$$\chi_{\text{eisenfr. Glas}} = -0,442$$

Mit Hilfe dieses Wertes läßt sich die Suszeptibilität der magnetischen Bestandteile eines Glases berechnen nach der Gleichung:

$$\chi \text{ d. magn. Best.} = \frac{100 \cdot \chi_{\text{Glas}} - \% \text{ Trisilikat} \cdot 0,442}{\% \text{ magn. Best.}}$$

Aus der Suszeptibilität der magnetischen Bestandteile ergibt sich durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht M (bezogen auf 1 Atom des magnetischen Elementes) die Molekularsuszeptibilität χ_m der magnetischen Bestandteile. Und hieraus errechnet man n , die Magnetonenzahl nach Weib: $n = 7,58 \sqrt{\chi_m \cdot 10^3}$

Das mittlere Molekulargewicht der magnetischen Bestandteile eines Glases ist

$$M = \frac{\% \text{ FeO} \cdot 71,84 + \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 79,84}{\% \text{ magn. Bestandteile.}}$$

Zahlentafel 7.
Die Suszeptibilität der magnetischen Bestandteile der Eisengläser.

Bezeichnung der Gläser	% FeO	% Fe ₂ O ₃	% magn. Bestandteile	$\chi \cdot 10^6$ der magn. Bestandteile	Mittl. Molek.-Gew. d. magn. Bestandteile	Magnetonen-zahl n
FeO-Glas Nr. 1 .	0,42	0,26	0,68	164,6	74,9	26,6
FeO-Glas Nr. 2 .	0,87	0,30	1,17	198,9	73,9	29,0
FeO-Glas Nr. 3 .	1,24	1,03	2,47	189,1	75,5	28,6
FeO-Glas Nr. 4 .	1,93	1,42	3,35	174,2	75,2	24,4
Fe ₂ O ₃ -Glas 4/II .	1,52	2,26	3,78	213,2	76,6	30,6
Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 1	0,07	0,50	0,57	221,0	78,9	31,6
Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 2	0,10	1,25	1,35	187,9	79,2	27,9
Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 3	0,24	2,37	2,51	190,8	79,1	29,4
Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 4	0,26	3,43	3,69	203,4	79,3	30,4
Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 5	0,32	4,66	4,98	198,2	79,7	30,1
Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 6	0,34	5,71	6,05	200,4	79,4	30,2
Fe ₂ O ₃ -Glas Nr. 7	0,35	6,85	7,20	195,7	79,4	29,9
Fe ₂ O ₃ -Glas d ₁ .	0,10	3,79	3,89	190,9	79,6	29,6
Fe ₂ O ₃ -Glas c ₁ .	0,17	3,29	3,46	192,7	79,4	29,7
Fe ₂ O ₃ -Glas b ₁ .	0,14	2,20	2,34	210,8	79,3	31,9
Fe ₂ O ₃ -Glas d ₂ .	0,07	6,09	6,16	153,8	79,8	26,6
Fe ₂ O ₃ -Glas c ₂ .	0,24	5,61	5,85	191,4	79,5	29,6
Fe ₂ O ₃ -Glas b ₂ .	0,24	4,45	4,69	146,7	79,4	25,9

Die mit den vorstehenden Gleichungen ausgerechneten Daten sind in Tafel 7 zusammengestellt.

3. Vergleich der Ergebnisse untereinander und mit Messungen anderer Forscher.

In Bild 18 sind auf der Abszisse die mittleren Molekulargewichte, auf der Ordinate die Suszeptibilitäten aufgetragen. Wenn das Eisen der Gläser vollständig in derselben Form vorliegen würde wie in Eisensalzen, so müßten theoretisch die Werte für $\chi \cdot 10^6$ auf der Geraden liegen, die den Wert $\chi \cdot 10^6 = 164$ für 2-wertiges Eisen

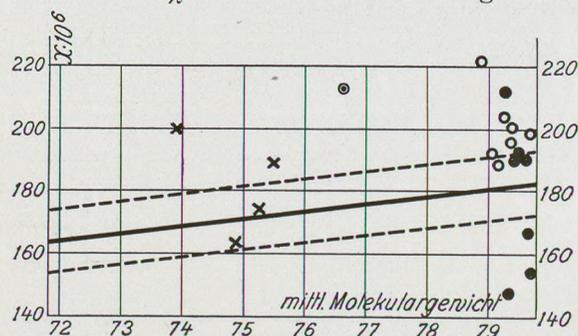


Bild 18. Suszeptibilitäten der magnetischen Bestandteile verschiedener Eisengläser in Abhängigkeit vom mittleren Molekulargewicht.

Es bezeichnen:
Kreuze = FeO-Gläser,
doppelter Kreis = Fe₂O₃-Glas Nr. 4/III,
Kreise = Fe₂O₃-Gläser mit dem Grundglas Na₂O . 3 SiO₂,
Punkte = Fe₂O₃-Gläser mit alkalireicheren Grundgläsern.

auf der linken Senkrechten, mit dem Wert $\chi \cdot 10^6 = 183$ für 3-wertiges Eisen auf der rechten Senkrechten verbindet.

Die Versuchsfehler würden eine Streuung bewirken, die etwa bis zu den gestrichelten Linien, die parallel zu der Geraden gezogen sind, gehen würden. Die $\chi \cdot 10^6$ -Werte der Eisengläser streuen jedoch mehr. Für $\chi \cdot 10^6$ für Fe₂O₃-Glas 1 = 221 und für $\chi \cdot 10^6$ für FeO-Glas 1 = 164 wäre dies insofern erklärlich, als es sich um Gläser mit wenig Fe handelt, bei denen kleine Differenzen bei der analytischen Bestimmung sich sehr stark bei der Berechnung der Suszeptibilitäten geltend machen. Jedoch auch bei Verwerfung dieser Zahlen ist in der Art der Streuung der anderen Werte kein Zusammenhang mit der Farbe oder der Zusammensetzung der Gläser erkennbar.

So gibt es z. B. braune Gläser mit ausgesprochen hohen und solche mit besonders niedrigen Suszeptibilitäten.

Aber wenn auch im Einzelnen für diese immerhin kleinen Differenzen keine Erklärung gefunden wurde, so werden die weiteren Ueberlegungen zeigen, daß doch einige wichtige Schlüsse aus den Ergebnissen der vergleichenden Messungen gezogen werden können.

Von Honda sind magnetometrische Messungen an Eisensalzen und an Eisenoxyd ausgeführt worden.

Er fand folgende Suszeptibilitäten je g:

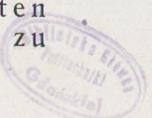
- für 3-wertiges Eisen gemessen an Salzen $\chi \cdot 10^6 = 186$
- für 2-wertiges Eisen gemessen an Salzen $\chi \cdot 10^6 = 164$
- für 3-wertiges Eisen gemessen an Eisenoxyd $\chi \cdot 10^6 = 20$.

Ein Wert für 2-wertiges Eisen, gemessen an Oxydul, fehlt noch.

Ein Vergleich mit Tafel 7 zeigt, daß die Suszeptibilität der magnetischen Bestandteile der Gläser zwischen 185 und 205 liegt, also etwa von der gleichen Größenordnung ist wie Honda sie für Eisensalze gemessen hat.

Immerhin ist bekannt, daß die Suszeptibilität stark von dem Verteilungsgrad abhängig sein kann; so zeigt feinverteiltes Eisen verringerten Ferromagnetismus. Obgleich also kein Ferromagnetismus in den Gläsern der vorliegenden Arbeit festgestellt wurde, ist diese Tatsache kein sicherer Nachweis dafür, daß Eisen nicht als feinverteiltes Metall oder als Fe₃O₄ in Gläsern vorliegen kann.

Zieht man jedoch in Betracht, daß die gemessene Suszeptibilität mit einem mittleren Wert von etwa 190 sehr nahe bei den für Eisensalze charakteristischen von 160 und 180 liegt, so scheint die oben gemachte Annahme von der Ionenform des in Gläsern gelösten Eisens die größte Berechtigung zu besitzen.



Zusammenfassung.

Es werden systematische Schmelzversuche an FeO- und Fe₂O₃-Gläsern mit Natronsilikatglas als Grundglas vorgenommen.

Die Absorption der analytisch genau definierten Gläser wird im sichtbaren Licht, im kurzwelligeren Ultrarot und im langwelligeren Ultraviolett spektralphotometrisch bestimmt.

Zur Aufklärung der Konstitution der Eisen-silikatgläser werden orientierende Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung

(Berlin-Dahlem) ausgeführt. Herrn Professor Dr. W. Eitel spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das rege Interesse und die Unterstützung bei der Bearbeitung der Aufgaben meinen aufrichtigen Dank aus.

Ebenso möchte ich an dieser Stelle Herrn Professor Dr. W. Biltz, in dessen Institut für anorganische Chemie in Hannover die magnetischen Messungen vorgenommen wurden, für die freundliche Ueberlassung der magnetischen Mikrowaage danken. Auch Herrn Professor Dr. W. Klemm bin ich für die Einführung in die Technik der magnetischen Messungen zu großem Dank verpflichtet.



L e b e n s l a u f .

Ich, Christel Ernestine Clara Andresen, wurde am 14. Februar 1901 als Tochter des Rentiers Bernhard Kraft in Reinfeld/Holstein geboren. Von 1907 bis 1917 besuchte ich das Lyzeum am Falkendamm in Lübeck, von 1917 an das Realgymnasium Johanneum, wo ich Ostern 1921 das Reifezeugnis erhielt. Im Herbst 1921 begann ich das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Hannover und bestand im März 1927 die Diplom-Hauptprüfung. Bis zum Mai 1928 arbeitete ich als Hilfs-Assistentin im Laboratorium für Glastechnik und Keramik an der Technischen Hochschule Hannover, unter Leitung von Herrn Professor Dr. Keppeler. — Im Mai 1928 ging ich als wissenschaftliche Mitarbeiterin an das Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Dahlem und führte dort unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Eitel meine Doktorarbeit aus.



38250

Politechniki Gdańskiej

Lebenslauf

Ich, Christel Ernestine Cava Andersen, wurde am 14. Februar 1891 als Tochter des Kammerschreibers Carl in Reinfeld/Holstein geboren. Von 1907 bis 1917 besuchte ich das Lyzeum am Falkenberg in Lübeck, von 1917 an das Realgymnasium Johanninum, wo ich Ostern 1921 das Reifezeugnis erhielt. Im Herbst 1921 begann ich das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Hannover und bestand im März 1927 die Diplom-Vorbereitung. Bis zum Mai 1928 arbeitete ich als Hilfs-Assistentin im Laboratorium für Glaschemie und Keramik an der Technischen Hochschule Hannover, unter Leitung von Herrn Professor Dr. Koppeler. — Im Mai 1928 ging ich als wissenschaftliche Assistentin an das Kaiser-Wilhelm-Institut für Siliciumchemie in Dahlen und übte dort unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Hiltz meine Doktorarbeit aus.