

welche Möglichkeiten dem Formgestalter offenstehen. In dieser Beziehung besteht im Entwurf von Textilknöpfen eine noch größere Vielfalt (Abb. 17f). Die in Abbildung 17g dargestellte Frontplatte einer Kamera wird vollständig galvanisiert, obwohl nach dem Aufbringen einer schwarzen Folie und der Montage nur die verchromten Kanten sichtbar bleiben. Wegen der Einsparung des Polierens ist diese Ausführung mit geringeren Kosten verbunden als die Herstellung einer Frontplatte aus Zinkdruckguß oder Leichtmetall. Das in Abbildung 17a gezeigte Gehäuse eines Belichtungsmessers läßt sich kostensparend in einem Stück spritzgießen. Es wird mattvernicket und verchromt. Ebenso hat sich die Verarbeitung von Wasserleitungsarmaturen aus Kunststoff als besonders wirtschaftlich erwiesen (Abb. 17e). Weitere Anwendungen sind Positions-lampengehäuse für Motorboote, Kühlerrills, Heckleuchtengehäuse, Thermoskannen, Parfümflakons und Mischventile für Badezimmerarmaturen, um nur einige zu nennen.

Die Anwendungen sind nicht auf größere Gegenstände, die an Gestellen befestigt werden müssen, beschränkt. Auch Kleinteile können galvanisiert werden. Schüttgut wird zunächst in Siebkörben vorbehandelt. Nach dem Leitendmachen werden die Teile in Trommeln galvanisch verkupft, vernickelt, versilbert oder vergoldet. Hierzu ist jedoch eine Spezialtrommel erforderlich, in der durch mehrere Kathodenkontakte für einen zuver-

lässigen Stromübergang gesorgt wird. Es wird also verhindert, daß die spezifisch leichten Kunststoffteile von den Kontakten fortschwimmen.

Mit diesen Beispielen läßt sich darstellen, welchen Umfang das Kunststoffgalvanisieren in wenigen Jahren angenommen hat. Durch die Rationalisierung des Verfahrens und die Vermittlung von Sicherheit, auch beim Betrieb der in der Praxis bisher ungewohnten Technik stromlos arbeitender Metallisierungsbäder, wurde Vertrauen auf Seiten der Anwender erworben und sowohl der Kunststoffverarbeitung als auch der Galvanotechnik ein neues Anwendungsgebiet erschlossen.

Metallisierter Kunststoff als leicht zugängliches und rationell herstellbares Verbundmaterial wird allein schon wegen der in enormer Expansion befindlichen Kunststofferzeugung ein Material der Zukunft werden. Das ununterbrochen schnelle Wachstum der Kunststofferzeugung hält nunmehr schon seit 30 Jahren an. Pro Kopf der Bevölkerung stieg der Verbrauch von Kunststoffen in den USA seit 1953 um 413%! Der Kunststoffverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland liegt zur Zeit mit 34.1 kg/Kopf der Bevölkerung höher als in allen anderen Ländern. 1980 will die deutsche Industrie über 5 Millionen t Kunststoff verarbeiten. Die Zukunft wird dem Verbundwerkstoff gehören, dem Werkstoff aus Kunststoff und Metall.

Eingegangen am 11. März 1970 [A 757]

Phototropes Glas

Von Georg Gliemeroth und Karl-Heinz Mader^[*]

Phototropes Glas ändert seine Lichtdurchlässigkeit reversibel entsprechend der Lichteinwirkung. Die Phototropie dieser Gläser wird von den Silberhalogenid-Partikeln bestimmt, die in der Größenordnung von >50 Å in homogener Verteilung im Glas ausgeschieden werden. Nach einer Besprechung der theoretischen Grundlagen werden die vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten phototropen Glases behandelt.

1. Phototropie und phototope Materialien

Als Phototropie bezeichnet man die durch Licht (Photonen), allgemeiner die durch elektromagnetische Strahlung hervorgerufene reversible Änderung zwischen Zuständen unterschiedlicher Absorption. Als Photochromie wird ein Sonderfall der Phototropie bezeichnet, bei dem mindestens einer der Zustände sichtbares Licht absorbiert.

Die Phototropie als photochemischer Vorgang folgt dem Grothus-Draper-Gesetz: nur das von der phototropen Substanz absorbierte Licht ist wirksam. Bei fortgesetzter Belichtung ändert sich die Farbe solange, bis ein Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion erreicht ist.

Die Phototropie ist reversibel; wenn die Lichtquelle abgeschaltet wird, kehrt das System in seinen Originalzustand zurück:



Die Wellenlänge des Lichtes, die die Änderung der Lichtdurchlässigkeit bewirkt, und die Geschwindigkeit, mit der der Prozeß abläuft, hängen von der Art der Substanz und der Temperatur ab. Eine Temperaturhöhung verschiebt die Absorptionsbande zu

[*] Dr. G. Gliemeroth
Laboratorium Entwicklung Spezieller Gläser I,
Jenaer Glaswerk Schott & Gen.,
65 Mainz, Hattenbergstraße 10

Dr. K.-H. Mader
Wissenschaftliches Laboratorium,
Deutsche Spiegelglas AG,
3224 Grünenplan über Alsfeld/Leine

längerer Wellenlängen hin. Höhere Temperaturen beschleunigen außerdem die Regenerationsreaktion, die gleichzeitig mit der Farbreaktion stattfindet und die dem phototropen Prozeß entgegen wirkt.

Viele anorganische Verbindungen zeigen in festem Zustand oder in Lösung phototropes Verhalten, z.B. Verbindungen des Quecksilbers^[1], des Kupfers^[2], des Zinks sowie des Chroms, Molybdäns und Wolframs^[3]. Wenn man das Mineral Sodalith ($\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$) Röntgenstrahlen aussetzt, färbt es sich blau; beim Erhitzen auf 450 °C wird der farblose Zustand regeneriert. (Zusammenfassungen über organische und anorganische phototrope Materialien s. [4–7].)

Mehrere Autoren beschrieben anorganische Gläser mit phototropen Eigenschaften. Nicht zu verwechseln mit phototropen Gläsern sind photosensitive Gläser, in denen irreversible Bilder wie in photographischen Platten erzeugt werden. In der amerikanischen Literatur werden phototrope Gläser zum Teil etwas ungenau als „photochromic“ bezeichnet.

Cohen und Smith^[8] untersuchten die Transmissionsänderung in Natriumsilicatgläsern, die Spuren von Europium enthielten.

Eine umfassendere Beschreibung dieser Vorgänge in Silicatgläsern mit veränderlicher Durchlässigkeit gibt Cohen^[9]. Gläser mit Cer, Europium und anderen Lanthanoiden ändern bei Bestrahlung in Gegenwart von Titan oder Eisen aufgrund von Wertigkeitsänderungen ihre Farbe. Die variable Transmissions-Absorptionsbande in Silicatgläsern bei 2.16 eV wird der Gegenwert von Spuren durch Reduktion entstandener Titan³⁺-Ionen zugeschrieben. Das Elektron resultiert aus der Photooxidation von Cer³⁺ oder Europium²⁺. Diese Reaktion ist reversibel.

Bishay und Arafa^[10] weisen für Boratgläser, die Arsen oder Mangan enthalten, eine thermisch reversible photochemische Reaktion bei Bestrahlung mit ^{60}Co -Strahlung nach. Sakka^[11] beschreibt die Phototropie in Erdalkalimetallwolframaten, die mit Wismut sensibilisiert sind.

Stroud^[12] untersucht die reversible Bildung von Farbzentren in cerhaltigen Silicatgläsern.

Swarts und Presseau^[13] berichten über die Phototropie reduzierter Silicatgläser mit einem Farbzentrum bei 570 nm. Ähnliche Untersuchungen liegen von Swarts und Cook^[14] an eisenhaltigen reduzierten Silicatgläsern vor. Auch für germaniumsulfidhaltige Gläser wird ein phototroper Effekt beschrieben^[15].

[1] A. Murray, US-Pat. 2 503 758 (1950); US-Pat. 2 503 759 (1950).

[2] A. G. Gulko, US-Pat. 3 081 609 (1953).

[3] E. Lind, DBP 1 166 795 (1964).

[4] R. Exelby u. R. Grinter, Chem. Reviews 65, 247 (1965).

[5] G. Jackson, Optica Acta 16, 1 (1969).

[6] R. Dessauer u. J. P. Paris, Advances in Photochemistry 1, 275 (1963).

[7] G.-H. Brown u. W. G. Shaw, Rev. pure appl. Chem. 11, 2 (1961).

[8] A. J. Cohen u. H. L. Smith, Science (Washington) 137, 961 (1962).

[9] A. J. Cohen, C. R., VII^e Congr. int. Verre, Bruxelles 1965, I, 111.

[10] A. Bishay u. S. Arafa, Physics Chem. Glasses 6, 134 (1965).

[11] S. Sakka, J. Amer. ceram. Soc. 52, 69 (1969).

[12] J. S. Stroud, J. chem. Physics 37, 836 (1962).

[13] E. L. Swarts u. J. P. Presseau, J. Amer. ceram. Soc. 48, 333 (1965).

[14] E. L. Swarts u. L. M. Cook, C. R., VII^e Congr. int. Verre, Bruxelles 1965, I, 23.

[15] A. Forber u. A. M. Reid, Brit. Pat. 233 932 (1961), Pilkington Brothers Ltd.

Der erste Hinweis auf phototrope Gläser des Typs, der in diesem Aufsatz im Vordergrund steht, stammt aus dem Jahre 1964. Stookey und Armistead^[16] berichten über Borosilikatglas mit Silberhalogeniden als phototrope Komponenten. Diese Silberhalogenid-Partikeln in der Größenordnung >50 Å und in einer Volumenkonzentration von 500 ppm zersetzen sich ähnlich wie im photographischen Prozeß bei Lichteinfall. Garfinkel^[28] benutzte den Ionenaustausch zur Einführung lichtempfindlicher Silberhalogenide in die Glasoberfläche.

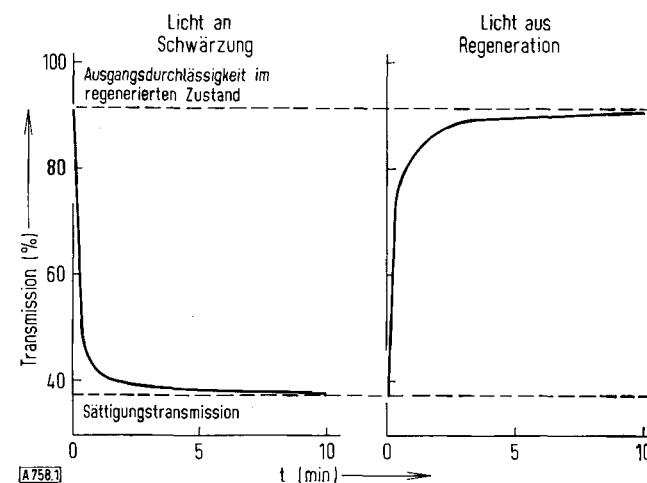


Abb. 1. Schwärzung und Regeneration eines silberhalogenidhaltigen phototropen Glases bei 545 nm in Abhängigkeit von der Zeit (Glas Nr. 7 der Tabelle 1). Links: Durchlässigkeitverminderung während der Anregung mit Xenonlicht 8000 lx; rechts: Durchlässigkeitssteigerung nach Abschaltung der Xenonlampe. Versuchstemperatur 20 °C, Dicke 2 mm.

Zur Beschreibung des phototropen Prozesses diene Abbildung 1, welche das phototrope Verhalten eines Glases bei konstanter Belichtung in Zeitabhängigkeit sowie dessen Regenerationsverhalten nach Abschalten der Anregungslichtquelle zeigt. Links ist der Schwärzungsprozeß dargestellt^[*]. Bei Belichtung sinkt die Lichtdurchlässigkeit (oder Transmission) sehr schnell auf den Wert der Sättigungstransmission (die optische Dichte oder Extinktion oder Schwärzung nimmt zu). Schaltet man nach 10 min das Anregungslicht ab, so regeneriert die Probe, wie es rechts gezeigt wird, zur Ausgangsdurchlässigkeit von 92 %.

2. Zusammensetzung und Struktur phototroper Silberhalogenid-Gläser

Die reversible Schwärzung reiner Silberhalogenid-Kristalle unter dem Einfluß einer anregenden Strahlung wurde 1938 von Pohl^[17] beschrieben. Armistead und Stookey^[16] fanden, daß eine Zugabe von Silbersalzen und Halogeniden zu einem Glasgemenge mit Schmelztemperaturen zwischen 1250 und 1450 °C ein

[16] W. H. Armistead u. S. D. Stookey, Science (Washington) 144, 150 (1964).

[*] Sofern nicht anders vermerkt, werden alle Meßwerte in Tabellen und Abbildungen auf eine Glasdicke von 2 mm bezogen.

[17] R. W. Pohl, Physik. Z. 39, 36 (1938).

Glas ergibt, das nach einer anschließenden Wärmebehandlung phototrope Eigenschaften hat.

Inzwischen ist ein weiter Bereich unterschiedlichst zusammengesetzter phototroper Gläser auf Silberhalogenid-Basis bekanntgeworden (s. Tabelle 1), so daß es heute schwer zu sagen ist, welche Gläser unter Zusatz

Tabelle 1. Beispiele für die Zusammensetzung phototroper Gläser auf Silberhalogenid-Basis (Angaben in Gew.-%).

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	62.8	54.0	51.0	10.5	0.8	—	—
B ₂ O ₃	15.9	16.0	19.5	30.3	46.5	54.0	55.0
Al ₂ O ₃	10.0	9.1	6.8	14.9	22.3	22.8	8.0
Na ₂ O	10.0	3.0	1.7	—	3.5	5.1	—
K ₂ O	—	1.4	—	3.5	1.6	1.3	—
Li ₂ O	—	2.3	2.5	—	—	—	0.3
PbO	—	4.3	4.7	23.9	0.2	—	29.6
ZrO ₂	—	1.9	4.6	3.2	2.2	—	—
BaO	—	6.6	8.0	1.0	1.7	—	2.0
MgO	—	—	—	8.1	7.7	14.9	2.0
P ₂ O ₅	—	—	—	0.8	0.3	0.6	—
Ag ₂ O	0.41	0.27	0.65	0.5	0.26	0.3	0.55
Cl	1.7	0.5	0.69	1.2	2.6	0.2	0.4
Br	—	0.5	0.11	2.1	2.3	0.5	0.7
F	2.5	0.1	—	—	8.8	0.3	1.4
CuO	0.016	0.03	0.016	0.008	0.04	0.01	0.03
	103.326	100.00	100.266	100.008	100.80	100.01	99.98

von Silberhalogeniden *nicht* phototrop erschmolzen werden können. Diese willkürlich gewählte Zusammensetzung ist abgestimmt auf die Anwendungszwecke der Gläser, welche unterschiedliche Anforderungen an die Durchsichtigkeit, die chemische Beständigkeit, das Schmelzverhalten und die Formgebung sowie die phototropen Eigenschaften stellen. Allgemein kann man bei derartigen Gläsern unterscheiden zwischen den Trägern der Phototropie, den Silberhalogenid-Komponenten, und dem Grundglas, welches während der Ausscheidung der silberhalogenidreichen Phase durch Zusammensetzung und thermische Vorgeschichte ebenfalls auf die phototropen Eigenschaften wirkt, im fertigen, angelassenen Glas jedoch nur noch als „Lösungsmittel“ für die silberhalogenidreichen Ausscheidungen dient.

Diese Ausscheidungen, die im ursprünglich homogenen Glas durch eine Wärmebehandlung erzeugt wurden, bestimmen die phototropen Eigenschaften der Gläser. Über die Struktur der Ausscheidungsbereiche bestehen unterschiedliche Vorstellungen; ihre Größe liegt normalerweise zwischen 50 und 300 Å.

Smith [18] zeigt an elektronenoptischen Bildern von Bruchoberflächen transparenter phototroper Gläser unterschiedlich große Ausscheidungsbereiche. Wenn 100 Å große Partikeln einen mittleren Abstand von 600 Å haben, sind $4 \cdot 10^{15}$ Partikeln im cm³ enthalten. Smith konnte kristalline Silberchloride durch Röntgenbeugung in typischen Gläsern identifizieren.

Bereznoj und Il'cenko [19] untersuchten phototrope Lithiumsilicatgläser mit einem Anregungsmaximum bei 430 nm. Sie beobachteten bei konstanter Anregungszeit eine Schwärzung, die der vorhergehenden

[18] G. P. Smith, J. Mater. Sci. 2, 139 (1967).

[19] A. I. Bereznoj u. L. N. Il'cenko, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. 4, 584 (1968).

Wärmebehandlung, also der unterschiedlichen Größe der Ausscheidungsbereiche, proportional ist. Bei konstanter Wärmebehandlung, also gleicher Größe aller Ausscheidungsbereiche, ist die Schwärzung der Zahl der Ausscheidungsbereiche proportional. Bei diesem speziellen Glas scheidet sich die silberhalogenidreiche Phase zwischen 560 und 600 °C aus; die Autoren sprechen von Silberhalogenid-Kristallen.

Robredo [20] beschreibt Kristalle mit einem Durchmesser von 50 Å, die für den phototropen Effekt verantwortlich sind. Krauth und Oel [55] haben für den Durchmesser der Silberhalogenid-Bereiche elektronenmikroskopisch zwischen 100 und 400 Å gefunden.

Hammel und McGary [21] publizierten elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kohleabdrücken frisch gebrochener und unterschiedlich geätzter Glasoberflächen. Diese Bilder von silberchloridhaltigen, relativ hoch getemperten Gläsern zeigen, daß die Ausscheidungen bei konstanter Temperatur mit steigender Anlaßzeit von 100 bis auf 1000 Å wachsen. An unterschiedlich getemperten Proben wurde außerdem aus der Linienverbreiterung bei der Röntgenbeugung auf den prozentualen Anteil der Ausscheidungen geschlossen.

Die gleichen Autoren beobachteten bei der Ausscheidung der phototropen Bereiche einen endothermen Effekt, der für nur silberhalogenidhaltige Gläser zwischen 419 °C und 456 °C, für nur silverbromidhaltige Gläser zwischen 392 °C und 429 °C auftrat.

Abbildung 2 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von silberhalogenidhaltigen phototropen Gläsern. Neben der Entmischung im Grundglas sind

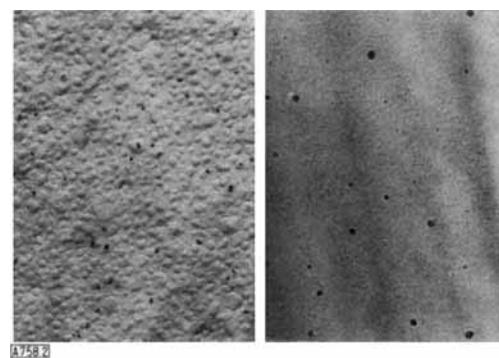


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen phototroper silberhalogenidhaltiger Gläser. Links: Glas Nr. 2 der Tabelle 1; 2 Std. bei 610 °C angelassen, Bruchoberfläche geätzt 60 s in 2-proz. HF, Kohle-Platin-Direktabdruck, Vergrößerung 12000-fach. Rechts: Glas Nr. 7 der Tabelle 1; 1 Std. bei 570 °C angelassen, ionengeätzt, Durchstrahlungsaufnahme, Vergrößerung 48000-fach.

die silberhalogenidreichen Ausscheidungen (80 bis 100 Å) durch ihren Silbergehalt deutlich zu erkennen.

Am Beispiel des Glases Nr. 7 der Tabelle 1 kann gezeigt werden, daß die silberhalogenidreichen Ausscheidungen nicht unbedingt makrokristallin sein müssen, um gute phototrope Eigenschaften des Glases

[20] J. Robredo, Bull. Soc. franç. Céram. 65, 51 (1964).

[21] J. J. Hammel u. T. E. McGary in J. M. Mitchell et al.: Reactivity of Solids. Wiley, New York 1969, S. 695.

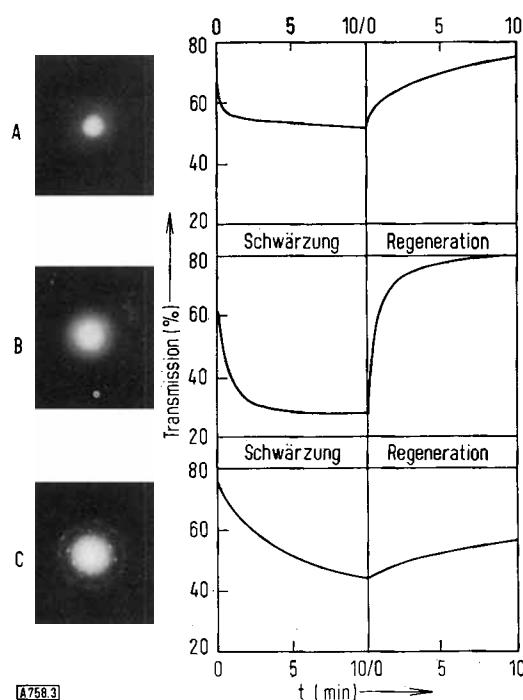


Abb. 3. Elektronenbeugungsaufnahme und Kinetik der Phototropie von silberhalogenidhaltigem Glas nach unterschiedlicher Temperatur-Zeit-Behandlung. Glas Nr. 7 der Tabelle 1. Probe A 40 min 565 °C, Probe B 180 min 565 °C, Probe C 900 min 585 °C. Messung der Phototropie bei 545 nm und 20 °C während und nach Anregung mit Xenonlicht 8000 lx.

zu gewährleisten. Elektronenbeugungsaufnahmen an relativ großen Silberhalogenidausscheidungen und vorher an den gleichen Proben gemessenes Schwärzungs- und Regenerationsverhalten sind in Abbildung 3 dargestellt.

Für die Elektronenbeugungsaufnahme A, welche noch keinerlei Anzeichen einer kristallinen Struktur, sondern nur schwach Beugungsreflexe des Glases zeigt, ergeben sich mittlere Werte der Schwärzungstiefe und eine mittelmäßige Regenerationsgeschwindigkeit. Tempert man dieses Glas längere Zeit, so erhält man die Probe B, deren Elektronenbeugungsaufnahme ebenfalls noch keine klaren Anzeichen einer kristallinen Struktur erkennen lässt. Die Phototropie ist jedoch wesentlich besser als bei A. Die Sättigungstransmission liegt bei niedrigeren Werten, d.h. das Glas wird bei gleicher Belichtung schwärzer, und es regeneriert beträchtlich schneller. Wenn man gleich zusammengesetztes Glas noch länger und bei etwas höherer Temperatur tempert, so ergibt sich die Probe C, deren Elektronenbeugungsdiagramm erste Anzeichen einer kristallinen Struktur erkennen lässt. Die Phototropie ist aber erheblich schlechter als bei der Probe B.

Ein Teil der Vorgänge bei der thermischen Nachbehandlung des Glases und dem Entstehen der licht-

empfindlichen Silberhalogenid-Phase lässt sich auch aus den Transmissionskurven ablesen.

In Abbildung 4 ist die Transmissionskurve des ungetemperten, nicht lichtempfindlichen Rohglases (Glas Nr. 2 der Tabelle 1) der des thermisch nachbehandelten, phototropen Endproduktes gegenübergestellt. Das Rohglas hat eine Absorptionskante (50% Transmission) bei 340 nm und ein Absorptionsmaximum bei 775 nm, das den blauen Farbton des Glases ergibt und auf das Cu²⁺-Ion zurückgeführt werden kann.

Nach dem Anlassen schlägt die Farbe des Glases in Grün um. Die Cu²⁺-Absorption bei 775 nm bleibt unverändert. Die kurzwellige Absorptionskante verschiebt sich aber um etwa 50 nm nach längeren Wellen. Diese neue Absorption im blauen Teil des Sichtbaren und die Cu²⁺-Absorption im Roten ergeben den grünen Farbton des getemperten Glases. Der Gedanke liegt nahe, daß die neue Absorption durch die beim Tempern des Glases entstehenden Silberhalogenid-Ausscheidungen hervorgerufen wird.

Reine Silberhalogenid-Kristalle sind durch ihre UV-Absorption gekennzeichnet. Die langwellige Kante starker Absorption des AgCl liegt — gemessen an dünnen Vakuum-Aufdampfschichten bei 293 °K — bei etwa 270 nm, die des AgBr bei 325 nm. Schwache Absorptionsausläufer reichen weit ins Sichtbare hinein. Mit steigender Teilchengröße verschiebt sich die Absorption zu längeren Wellenlängen. Die Eigenfarbe des AgBr verändert sich dabei deutlich mit wachsender Korngröße von weiß nach gelblich. Die UV-Absorption der Silberhalogenide wird mit Übergängen von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gedeutet. Diesem Absorptionsgrund sind scharfe Banden überlagert, die auf Excitonprozesse zurückgeführt werden können, bei denen das Elektron nicht in das Leitungsband gelangt, sondern gekoppelt an ein Defektelektron als Exciton durch das Kristallgitter wandert.

Bei silber- und halogenfreien Schmelzen des phototropen Grundglases verschiebt sich die Absorptionskante beim Tempern nicht; dementsprechend bleibt der blaue Cu²⁺-Farbton auch nach der Wärmebehandlung erhalten. Das gleiche gilt für ein Grundglas, das Silber und Fluor enthält, für bromfreie, sonst aber silber- und halogenhaltige (F, Cl) Gläser, sowie für phototrope Grundgläser ohne Silber. Gläser, die bis auf Chlor alle genannten Komponenten enthalten, zeigen dagegen nach dem Tempern die Verschiebung der Absorptionskante ins Sichtbare und damit verbunden den Farbumschlag von Blau nach Grün.

Bei konstanter Glaszusammensetzung (z.B. Glas Nr. 2 der Tabelle 1) hängt die Lage der Absorptionskante von der Temperung ab. Mit steigender Temperatur und längeren Zeiten verschiebt sich die Kante nach längeren Wellen. Die gleiche Abhängigkeit wird mit steigender Ag(Br)-Konzentration beobachtet.

Damit scheint es experimentell gesichert, daß ohne AgBr-Ausscheidungen bei der Phasentrennung während der Wärmebehandlung des Rohglases keine Verschiebung der Absorptionskante auftritt. Die Absorption der AgCl-Ausscheidungen liegt im Gebiet der UV-Eigenabsorption des Glases und kann daher die Absorptionskante und die Farbe des Glases nicht beeinflussen. Die Verschiebung der Absorptionskante durch Wärmebehandlung (Temperung) kann mit der zunehmenden Größe der Ausscheidung erklärt werden.

Der Nachweis von Silberhalogenid-Ausscheidungen im Glas aus den Transmissionskurven deckt sich mit den Ergebnissen der elektronenoptischen Untersuchungen.

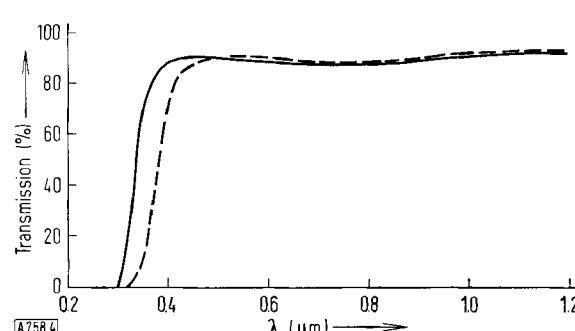


Abb. 4. Transmissionskurve von ungetempertem (—) und 1 Std. bei 603 °C getempertem (---) silberhalogenidhaltigem Glas (Glas Nr. 2 der Tabelle 1).

Nach *Armistead* und *Stookey*^[16], *Smith*^[22] und eigenen Untersuchungen lassen sich die schwermetallhaltigen Ausscheidungen in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen erst nach der Wärmebehandlung nachweisen. Wachsen die Silberhalogenid-Ausscheidungen aufgrund zu hoher Temperaturen bei der Wärmebehandlung zu Teilchen größer als 300 Å, dann wirken diese als Streuzentren (Rayleigh) für das sichtbare Licht. Phototrope Gläser mit Ausscheidungen größer als 2000 Å sind deutlicher getrübt.

In allen phototropen Gläsern ist neben der Ausscheidung der silberhalogenidreichen Phase eine Phasentrennung im Grundglas zu beobachten. Das Silberhalogenid wird als dritte Phase angereichert ausgeschieden. Als Ursache dafür, daß die Ausscheidung der Silberhalogenid-Phase und die Entmischung des Grundglases häufig gleichzeitig stattfinden, kann die veränderte Löslichkeit der Silberhalogenide in den neu entstehenden Glasphasen angesehen werden.

Hinweise dafür liefern Untersuchungen von *Doremus*^[23] zur Diffusion von Silberionen in einem zur Phasentrennung neigenden Borosilikatglas, dessen Grundzusammensetzung der der phototropen Gläser sehr nahe kommt. Dieses Glas bestand aus einer Borosilikatphase mit etwa 95% und einer Silicatphase mit 5% des gesamten Natrium. Aus den gemessenen Diffusionsgeschwindigkeiten geht hervor, daß die Silberionen in der Silicatphase wesentlich langsamer diffundieren, d.h. innerhalb dieser Phase stärker gebunden sind. Man kann dementsprechend eine erhöhte Löslichkeit der Silberionen in dieser Phase ansetzen.

In dieser Phase ist somit die Konzentration des Silberhalogenids erhöht. Dadurch kann sich ein durch die Bestandteile der Glasmatrix stark gestörtes Silberhalogenid-Gitter bilden. Inwieweit die silberhalogenidreichere Phase mikrokristallin geordnet ist, kann noch nicht exakt angegeben werden. Das phototrope Verhalten der lichtempfindlichen Ausscheidungen im Glas wird aber von den meisten Bearbeitern mit Modellen beschrieben, die ein mehr oder weniger fehlgeordnetes Kristallgitter voraussetzen.

Es ist anzunehmen, daß bei langsamer Ausscheidung dieser Silberhalogenid-Phasen nicht nur die Größe der Entmischungsbereiche ansteigt, sondern daß sich auch bei verlängertem Erhitzen auf höhere Temperatur die Struktur in Form eines Reifungsprozesses innerhalb der Ausscheidungsbereiche verändert. Es ist deshalb nicht überraschend, wenn an 1000 Å großen Partikeln schon kristalline Anzeichen beobachtet werden^[21].

Die Zusammensetzung der silberhalogenidreichen Ausscheidungsphasen in zwei Gläsern wird in Tabelle 2 gezeigt. Nach dem Tempern kann die Zusammensetzung der Entmischungsphase mit der Mikrosonde

Tabelle 2. Pauschalzusammensetzung von zwei Gläsern in Gew.-% und qualitative Zusammensetzung der ausgeschiedenen Phase.

Pauschal (%)	Ausgeschied. Phase	Pauschal (%)	Ausgeschied. Phase
SiO ₂ 57	etwas SiO ₂	B ₂ O ₃ 45	—
B ₂ O ₃ 15	—	PbO 30	etwas PbO
Al ₂ O ₃ 10	etwas Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ 15	—
RO 7	viel RO	RO 5	viel RO
PbO 4	—	R ₂ O 2	etwas R ₂ O
R ₂ O 5	—	ZrO ₂ 3	—
ZrO ₂ 2	—	Ag ₂ O 0.1	viel Ag ₂ O
Ag ₂ O 0.1	viel Ag ₂ O	Halogene 0.2	viel Halogen
Halogene 0.2	viel Halogen		

[22] G. P. Smith, IEEE Spectrum 1965, 39.

[23] R. H. Doremus, Physics Chem. Glasses 9, 128 (1968).

untersucht werden. Dazu wird die Wärmebehandlung so ausgelegt, daß die Entmischungsbereiche erheblich größer als 1000 Å werden. Während Silber, die Halogene und die zweiwertigen Ionen, in der Hauptsache Ba²⁺, deutlich angereichert sind, werden daneben nur Komponenten des Grundglases gefunden, die auch in anderen Gläsern an Phasentrennungen beteiligt sind.

3. Modelle zur Kinetik der Phototropie

Die Phototropie eines Glases wird charakterisiert durch zwei Eigenschaften des Materials: Durch die bei Belichtung zu erreichende Durchlässigkeitsverminde rung (Schwärzung) und die Geschwindigkeit, mit der das Glas nach der Verdunklungsphase wieder aufhellt, die Regenerationsgeschwindigkeit. Die Schwärzung bei Belichtung wird als Sättigungstransmission gemessen. Man versteht darunter den sich nach anfangs steilem Abfall der Transmission bei längerer Belichtung einstellenden Transmissionsgrad, der nicht mehr von der Belichtungszeit abhängt (vgl. Abb. 1). In der Praxis werden Näherungswerte benutzt, um die Messungen nicht zu stark auszudehnen.

Araujo und *Stookey*^[24] sowie *Smith*^[22] haben ein Modell für den phototropen Prozeß in Gläsern entwickelt, das die Schwärzung phototroper Gläser in Abhängigkeit von der Lichtintensität zu beschreiben vermag. Die Schwärzungsgeschwindigkeit – die Konzentrationsänderung der Farbträger pro Zeiteinheit (dc/dt) – ist proportional der Intensität des einfallenden, schwärzenden Lichtes I_d und der Zahl der lichtempfindlichen Silberhalogenid-Zentren A. Während das Glas geschwärzt wird, findet gleichzeitig die Rückreaktion zum farblosen Silberhalogenid statt. Diese Rückreaktion ist proportional der bereits vorliegenden Schwärzung c. Für die Rückreaktion hat man zwei Effekte deutlich zu trennen, das optische Bleichen (optical bleaching oder fading) und das thermische Bleichen

Schon *Pohl*^[17] erwähnte, daß ebenso wie höhere Temperatur auch eingestrahltes Licht zu einer Regeneration in belichteten Silberhalogeniden führen kann.

Unter optischem Bleichen versteht man den Abbau von Silber durch Absorption von sichtbarem Licht des Wellenlängenbereiches 550 bis 750 nm. Die Absorption von Lichtquanten dieser Energie führt zum Übergang von Elektronen vom Silber in das Leitfähigkeitsband des Halogenidgitters. Das optische Bleichen kann mit dem vom photographischen Prozeß her bekannten Herschel-Effekt verglichen werden.

Im Modell von *Araujo*, *Stookey*^[24] und *Smith*^[22] wird das optische Bleichen ebenfalls proportional der Lichtintensität I_f im obengenannten Wellenlängenbereich gesetzt. Es ist leicht einzusehen, daß die Rückreaktion aufgrund der Lichtabsorption im Sichtbaren mit steigender Schwärzung c zunimmt. Die Absorption dieses Lichtes ist im voll belichteten Zustand wegen der starken Absorptionsbande besonders wirksam. Das ther-

[24] R. J. Araujo u. S. D. Stookey, Glass Ind. 1967, 687.

mische Bleichen, die Rekombination von Ag und Halogen zum Halogenid aufgrund der Temperaturbewegung der Ionen, Elektronen und Defektelektronen, ist eine den Gleichgewichtszustand, d. h. die Sättigungstransmission deutlich bestimmende Größe. Es ergibt sich für die Schwärzungsgeschwindigkeit insgesamt [22, 24]

$$\frac{dc}{dt} = k_d I_d \cdot A - (k_f I_f + k_t) c \quad (1)$$

k_d , k_f und k_t sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Schwärzung und das optische bzw. thermische Bleichen. Im Gleichgewichtszustand mit $\frac{dc}{dt} = 0$ erhält man aus Gl. (1) die Sättigungskonzentration c_s der schwärzenden Silberzentren oder die Sättigungs transmission als proportionale Größe [22].

$$c_s = \frac{k_d I_d \cdot A}{k_f I_f + k_t} \quad (2)$$

Die in die Gleichung eingehenden Konstanten werden durch Struktur, Zahl und Größe der lichtempfindlichen Silberhalogenid-Bereiche bestimmt.

Wenn z. B. die Konstante für das thermische Bleichen k_t gegen Null geht, so wird die im Gleichgewichtszustand vorliegende Farbzentralkonzentration c_s unabhängig von der Lichtintensität, weil das Verhältnis von anregendem Licht und optisch bleichendem Licht konstant ist. Wird die Konstante k_t dagegen relativ groß, so wird sie geschwindigkeitsbestimmend, und die Farbzentralkonzentration c_s wird proportional der Anregungsintensität I_s (vgl. Abb. 5).

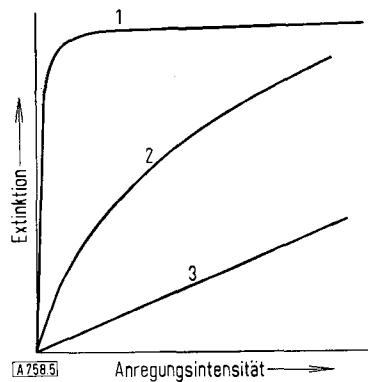


Abb. 5. Einfluß der Konstanten k_t für das thermische Bleichen auf die im Gleichgewichtszustand vorliegende Farbzentralkonzentration C_s bei Variation der Anregungsintensität (schematisch) nach Araujo und Stoekey [24]. Ordinate: Erreichte Extinktion im Gleichgewichtszustand der Sättigungstransmission.

1: sehr langsames thermisches Bleichen, $C_s = \text{const.}$

$$2: \text{phototropes Glas, } C_s = \frac{k_d \cdot J_d \cdot A}{k_f \cdot J_f \cdot k_t}$$

3: sehr schnelles thermisches Bleichen, $C_s \approx I_s$.

Das obige Modell kann durch Trennung des phototropen Elementarprozesses in Oberflächen- oder Grenzflächen-Effekte auf der einen Seite und Volumen-Effekte auf der anderen Seite den experimentell gefundenen Daten angepaßt werden.

Noch weitergehend ist ein Modell von Araujo [25], nach dem der optische Bleichprozeß eindeutig als Reaktion erster Ordnung behandelt werden kann. Da-

[25] R. J. Araujo, persönliche Mitteilung.

gegen ist das thermische Bleichen nicht durch einen einfachen Ansatz erster Ordnung zu beschreiben, vielmehr muß eine n -te Ordnung vorausgesetzt werden. Ganz allgemein kann die Geschwindigkeitskonstante k_t und die Reaktion n -ter Ordnung auf einen Diffusionsprozeß zurückgeführt werden. Die aus diesem Modell abgeleitete Abhängigkeit der Regenerationszeit von der Belichtungszeit ist experimentell bestätigt worden.

Erstaunlich gut läßt sich die Zeitabhängigkeit der Transmission bei Verdunkelung und Wiederaufhellung nach einem einfachen Diffusionsmodell darstellen, das vom Tammanschen Ansatz für das Wachstum von Deckschichten ausgeht. Bis auf den ersten Anstieg (Abfall) der Extinktion bei Belichtung (Wiederaufhellung), der wahrscheinlich durch Elektronenprozesse bestimmt wird [26], läßt sich die Zeitabhängigkeit der Extinktion als $\epsilon = f(\ln t)$ in Form von Geraden darstellen. Nach diesem Modell [27] erklärt sich die Zeitabhängigkeit der Wiederaufhellgeschwindigkeit mit den immer länger werdenden Diffusionswegen der Silberatome und -ionen. Die nach längerer Wiederaufhellung vorliegenden kleineren Silberpartikeln zerfallen langsamer als die kurz nach der Verdunkelung noch existierenden größeren Silverbereiche.

Die Diffusion des Silbers scheint für die hier diskutierten Modelle von großer Bedeutung zu sein. Da die Halogenatome und Halogenidionen aufgrund ihrer Größe im Silberhalogenid-Gitter kaum an der Diffusion beteiligt sind, liegt der Schlüssel für die Beeinflussung der Regenerationsgeschwindigkeit in der Bildung eines die Silberdiffusion fördernden Halogenidgitters.

Das Silber diffundiert im Silberhalogenid überwiegend über Frenkel-Fehlstellen, d. h. über Zwischengitterplätze und Gitterleerstellen. Oberhalb 150 °C überwiegt die Selbstdiffusion über Zwischengitter-Silberionen, unterhalb 150 °C über Leerstellen des Silberteilgitters. Die Anzahl der Leerstellen hängt stark von der Fremdstoff-Dotierung ab.

Einen Einblick in den Elektronenprozeß des Schwärzungsvorganges erlauben Experimente im Mikrosekundenbereich.

Abbildung 6 zeigt eine Meßanordnung mit einer starken Blitzlampe (1), von der ein Meßstrahl (2) und ein Vergleichsstrahl (3) ausgehen. Diese Strahlen kommen zu den Photodioden (8) bzw. (9). Photonen, die zu den Photodioden gelangen, ergeben das gleiche optische Signal, wenn die Proben (4 und 5) gleichartig sind. Zu Versuchsbeginn sind diese Proben aus nicht phototropem Glas. Das elektrische Signal der Photodioden gelangt zu einem Zweistrahl-Oszilloskop. Abbildung 7a zeigt eine Eichaufnahme mit normalem Flachglas in beiden Strahlengängen. Beide Photodioden und deshalb auch beide Kanäle des Oszilloskop erhalten das gleiche Signal; die Kurven werden ineinander geschrieben.

[26] G. Gliemeroth, Int. Commission on Glass, Annual Meeting, Toronto 1969.

[27] K. H. Mader, unveröffentlicht.

[28] H. M. Garfinkel, Appl. Optics 7, 789 (1968).

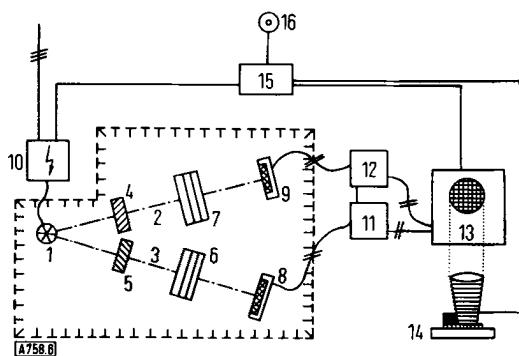


Abb. 6. Meßanordnung zur Bestimmung des Intensitäts-Zeit-Verhaltens von phototropem Glas. 1 = Blitzröhre, 2 = Meßstrahl, 3 = Vergleichsstrahl, 4 = phototrope Probe, 5 = Vergleichprobe Fensterglas, 6 + 7 = Filtersystem, 8 + 9 = Photodioden, 10 = Hochspannungseinheit, 11 + 12 = Justiersysteme, 13 = Oszillograph, 14 = Kamera, 15 = Triggersystem, 16 = Auslöser für Blitz. Die gekennzeichnete Bauweise (1 und 4–9) ist thermostatisiert.

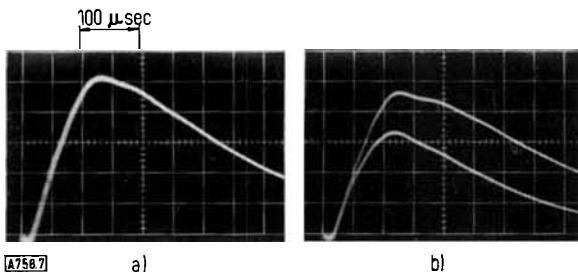


Abb. 7. Intensitäts-Zeit-Diagramm (Oszillographenschirm photographiert) der Verdunklung bei 545 nm eines silberhalogenidhaltigen Glases unter Einwirkung eines Elektronenblitzes. a) Eichmessung; in beiden Strahlengängen des Gerätes nach Abb. 6 ist Fensterglas, die Spur der beiden Oszillographenkanäle überlagert sich. b) Im Meßstrahl befindet sich Glas Nr. 5 der Tabelle 1, im Vergleichsstrahl Fensterglas.

Abbildung 7b ist das Intensitäts-Zeit-Diagramm für ein phototropes Glas im Meßstrahl und nicht phototropes Material im Vergleichsstrahl. Die Lichtintensität pro Zeiteinheit, die durch das phototrope Glas gelangt, wird proportional zum Verdunklungseffekt im phototropen Glas verringert.

Setzt man die Zeit Null für den Moment an, in dem die Intensitätskurve des Vergleichsstrahls den ersten Anstieg zeigt, dann entspricht die Intensitätskurve des Vergleichsstrahls der Photonenergie, die in jedem

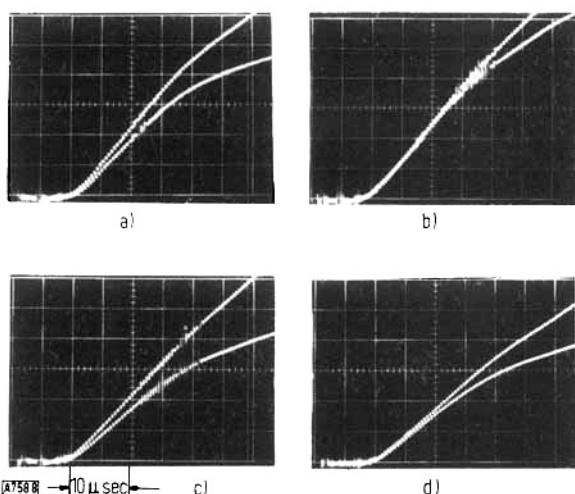


Abb. 8. Intensitäts-Zeit-Diagramm (Oszillographenschirm photographiert) der Verdunklung bei 545 nm von vier phototropen Gläsern unter Einwirkung eines Blitzes bei 20 °C. a) Glas 53-01-1989; b) Glas 53-01-0491; c) Glas 9416; d) Glas C 16/4. (a–d gleicher Maßstab.)

Moment auf das phototrope Glas auftrifft. Die Intensität, mit der das Licht das phototrope Glas bei dieser Anregung durchstrahlt, wird durch die untere Kurve wiedergegeben. Mit dieser Doppelstrahl-Methode ist es deshalb möglich, auch bei leicht sich verändernder Energie der Blitzzeitung vergleichbare Werte zu erhalten. Die Differenz zwischen beiden Kurven ist die vom phototropen Glas absorbierte Lichtenergie.

Abbildung 8 zeigt zeitlich gedehnte Intensitätsfunktionen für vier phototrope Gläser bei der Schwärzung durch Blitz. Vergleicht man dieses Schwärzungsverhalten im Kurzzeitbereich mit den Langzeitaufnahmen

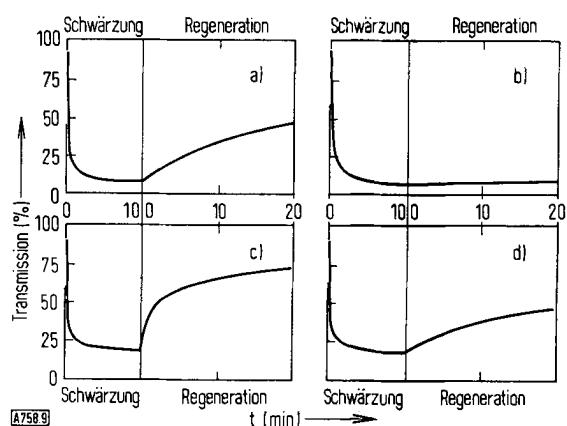


Abb. 9. Schwärzung und Regeneration von silberhalogenidhaltigen phototropen Gläsern bei 545 nm in Abhängigkeit von der Zeit bei 10 min Anregung mit Xenonlicht 8000 lx und anschließender Regeneration. Temperatur 20 °C. a–d s. Legende zu Abb. 8.

der gleichen Gläser (Abb. 9), so ist festzustellen, daß die Geschwindigkeit der Verdunklung bei den Gläsern a und b, welche in Abbildung 9 die niedrigste Sättigungstransmission haben, nicht übereinstimmt. Man kann diese Diskrepanz durch die Annahme erklären, daß bei den Kurzzeitversuchen der Diffusionsanteil der Geschwindigkeitskonstanten k_t zumindest im ausgewerteten Teil der Kurven noch keine Rolle spielt.

Erst die Geschwindigkeitskonstante k_t ruft eine Abweichung vom Reziprozitätsgesetz hervor, nach welchem eine photographische Emulsion anspricht. Danach ist es gleichgültig, ob Zeit oder Intensität geändert werden, wenn nur das Produkt aus Zeit und Intensität konstant bleibt.

Die Geschwindigkeitskonstante k_t , d.h. die Geschwindigkeitskonstante für das thermische Bleichen phototroper Gläser, beeinflußt nach Megla^[29] den Verdunklungseffekt dadurch, daß die Änderung der optischen Dichte ΔD während der Belichtung nicht durch eine einfache Funktion

$$\Delta D = f(I \cdot t) \quad (3)$$

beschrieben werden kann, sondern durch die Gleichung

$$\Delta D = f(I \cdot t^p) \quad (4)$$

Während des Schwärzungsprozesses ist der Exponent p kleiner als 1; das thermische Bleichen verlangsamt die Zunahme der optischen Dichte. Beim Bleichen des

[29] G. K. Megla, Appl. Optics 5, 945 (1966).

phototropen Glases wird p größer als 1, weil jetzt das thermische Bleichen die Verringerung der optischen Dichte beschleunigt. Da der Exponent, der den Einfluß der Geschwindigkeitskonstanten k_t auf das thermische Bleichen repräsentiert, diffusionsbestimmt ist, muß er temperaturabhängig sein.

4. Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit, resultierend aus der Geschwindigkeitskonstanten, ist in allen Teilprozessen des phototropen Effektes wiederzufinden. Besonders deutlich ist der Zusammenhang zwischen Sättigungs transmission und Temperatur.

Während bei tiefer Temperatur eine starke Schwärzung erzielt wird, ist die Wiederaufhellung extrem langsam. Mit steigender Temperatur wird die Wiederaufhellung stark beschleunigt, die sich im Gleichgewicht einstellende Sättigungstransmission nimmt dagegen ab. Oberhalb 80 °C reagieren die meisten phototropen Gläser überhaupt nicht mehr.

Energetische Betrachtungen zum photographischen Elementarprozeß (Bodenstein – Silberkeimtheorie 1941) zeigten, daß für die Bildung atomaren Silbers beim Photozerfall des Silverbromids 30 bis 60 kcal/mol erforderlich wären. Dagegen sollte die Bildung kristalliner Silberaggregate an inneren Kristallisationszentren des Silverbromids wegen der freiwerdenden Sublimationswärme des Silbers mit mindestens 2 kcal/mol exotherm sein. Qualitativ besteht Übereinstimmung mit thermodynamischen Daten, die aus elektrochemischen Messungen am System Ag/Ag-Halogenid stammen [30].

Der exotherme Charakter der Photolyse im phototropen Glas ist im Einklang mit dem Modell der Silberausscheidungen. Zwischen 0 und 80 °C werden Aktivierungsenergien von -2 bis -10 kcal/mol gemessen. Die starke Temperaturabhängigkeit (Abbildung 10)

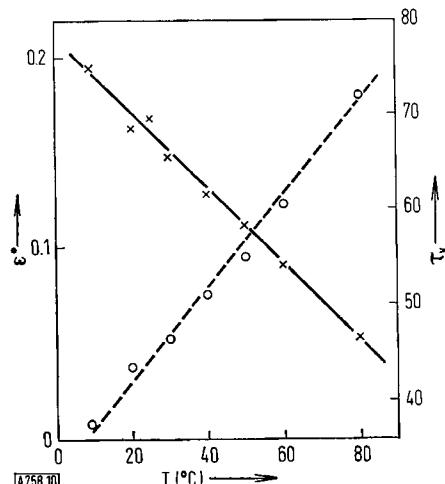


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Extinktion ϵ^* und der Durchlässigkeit τ_v des Glases Nr. 2 der Tabelle 1 bei 555 nm. Für die Ermittlung der Meßpunkte wurde bei einer Anregung mit Xenonlicht 8000 lx das Einstellen der Sättigungstransmission abgewartet.

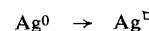
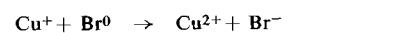
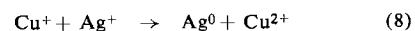
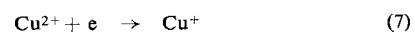
[30] K. Meinig, G. Metz u. J. Teltow, Physica Status solidi (Berlin) 2, 1556 (1962).

des phototropen Prozesses im Glas ist u.a. auf die Abnahme der Silberionen-Beweglichkeit und die Verringerung der Gitterschwingungen zurückzuführen.

Große Bedeutung kommt der Tatsache zu, daß wegen der verringerten Wärmebewegung im Gitter flache Energienmulden wirksam werden, in denen bei normaler Temperatur die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Ladungsträger nur sehr gering ist. Ganz allgemein steigt die Verweilzeit der Elektronen und Defektelektronen auf Plätzen mit flachen Energienmulden mit fallender Temperatur. Die gemessene höhere Protonenausbeute bei tiefen Temperaturen steht im Gegensatz zur verringerten Beweglichkeit der Zwischengitter-Silberionen Ag^\ddagger . Daher muß die stärkere Sättigungsabsorption mit der größeren Aufenthaltscheinlichkeit der Elektronen in tiefen Energienmulden erklärt werden. Wenn nämlich die Diffusionsgeschwindigkeit der Silberionen im Zwischengitter mit fallender Temperatur stärker abnimmt als sich die Aufenthaltsdauer der Elektronen an Plätzen niedriger Energie erhöht, dann wird die Reaktion zwischen Elektronen und Zwischengitter-Silberionen zu Silberatomen begünstigt. Die Rekombination mit Defektelektronen (z.B. in Bromatomen) tritt dagegen zurück. Dieser Faktor wirkt sich bei der starken Verlangsamung des Wiederaufhellungs-Prozesses bei tiefen Temperaturen aus. Diese Überlegungen sind Analogieschlüsse, die aus experimentellen und theoretischen Arbeiten über den photographischen Elementarprozeß folgen.

5. Die phototrope Reaktion

Der beim Belichten eines phototropen Glases ablaufende Prozeß kann schematisch aufgrund der Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:



Unbelichtetes phototropes Glas hat einen leicht grünlichen Farbton. Beim Belichten verschwindet er. Der Farbeindruck wird dann durch die Silber-Ausscheidungen hervorgerufen, die beim Zerfall der lichtempfindlichen Silberhalogenid-Ausscheidungen entstehen. Zahl und Größe der Silber-Ausscheidungen hängen u.a. von Zahl, Größe und Art der Silberhalogenid-Ausscheidungen ab.

Nach den Gleichungen (6) und (8) werden Silberatome Ag^0 abgeschieden, die an den inneren und äußeren Korngrenzen der Halogenidphase zu größeren Aggregaten, wahrscheinlich mikrokristallinem Ag^\square , zusammenwachsen [Gl. (9)].

[31] J. Eggers, G. Haase u. R. Matejec: Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden. Akad. Verlagsges., Frankfurt/M. 1968.

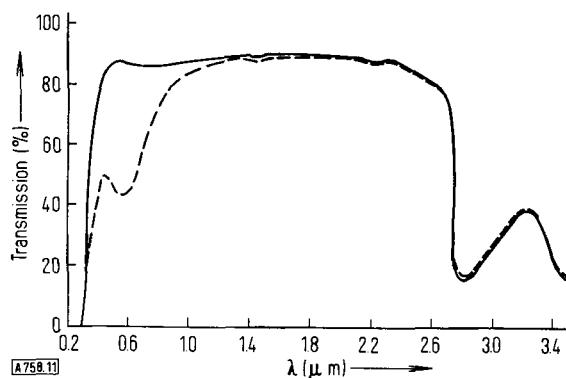


Abbildung 11. Spektrale Transmissionsverteilung eines silberhalogenidhaltigen phototropen Glases im unbelichteten Zustand (—) und nach 20 min Anregung (---) durch Xenonlicht 8000 lx, Glas Nr. 2 der Tabelle 1, Temperatur 20 °C.

Abbildung 11 zeigt die Transmissionskurven eines angelassenen phototropen Glases (Glas Nr. 2 der Tabelle 1) im unbelichteten und belichteten Zustand.

Die Minima in den Transmissionskurven bei 1.45 μm , 2.2 μm und 2.8 μm sind Banden, die auf dem OH-Gehalt des Glases beruhen und sich als unabhängig vom Belichtungszustand des phototropen Glases erweisen. Die breite Absorption bei 0.75 μm wird durch das Cu^{2+} -Ion hervorgerufen. Es liegt nahe, die starke Absorptionsbande mit einem Maximum bei 0.58 μm dem bei der Belichtung entstandenen Silber zuzuschreiben. Damit würden sich deutliche Parallelen mit dem bereits genauer untersuchten photographischen Elementarprozeß ergeben.

6. Schwärzungseffekt und Farbe im belichteten Zustand

Für die photochemische Zersetzung von reinem AgBr zeigten Hilsch und Pohl^[32], daß bei Lichteinstrahlung in den langwirigen Ausläufer der AgBr-Eigenabsorption eine Silberkolloid-Absorptionsbande mit einem Maximum zwischen 0.6 und 0.8 μm aufgebaut wird. Mie^[33] berechnete, aufbauend auf den Rayleighschen Vorstellungen, für kugelförmige Silberteilchen in Wasser die Abhängigkeit der spektralen Lage des Bandenmaximums von der Größe der Silberkolloid-Partikeln.

Löhle^[34] untersuchte Form und Lage der Absorptionsbanden von Silberkolloiden in AgCl-Kristallen: Mit wachsender Belichtung wandern die stärker werdenden Maxima der Absorptionskurven von 520 nach 570 nm. Berechnungen und Experimente an kolloidalen Silberteilchen in Gelatine und Wasser veröffentlichten Klein und Metz^[35]. Die Übereinstimmung der mit der Mieschen Theorie berechneten Absorptionskurven der Silberteilchen mit den experimentell gewonnenen Kurven ist befriedigend. Danach verschieben sich die Absorptionsmaxima mit steigender Teilchengröße nach längeren Wellen. Da die Größe der Silberteilchen im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegt, erscheinen die kolloidalen „Lösungen“ farbig. Bei der photolytischen Zer-

[32] R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 30, 255 (1931).

[33] G. Mie, Ann. Physique 25, 377 (1908).

[34] F. Löhle, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1933, 271.

[35] E. Klein u. H. J. Metz: Mitteilungen aus dem Forschungslabor Agfa. Springer, Berlin 1955, Bd. III.

setzung von Silberverbindungen in Gelatine geht die Farbe des Silbers mit steigender Teilchengröße von Gelb über Rot nach Blau.

Das bei Belichtung photographischer Schichten entstehende Silber ist ebenfalls kolloidal und weist der Teilchengröße proportionale Absorbtionen zwischen 600 und 800 nm auf.

Die Übertragung der oben erwähnten Ergebnisse auf Silber im phototropen Glas ist zwar u.a. wegen der anderen optischen Konstanten nicht uneingeschränkt möglich; trotzdem ist die qualitative Übereinstimmung weitgehend. In Abbildung 12 sind die Transmissionskurven eines phototropen Glases im unbelichteten Zustand wiedergegeben. Durch Subtraktion

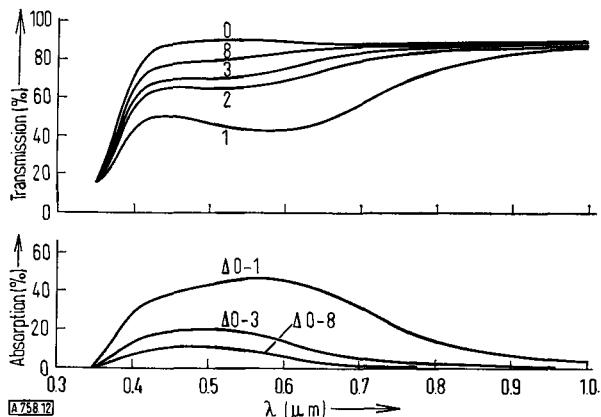


Abbildung 12. Transmissionskurven des Glases Nr. 2 der Tabelle 1 für die Anregungszustände 0 bis 8 (oben) sowie die sich daraus durch Subtraktion ergebenden Absorptionskurven (unten), Temperatur 20 °C.

der beiden Kurven erhält man die Absorptionskurve (Δ -Kurve) der bei der Belichtung entstandenen kolloidalen Silberpartikeln. Die stark verbreiterten Absorptionsbanden des Silberkolloids können mit dem Vorliegen einer Teilchengrößenverteilung gedeutet werden. Mit fortschreitender Wiederaufhellung verschiebt sich das Transmissionsminimum zu kürzeren Wellen, und die Extinktion nimmt ab. Die Farbe des Glases ändert sich in dem in Abbildung 12 dargestellten Glas von Blau nach Rot. Es ist leicht einzusehen, daß bei fortschreitender Wiederaufhellung die Größe der im Glas abgeschiedenen Silberpartikeln durch Abdifusion und Rekombination mit dem Halogen abnehmen müssen. Das Maximum der Größenverteilung verschiebt sich zu kleineren Teilchen, und die integrale Absorption nimmt gleichzeitig ab.

Unter der Voraussetzung, daß die für Silberkolloide in Gelatine (Brechungsindex $n_D = 1.5$) gefundene Teilchengrößen-Abhängigkeit auf Silberpartikeln in Glas ($n_D = 1.523$) übertragbar ist, läßt sich aus der Verschiebung der Absorptionsmaxima bei Belichtung und Aufhellung die Größe der abgeschiedenen Silberpartikeln zu 40 bis 100 Å abschätzen. Dies entspricht etwa der aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen gewonnenen Größe der Silberhalogenid-Bereiche. Für die quantitative Übereinstimmung sind die Voraussetzungen nicht gegeben. Hinzu kommt, daß die Mieschen Theorien und die daraus errechneten Absorptionskurven exakt nur für kugelförmige, gleichgroße Teilchen gelten, im phototropen Glas aber Sil-

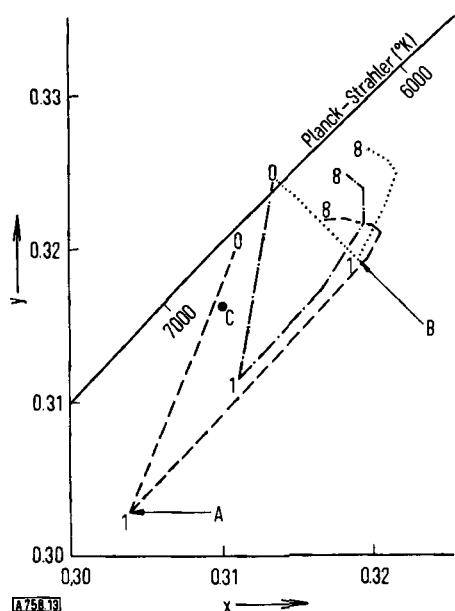


Abb. 13. Farbverschiebungen eines phototropen, silberhalogenidhaltigen Glases in der Farbtafel-Darstellung nach DIN 5033. Farbe im unbelichteten Zustand = 0, Farbe bei Sättigungstransmission nach Belichtung mit Xenonlicht 8000 lx = 1. Die unterschiedlich schraffierten Kurven kennzeichnen Produkte, die durch verschiedenartige Temperung des Glases Nr. 2 der Tabelle 1 entstanden. Die Zahlenangaben beziehen sich auf die Transmissionskurven der Abb. 12. A, B und C siehe Text.

berpartikeln mit einer breiten Teilchengrößenverteilung zu erwarten sind.

Abbildung 13 zeigt direkt die in phototropen Gläsern auftretenden Farbverschiebungen in der Farbtafel-Darstellung nach DIN 5033. Die Farborte der Gläser sind durch die x-, y-Koordinaten bestimmt. Je stärker der Farbort eines Glases im Verlauf des Verdunklungs- und Wiederaufhellungs-Prozesses schwankt, umso länger werden die in der Farbtafel beschriebenen Kurven.

Die Farborte der unbelichteten phototropen Gläser liegen alle im Weißbereich der Farbtafel. Die stärkste Farbänderung tritt bei der Belichtung auf (Kurvenabschnitte 0–1): Das Glas entfernt sich vom Kurvenzug des schwarzen Körpers (Planck-Strahlers). Je nach Größe der bei der Belichtung entstandenen Silberpartikeln verschieben sich die Farborte z.B. in Richtung Blau (Kurve A) oder Purpur (Kurve B). Im Laufe der Wiederaufhellung verschieben sich alle Farborte in Richtung Rot (siehe Kurvenabschnitte 1–8). In der z-Achse oberhalb der Papierebene hat man sich die visuelle Transmission $\tau_{v,C}$ – bezogen auf die Lichtart C – vorzustellen. Zwischen 0 und 1 befinden sich die Gläser im abfallenden Teil der Kurve in Abbildung 1 (Belichtung). Die Farborte (x-, y-Koordinaten) und die Transmission (z-Koordinate) des Abschnitts (1–8) entsprechen dem Wiederaufhellungsteil der Kurve in Abbildung 1.

Aus Abbildung 13 kann weiter entnommen werden, daß mit der Wiederaufhellung stets eine Farbverschiebung in Richtung Rot verbunden ist. Die Verschiebung ist um so größer, je blauer das Glas bei voller Belichtung war. Dieses Verhalten kann, wie bereits diskutiert, zwangsläufig mit der Größe der abgeschiedenen Silberkolloidpartikeln erklärt werden.

Die Schwärzung eines Glases wird durch eine Anregungsstrahlung hervorgerufen,

Armistead und *Stookey*^[16] zeigen Kurven, in denen die für die Anregung zur Schwärzung verantwortliche Wellenlänge gegen die Empfindlichkeit der Gläser aufgetragen ist. Die theoretische Anregungsgrenze für silberchloridhaltige Gläser liegt dabei bei 390 nm, für silberbromid- und silberchloridhaltige Gläser bei 500 nm und für Silberchlorid- und Silberjodidgläser bei 580 nm. Die gleichen Kurven veröffentlichten *Araujo* und *Stookey*^[24] sowie *Justice* und *Leibold*^[36]. Alle diese Kurven scheinen jedoch aus den Eigenschaften der reinen kristallinen Silberhalogenide extrapoliert worden zu sein.

Smith^[18] gibt Kurven für die spektrale Empfindlichkeit der Aktivierung von Gläsern mit unterschiedlicher Zusammensetzung an. Die Gläser zeigen Anregungsmaxima bei 340 oder 400 nm.

Die Lichtempfindlichkeit des phototropen Glases Nr. 2 der Tabelle 1 (mit einem Gehalt an AgBr) ist in Abbildung 14 dargestellt. Das Maximum der Schwärzung wird mit Anregungslicht der Wellenlänge 360 nm erreicht. Mit steigender Transmission des Glases fällt die Lichtempfindlichkeit nach höheren Wellenlängen ab.

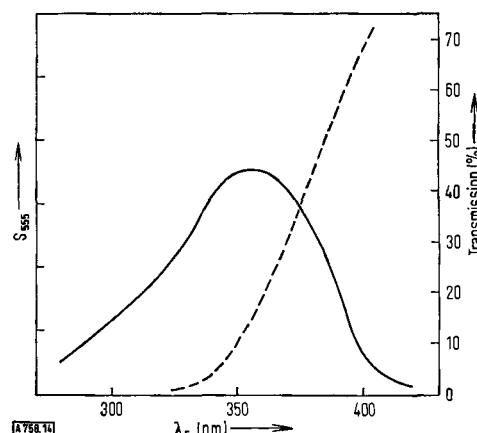


Abb. 14. Spektrale Lage des Anregungsmaximums (—), bestimmt durch die Schwärzung S_{555} bei 555 nm, die durch Anregung mit den Wellenlängen λ_g zustandekommt, sowie Lage der Absorptionskante (---) des phototropen Glases Nr. 2 der Tabelle 1, Temperatur 20 °C.

Die Lage der Anregungsmaxima ist nicht nur von der Größe und Struktur, sondern auch von der Zusammensetzung der silberhalogenidreichen Phase abhängig, und zwar ausschließlich von ihrem Halogenidgehalt, scheint aber unabhängig vom Grundglas und den Ausscheidungsphasen aus dem Grundglas zu sein. Durch Auswahl der Halogenide bei der Glassynthese kann man demnach phototope Gläser mit unterschiedlichen Anregungsempfindlichkeiten im kurzwelligen sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich erzeugen.

Die Absorption von reinem AgBr und AgCl reicht weit in den sichtbaren Bereich des Spektrums; die Ab-

[36] B. Justice u. F. B. Leibold, Information Display, Nov./Dez. 1965, 23.

sorptionskante ist aber oberhalb 400 nm bei etwa 25 °C und Silberhalogenid-Konzentrationen unter 1 % kleiner als 0.01 mm⁻¹. Wird in den Silberhalogenid-Ausscheidungen des phototropen Glases ein Teil der Silberionen durch Alkalimetall-, Cd²⁺- oder Pb²⁺-Ionen ersetzt, dann verschiebt sich die sowieso schon geringe Absorption im Langwelligen weiter nach kürzeren Wellenlängen^[30]. Eine Dotierung der im phototropen Glas gebildeten Silberhalogenid-Ausscheidungen mit Komponenten aus der Grundglaszusammensetzung (Alkalimetall, Blei) ist nach dem Obengesagten ebenfalls sehr wahrscheinlich. Die Ursache für die Verschiebung des Absorptionsausläufers zu kürzeren Wellenlängen ist in der Vergrößerung der Energiedifferenz zwischen Valenzband und Leitungsband zu suchen. Die für den Übergang vom Valenz- zum Leitungsband notwendige optische Energie wächst mit steigender Fremdstoff-Konzentration im Silberhalogenid-Gitter.

Der Abfall der Schwärzungskurve nach kürzeren Wellenlängen ist aufgrund der starken Silberhalogenid-Absorption in diesem Bereich nicht zu erwarten. Die verminderte Lichtempfindlichkeit bei Wellenlängen unter 350 nm ist auf die Eigenabsorption des Grundglases zurückzuführen. In Abbildung 14 ist neben der Lichtempfindlichkeit auch die Transmission des phototropen Glases in Abhängigkeit von der Wellenlänge wiedergegeben. Bei 325 nm beträgt die Transmission nur noch 1 %, bei 290 nm ist sie kleiner als 0.001 %. Da die Sonnenstrahlung erst bei 300 nm beginnt, ist der Absorptionsbereich unterhalb 325 nm z.B. für den Gebrauch des phototropen Glases als Brille uninteressant. Phototrope Gläser können mit energiereicherer Strahlung kleiner Wellenlänge angeregt werden. Allerdings ist mit dieser Anregung (Röntgenstrahlen, Elektronen) zumeist eine irreversible Störung des phototropen Prozesses verbunden.

Die bei konstanter Lichtintensität hervorgerufene Schwärzung ist außerdem bei verschiedenen Gläsern unter sonst gleichen Bedingungen unterschiedlich. Das entspricht der Beobachtung^[37], daß die Schwärzung in reinen und dotierten Silberhalogenid-Kristallen auch eine Funktion der Kristallitgröße, des Fehlordnungsgrades und der Fremdstoff-Konzentration ist^[38, 39].

Überträgt man diesen Gedanken auf die silberhalogenidreichen Ausscheidungen im phototropen Glas, so ergibt sich daraus eine einfache Erklärung für die Tatsache, daß sich durch unterschiedliche Temperung aus einem Grundglas völlig unterschiedliche phototrope Gläser gewinnen lassen. Kurze Temperzeiten führen zu Ausscheidungen mit hohem Fehlordnungsgrad und starker Fremdstoff-Dotierung. Längere Temperzeiten resultieren in sauberer strukturierten Silberhalogenid-Ausscheidungen, die aber eine geringere Lichtempfindlichkeit, d.h. eine schlechtere

[37] F. Moser, N. R. Nail u. F. Urbach, J. Physics Chem. Solids 9, 217 (1959).

[38] J. E. LuValle, Photogr. Sci. Engng. 8, 229 (1964).

[39] G. Kuwabara u. K. Aoyagi, Jap. J. appl. Physics, Suppl. 11, I, 4, 627 (1965).

Photonenausbeute besitzen. Versuche haben ergeben, daß bei etwa gleicher Kristallitgröße die zu erreichende Sättigungstransmission bei voller Belichtung stark vom Fehlordnungsgrad und der damit im Zusammenhang stehenden Fremdstoff-Dotierung der Silberhalogenidphase abhängen.

8. Intensität der Anregungsstrahlung

Araujo und Stookey^[24] beschreiben den Einfluß der Intensität der Anregungsstrahlung auf das Schwärzungsverhalten eines phototropen Glases. Für eine Anregungswellenlänge von 400 nm lag die Intensität zwischen 10⁻³ und 10⁻⁵ W/cm². Bei 6 mm Glasdicke und der höchsten Intensität von 10⁻³ W/cm² erreichen sie eine optische Dichte von 1.5. Weiterführende eigene Untersuchungen haben bei gleicher Anregungsintensität und Wellenlänge für andere Gläser mit einer Dicke von nur 2 mm eine optische Dichte von 1.7 bei 20 °C ergeben.

Der Einfluß der Intensität der Anregungsstrahlung bei konstanter spektraler Zusammensetzung auf die Sättigungstransmission ist in Abbildung 15 gezeigt. Der Schwärzungsprozeß in einem phototropen Glas mit definierter Zusammensetzung und Struktur endet mit einem Gleichgewichtszustand, der bei konstanter Zahl der möglichen Farbzentren von der Zahl der Photonen, welche die Schwärzung ermöglichen, sowie der Regenerationsgeschwindigkeit und der Temperatur abhängt.

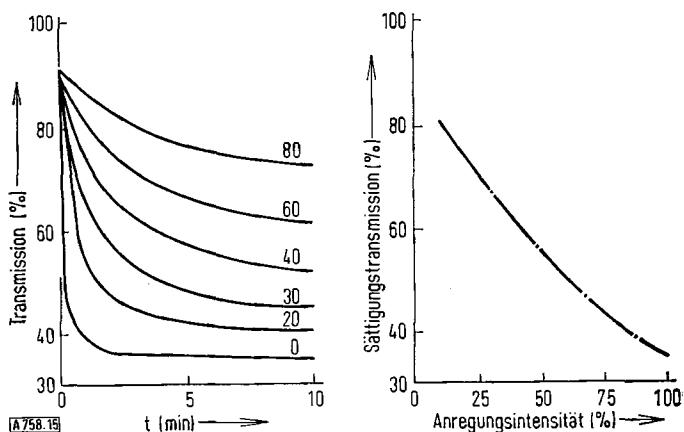


Abb. 15. Abhängigkeit der Schwärzung eines silberhalogenidhaltigen phototropen Glases (Glas Nr. 7 der Tabelle 1) von der Anregungsintensität. Links: Durchlässigkeitsverringerung bei 545 nm in Zeitabhängigkeit. Die Anregungsintensität von 8000 lx der Xenonlampe wird durch rotierende Sektorblenden verringert. (Die Zahlen an den Kurven bedeuten die Verringerung in %.) Rechts: Intensitätsabhängigkeit der Sättigungstransmission, Temperatur 20 °C.

Abbildung 15 zeigt links das Schwärzungsverhalten eines phototropen Glases bei unterschiedlicher Ausblendung (Schwächung) des Anregungsstrahles. Die Zahlen an den Kurven bedeuten die prozentuale Verringerung des Anregungslichtes. Im rechten Teil der Abbildung ist abzulesen, daß mit sinkendem Photonengebot die Schwärzung eines Glases abnimmt. Man sieht, daß mit abnehmender Zahl der eingestrahlten

Photonen das Gleichgewicht zwischen Schwärzung und Regeneration, also die Sättigungstransmission, immer später erreicht wird.

Megla^[29] bestimmte die Energiedichte des zur Anregung benutzten Lichtes mit optimaler Wellenlänge. Die Ergebnisse zeigen, daß abhängig von der Art des phototropen Glases 4- bis 25-mal mehr Photonen für das Bleichen eines vorher belichteten Glases erforderlich sind als für die Anregung eines unbelichteten Glases. Demnach sind die von *Megla* untersuchten Gläser nicht empfindlich genug, um z.B. als photographische Materialien in Kameras genutzt zu werden. Ein konventioneller photographischer Film ist mehr als fünfmal so empfindlich wie die zur Zeit produzierten phototropen Gläser.

9. Sensibilisierung der Anregung

Zur Möglichkeit, phototrope Gläser zu sensibilisieren, liegen einige Arbeiten vor. Alle Versuche gehen von den experimentell an reinen Silberhalogenid-Kristallen oder an photographischen Emulsionen gewonnenen Vorstellungen vom Silberhalogenid-Gitter aus^[31,38,39]. *Fanderlik*^[40] untersuchte z.B. die Möglichkeit, phototrope Gläser, die nur Silberchlorid enthalten, durch Zugabe von geringen Mengen von Ag₂S zu verbessern. In Silberhalogenid-Kristallen dominiert (vgl. dazu^[31]) eine Fehlordnung mit Gitterleerstellen und Ionen auf Zwischengitterplätzen. Diese Frenkel-Fehlordnung ist wegen der Größe der Halogenidionen auf das Silber-Teilgitter beschränkt (Ag⁺ und Ag⁰). Die Fehlordnungskonzentration kann durch den Einbau zweiwertiger Ionen mit etwa gleichem Ionenradius deutlich beeinflußt werden. Jedes der in das Silberhalogenid-Gitter eingebauten zweiwertigen Ionen ersetzt zwei Silberionen, d.h. neben dem Fremdion auf einem Silberion-Gitterplatz (Ag⁺) entsteht aufgrund der Ladungsneutralität eine Silberionenlücke (Ag⁰); gleichzeitig nimmt die Zahl der Silberatome auf Zwischengitterplätzen (Ag⁰) ab.

Tabelle 3. Ionenradien nach L. Pauling (in Å).

Ag ⁺	1.26	Cd ²⁺	0.97
Cu ⁺	0.96	Pb ²⁺	1.21
Li ⁺	0.60	Ba ²⁺	1.35
Na ⁺	0.95	F ⁻	1.36
K ⁺	1.33	Cl ⁻	1.81
Ca ²⁺	0.99	Br ⁻	1.95

Diese Überlegungen gelten besonders für den Einbau von Ca²⁺- und Cd²⁺-Ionen in das Silberhalogenid-Gitter, da die Ionenradien die Aufnahme dieser Ionen in das Silberhalogenid begünstigen (s. Tabelle 3). Die Zusammensetzungen der phototropen Gläser (Tabelle 1) sind auch unter diesem Gesichtspunkt zu betrachten. Einwertige Fremdionen, die Silberatome des Gitters ersetzen (Ag⁰), verschieben die Fehlordnungsgleichgewichte nicht so stark, da sie keine Überschüsseladung in das Wirtsgitter einbringen.

[40] *I. Fanderlik*, 8. int. Glaskongreß, London 1968.

Eine Ausnahme bildet das Cu⁺-Ion, das wie ein zweiwertiges Ion wirkt und Silber-Gitterplätze, aber auch Zwischengitterplätze einzunehmen vermag. Diese Cu⁺-Ionen erhöhen die photochemische Empfindlichkeit der Silberhalogenid-Kristalle, wobei die Empfindlichkeitserhöhung zumindest bei schwachen Dotierungen proportional der Cu⁺-Konzentration ist^[37]. Die Cu⁺-Ionen reduzieren die bei der Belichtung des Cu⁺-dotierten Silberhalogenids entstehenden Defektelektronen und verhindern damit die Rückreaktion des Silbers mit dem Halogen [z. B. nach Gl. (8)]. Die dabei eintretende Zusatzabsorption im langwelligen Absorptionsausläufer der Silberhalogenide scheint dagegen von geringerer Bedeutung zu sein. Die durch das Einfangen von Defektelektronen gebildeten Cu²⁺-Ionen gehen im Dunkeln durch einen „fading“-Prozeß, dessen Geschwindigkeit volumenabhängig ist, wieder in Cu⁺ über. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Reaktion nach Gl. (7), das Einfangen von Elektronen durch das Cu²⁺, das schnelle Ausbleichen der Absorption bei 750 nm beim Belichten erklärt. Der Wiederaufhellungsprozeß des phototropen Glases im Dunkeln führt zum Cu²⁺-Ion zurück. Der oben angedeutete „fading“-Prozeß scheint im Gesamtgeschehen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Genaue Untersuchungen sind noch im Gange.

Die aufgrund des Gleichgewichtes zwischen Cu⁺ und Cu²⁺ im Glas befindlichen Cu⁺-Ionen müssen aber als notwendiger Sensibilisator für den phototropen Prozeß angesehen werden.

Eine diesen Ausführungen entsprechende Beobachtung, die zur Sensibilisierung phototroper Gläser genutzt werden kann, stammt von *Belous* und *Ilmas*^[41]. Sie beobachteten einen Photoverstärkungseffekt in Silberhalogenid-Kristallen und wiesen ihn mit Lumineszenzspektren nach.

10. Anwendung phototroper Gläser

Die Nutzung des phototropen Effektes im Glas begann mit der ophthalmologischen Anwendung als Brillenglas, das seine Durchlässigkeit für sichtbares Licht proportional zur Einstrahlung des Sonnenlichtes variieren kann^[42,43]. Besonders günstig wirkt sich dabei die UV-Eigenabsorption des Grundglases aus, die dafür sorgt, daß auch bei unterschiedlicher Glasstärke (Korrektionsgläser) vor allem eine Schicht in und nahe der Oberfläche angeregt und damit geschwärzt wird^[44]. Auch derartige Brillengläser haben also überall recht ähnliche Schwärzunggrade. Die Färbung im belichteten Zustand und die Kinetik des Brillenglases stehen bei diesen Arbeiten im Vordergrund^[43,45].

Die Verwendung phototroper Gläser in Verbindung mit Lasern wurde mehrfach erprobt und hat u.a. zum q-switch

[41] *V. M. Belous* u. *E. R. Ilmas*, Z. prikl. Spektroskopii 9, 698 (1968).

[42] *S. D. Stookey*, US-Pat. 3252374 (1962), Corning Glass Works.

[43] *G. Gliemeroth*, Franz. Pat. 1538675 (1966), Jenaer Glaswerk Schott u. Gen.

[44] *S. Gilius*, Augenspiegel 1968, 136.

[45] *G. Gliemeroth*, DAS 1284588 (1967), Jenaer Glaswerk Schott u. Gen.

geführt^[46]. Bei der Verbesserung von *Bojko*^[47] stehen die Lasersubstanz und das phototrope Glas in direktem optischen Kontakt, was störende Reflexionen herabsetzt.

Ein weiterer Anwendungsbereich ist das Gebiet der Bildwandlung^[48, 49], wobei z. B. Negativbilder von UV-Licht durchstrahlt werden. Das UV-Licht schwärzt proportional zu den Schwarz-Weiß-Werten des Negativs eine phototrope Glasplatte. Das so im phototropen Glas entstandene Bild kann mit einer Hilfslichtquelle gelesen werden.

Die Anwendung phototroper Materialien auf anorganischer Basis für die Holographie und Elektrotechnik beschreibt *Kiss*^[50]. *Blue* und *Chen*^[51] erwähnen die Verwendung von phototropem Glas zur Holographie und bei der elektronischen Datenverarbeitung. Für diesen Verwendungszweck müssen die phototropen Eigenschaften der Gläser modifiziert werden^[52].

Ein phototropes Glas, das in der Holographie benutzt werden soll^[29, 51, 52], muß eine hohe Auflösung haben. In diesem Punkt sind alle phototropen Gläser besser als die beste photographische Schicht, die an das photographische Korn gebunden ist. Eine hohe Schreibgeschwindigkeit von mindestens 10⁶ bits/s ist erforderlich, ferner muß eine gute Stabilität des Hologramms über längere Zeit gewährleistet sein^[29]; diese

[46] R. D. Maurer, US-Pat. 3365678 (1964), Corning Glass Works.

[47] B. B. Bojko, N. S. Petrov, V. V. Valjavko u. I. M. Vaskevic, Z. prikl. Spektroskopii 6, 36 (1967).

[48] G. P. Smith, C. R., VII^e Congr. int. Verre, Bruxelles 1965, I, 108.

[49] H. Winter, DBP 1212746 (1964), Battelle-Institut eV, Frankfurt.

[50] Z. J. Kiss, Physics Today 1970, 42.

[51] M. D. Blue u. D. Chen, Electronics 42, 108 (1969).

[52] G. Glemeroth, Umschau in Wissenschaft und Technik 70, 210 (1970).

Anforderung ist verknüpft mit dem Regenerationsverhalten und der Aktivierungsenergie für die Regeneration^[26]. Die Möglichkeit des Löschens muß gegeben sein. Dazu können Laser, die im nahen IR-Bereich arbeiten, oder Wärme benutzt werden^[36]. *Baldwin*^[53] gibt Hinweise zur Bestimmung der Speicherkapazität phototroper Gläser für die Holographie.

Die Nutzung eines leitfähigen Filmes zur beschleunigten Regeneration, die für holographische Anwendung Voraussetzung ist, beschreiben *Justice* und *Leibold*^[36]. Die Proben werden dabei von zwei Seiten mit einer durchsichtigen, elektrisch leitfähigen Zinn-dioxidschicht bedeckt. Die angelegte Spannung betrug 120 V, die Leistung annähernd 48 W. Proben mit einer Halbwertzeit von über 500 s regenerierten bei Anlegung des elektrischen Feldes in weniger als 10 s vollständig.

Die Anwendung phototroper Gläser in der Mikrobildtechnik beschreibt *De King*^[54].

Weitere Anwendungen sind Instrumentenbretter, die durch Rechenautomaten gesteuert werden und mit UV-Strahlen die Daten in das phototrope Glas einschreiben^[22]. Autowindschutzscheiben, Fensterglas usw. werden ebenfalls als Anwendungsbiete phototropen Glases diskutiert.

Wir danken Herrn Dr. H. Bach, Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, für die Präparation^[56] und Aufnahme aller in diesem Aufsatz gezeigten elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Eingegangen am 21. März 1970 [A 758]

[53] W. J. Baldwin, Appl. Optics 6, 1428 (1967).

[54] E. De King, Mitteilung der National Cash Register Co., London 1969, 206.

[55] A. Krauth u. H. Oel, Glastechn. Ber. 42, 139 (1969).

[56] H. Bach u. H. Schröder, J. noncryst. Solids 3, 1 (1970).

Ionenselektive Sensoren

Von Wilhelm Simon, Hans-Rudolf Wuhrmann, Milan Vašák, Lavinia A. R. Pioda, René Dohner [*] und Zlata Štefanac [**]

Erst in jüngster Zeit sind in der Entwicklung ionenselektiver (Glas-, Festkörper-, Flüssig-) Membranelektrodensysteme zahlreiche Fortschritte erzielt worden. Die theoretischen Grundlagen und praktischen Voraussetzungen für derartige „Sensoren“ werden in diesem Beitrag skizziert, und es wird versucht, einen Überblick über ihre Anwendungsmöglichkeiten zu geben.

1. Einleitung

Zur selektiven Erfassung von Ionen in wässriger und nichtwässriger Lösung mit Elektrodensystemen ist eine Reihe von Übersichtsreferaten erschienen^[1–14], 220, 221, 256]. Im folgenden wird über den derzeitigen Stand der Entwicklung berichtet, wobei der Schwer-

punkt auf der Diskussion verschiedener Sensorsysteme liegen soll. Die damit verknüpften Membranphänomene sind schon mehrfach ausführlich diskutiert worden^[2, 15–18, 220–224].

Nach dem Membrantyp lassen sich die hier betrachteten Sensoren grundsätzlich in drei Gruppen einteilen:

[1] G. A. Rechnitz, Chem. Engng. News 45, Nr. 25, 146 (1967).

[2] G. Eisenman: Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations, Principles and Practice. M. Dekker, New York 1967.

[3] M. Lavallée, O. F. Schanne u. N. C. Hébert: Glass Microelectrodes. Wiley, New York 1969.

[4] R. G. Bates: Determination of pH, Theory and Practice. Wiley, New York 1964.

[5] D. J. G. Ives u. G. J. Janz: Reference Electrodes, Theory and Practice. Academic Press, New York 1961.

[*] Prof. Dr. W. Simon, Dipl.-Phys. H. R. Wuhrmann, Dipl.-Chem. M. Vašák, Dr. L. A. R. Pioda und Dipl.-Fernmeldetechniker R. Dohner
Laboratorium für Organische Chemie der ETH
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6–8 (Schweiz)

[**] Prof. Dr. Z. Štefanac
Institut za medicinska in stručna istraživanja JAZU
Moše Pijadeul 158, Zagreb (Jugoslawien)