

verlaufes mit Hallmessungen könnte Aufschluß über die möglichen Ursachen dieser Erscheinung geben. Die thermische Gitterstreuung allein wird diesen Effekt nicht bewirken.

Diese komplexen Erscheinungen sind für die Proben der Bilder 4 und 10 recht gut reproduzierbar. Die Widerstandswerte von Bild 13 weisen größere Fertigungstoleranzen sowie geringere Stabilität gegen Temperaturwechsel auf. Vermutlich liegt die Ursache darin, daß NiO bei höheren Temperaturen Sauerstoff aufzunehmen vermag und damit Defektelektronen bildet, bis ein stationärer Zustand erreicht ist [16].

4. Zusammenfassung

Durch Zugabe von Metalloxiden oder deren äquimolaren Salzmengen zu Eukryptit-Glassätzen gelingt es, auf Glaskeramiken mit einem um Null liegenden Aus-

dehnungskoeffizienten festhaftende halbleitende Oxidoberflächen zu erzeugen. Bei der Entglasung wandern die zugegebenen Metallionen an die Korngrenzen und somit auch an die Oberfläche des Formkörpers. Dieser Vorgang wird als Korngrenzendiffusion gedeutet. Es wurden Versuche mit Fe_2O_3 , CuO , CdO , Cr_2O_3 und NiO einzeln und in Kombinationen durchgeführt, welche halbleitende Oberflächen im Widerstandsbereich von 10^9 – $10^2 \Omega/\square$ erbrachten. Die Temperaturkoeffizienten der Widerstandsschichten lassen sich in gewissen Grenzen von negativ über null auf positiv einstellen. Bei Entglasung in reduzierender Atmosphäre können auch metallische Schichten erzeugt werden.

Die elektronenoptischen Aufnahmen stellte dankenswerterweise Herr Dipl.-Phys. J. WESTERBOER zur Verfügung. Fr. S. SCHLOSSER, Herrn D. REICHEL und Herrn J. JOZA sei für die Probenvorbereitung und die Durchführung der Messungen gedankt.

5. Schrifttum

- [1] CLARC, C. H. W.: Semiconducting glaze on h. v. insulators. *Electr. Rev.* **174** (1964) S. 740–744.
- [2] STRENG, J.: Potentialsteuerung an Hochspannungsisolatoren durch halbleitende Glasur. *Electric* 1960 H. 2, S. 55–56.
- [3] GILLAM, G. H.: Conférence internationale des grands réseaux électriques à haute tension; session 1964. Report on the work of Study Committee No. 5 (insulators). Paris: Gauthier & Cie. — 164508–64.
- [4] MRACKOVA, A. und KOUKAL, V. L.: Halbleitende Glasur für Hochspannungsisolatoren. *Silikattechn.* **11** (1960) S. 154–159.
- [5] FORREST, S. J.: The electrical properties of semi-conducting ceramic glazes. *J. sci. Instr.* **24** (1947) S. 211–217.
- [6] LUCAS, H.: The properties of semi-conducting ceramic glaze. *J. appl. Phys.* **3** (1952) S. 293–296.
- [7] BAUM, W.: Entwicklung einer Eukryptit-Glaskeramik großer mechanischer und thermischer Festigkeit und Untersuchung der mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Entglasungszeit und Entglasungstemperatur. *Glastechn. Ber.* **36** (1963) S. 444–453 (Teil I) und S. 468–481 (Teil II).
- [8] ROY, D. M., ROY, R. und OSBORN, E. F.: Compositional and stability relationships among the lithium-aluminosilicates: eukryptite, spodumene, and petalite. *J. Amer. ceram. Soc.* **33** (1950) S. 152–159. [Ref. *Glastechn. Ber.* **23** (1950) S. 314.]
- [9] SMOKE, E. J.: Ceramic compositions having negative linear thermal expansion. *J. Amer. ceram. Soc.* **34** (1951) S. 87–90. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 431.]
- [10] HUMMEL, F. A.: Thermal expansion properties of some synthetic lithia minerals. *J. Amer. ceram. Soc.* **34** (1951) S. 235–239.
- [11] McMILLAN, P. W.: *Glass-ceramics*. London, New York: Academic Press 1964. S. 209.
- [12] HAUFE, K.: *Reaktionen in und an festen Stoffen*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955. S. 162ff. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 493.]
- [13] Vgl. [11], S. 188.
- [14] O. Verf.: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*. 8. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie 1961. System Nr. 31 (1928); sowie eigene unveröffentlichte Untersuchungen.
- [15] FISCHER, A.: Der Temperaturkoeffizient von Ohmschen Widerständen. *Stemag-Nachr.* **21** (1957) S. 594–596.
- [16] Vgl. [11], S. 147. (44291)

DK 537.311.3:666.113.31'284:541.123.3

Elektrische Leitfähigkeit von Alkali-Silicat-Gläsern

Von KURT BLANK, Aachen

(Mitteilung aus dem Rogowski-Institut für Elektrotechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen)

(Eingegangen am 14. März 1966)

An einer Reihe von binären und ternären Alkali-Silicat-Gläsern wurde die Leitfähigkeit als Funktion der Frequenz und der Temperatur gemessen. Aus dem Frequenzverlauf wurde die Gleichstrom-Bahnleitfähigkeit der Gläser bestimmt. Für die Abhängigkeit der Gleichstrom-Bahnleitfähigkeit von der Temperatur ergab sich in allen Fällen ein Exponentialgesetz der Form $\kappa = \kappa_\infty \exp(-W/kT)$. Die Aktivierungsenergie W nahm bei den binären Alkali-Silicat-Gläsern mit steigendem Gehalt an Alkalioxid ab, ihre Abhängigkeit vom Ionenradius war nicht eindeutig. Der Faktor κ_∞ ergab sich bei den binären Alkali-Silicat-Gläsern als näherungsweise proportional der Konzentration der Alkaliionen. Der Beitrag eines Alkaliions zum Faktor κ_∞ nahm mit wachsendem Ionenradius ab. Bei ternären Alkali-Silicat-Gläsern ergab sich der Faktor κ_∞ allgemein wesentlich höher als bei den binären Alkali-Silicat-Gläsern. Eine Deutung der Ergebnisse an Hand von Modellvorstellungen wird versucht.

Es wird allgemein angenommen, daß in den Alkali-Silicat-Gläsern der Elektrizitätstransport überwiegend von den netzwerkändernden Ionen getragen wird. Die Überführungszahl der Alkaliionen ist praktisch gleich Eins. Auch der Einbau von zweiwertigen Ionen, wie er in vielen technischen Gläsern vorkommt, ändert nichts an dieser Tatsache. Es kann demnach hier davon ausgegangen werden, daß die Alkaliionen allein die elektrische Leitfähigkeit verursachen.

1. Meßverfahren

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit an sich bereitet keine großen Schwierigkeiten, sofern die Leitwerte der Proben nicht kleiner als ungefähr 10^{-12} S werden. Trotzdem besteht eine Reihe von Fehlermöglichkeiten, auf die auch andere Verfasser schon hingewiesen haben. Einmal zeigt ein Glas eine Oberflächenleitfähigkeit, die von verschiedenen Faktoren abhängt [1, 2] und bei kleiner Volumenleitfähigkeit das Meß-

ergebnis verfälschen kann. Dieser Einfluß kann durch die Verwendung von Schutzringelektroden ausgeschaltet werden. Schwerer wiegt die Tatsache, daß auch bei Verwendung von weitgehend unpolarisierbaren alkalihaltigen Elektroden (z. B. Lösungen eines Alkalisalzes) die Alkaliionen eine Potentialschwelle überwinden müssen, ehe sie an der Anode in das Glas eintreten oder dieses an der Kathode verlassen. Besonders deutlich machen sich die Vorgänge an den Elektroden bemerkbar, wenn Metallelektroden, wie aufgedampfte Platinschichten, verwendet werden, die meßtechnisch viele Vorteile aufweisen. Der Autor konnte in früheren Arbeiten [3, 4, 5] zeigen, daß sich hier sehr wahrscheinlich unter der Wirkung des elektrischen Feldes an Alkaliionen verarmte anodennahe Schichten ausbilden, die bei dielektrischen Messungen als verlustbehaftete Randschichtkapazitäten in Erscheinung treten. Der Verlustwiderstand dieser Randschichtkapazität liegt in Reihe zum Volumen- oder „Bahn“-Widerstand und verfälscht bei reinen Gleichstrommessungen die Ergebnisse.

Im Schrifttum wird über verschiedene Verfahren berichtet, die die Ausbildung von an Alkaliionen verarmten, elektrodennahen Schichten vermeiden sollten. So verwendeten SEDDON, TIPPETT und TURNER [6] für ihre Leitfähigkeitsmessungen „Gleichspannung“¹⁾ nur im Bereich tiefer Temperaturen und hoher spezifischer Probenwiderstände ($\rho > 10^7 \Omega \text{ cm}$), im mittleren Bereich ($10^7 > \rho > 10^5 \Omega \text{ cm}$) wurde ein rotierender Kommutator mit 200 Feldwechseln in der Minute verwendet, im Bereich kleiner spezifischer Widerstände ($\rho < 10^5 \Omega \text{ cm}$) eine Wechselspannung der Frequenz 50 Hz. Ob diese meßtechnischen Maßnahmen ausreichen, um in allen Fällen die Sperrwirkung der Elektroden auszuschalten, soll hier nicht näher untersucht werden. Sicher ist, daß eine Messung der Leitfähigkeit mit „Gleichstrom“ nur im Bereich hoher Probenwiderstände möglich ist und sonst zu groben Fehlmessungen führt [4, 5]. Auch bei Verwendung höherer Spannungen fällt die Sperrwirkung der Elektroden nicht mehr ins Gewicht, da die Polarisationsspannung im allgemeinen einige Volt nicht übersteigt. Bei höheren Spannungen tritt aber ein neuer Effekt, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der elektrischen Feldstärke, in Erscheinung [7, 8]. Meist ist aber gerade der Grenzwert der Leitfähigkeit für kleine Spannungen von besonderem Interesse.

Die Leitfähigkeitsmessungen, über die hier berichtet wird, wurden daher mit Wechselspannungen verschiedener Frequenzen (zwischen 0,5 Hz und 10^6 Hz) durchgeführt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß vor allem im Gebiet höherer Temperaturen an Hand der Frequenzabhängigkeit des Leitwertes mit sehr guter Näherung der gesuchte Gleichstrombahnleitwert des Glases ermittelt werden kann.

Die zu messenden Glasproben lagen in Form von dünnen Kreisscheiben mit Durchmessern zwischen 20 und 40 mm und Dicken zwischen 1 und 6,2 mm vor. Als Elektrodenmaterial wurde Platin verwendet, das durch Kathodenzerstäubung in verdünnter Argon-

Atmosphäre aufgebracht wurde. Gold und Silber erwiesen sich als ungeeignet, da beide Metalle bei erhöhten Temperaturen und unter anliegender elektrischer Spannung rasch ins Glas eindiffundierten und so die Messungen grob verfälschten. Die Metallbeläge wurden mit Hilfe von Schablonen auf beide Seiten der Kreisscheiben konzentrisch so aufgebracht, daß ein Rand ohne Kontakt blieb, dessen Breite wenigstens gleich der Probendicke war. Auf diese Weise wurde einerseits der Oberflächenleitwert verhältnismäßig klein gehalten, andererseits verlief das elektrische Randfeld praktisch ganz im Probenmaterial, so daß sein Einfluß auf den Leitwert der Probe nach einer von HEYWANG [9] angegebenen Beziehung berücksichtigt werden konnte. Auf Schutzringelektroden wurde allgemein verzichtet, da die verwendeten Meßbrücken hierfür nicht eingerichtet waren.

Ein Meßbeispiel zeigt Bild 1. Hier ist der mit Wechselspannung gemessene Leitwert des Glases Li 24 (Zusammensetzung in Mol-%: 24 Li_2O , 76 SiO_2) als

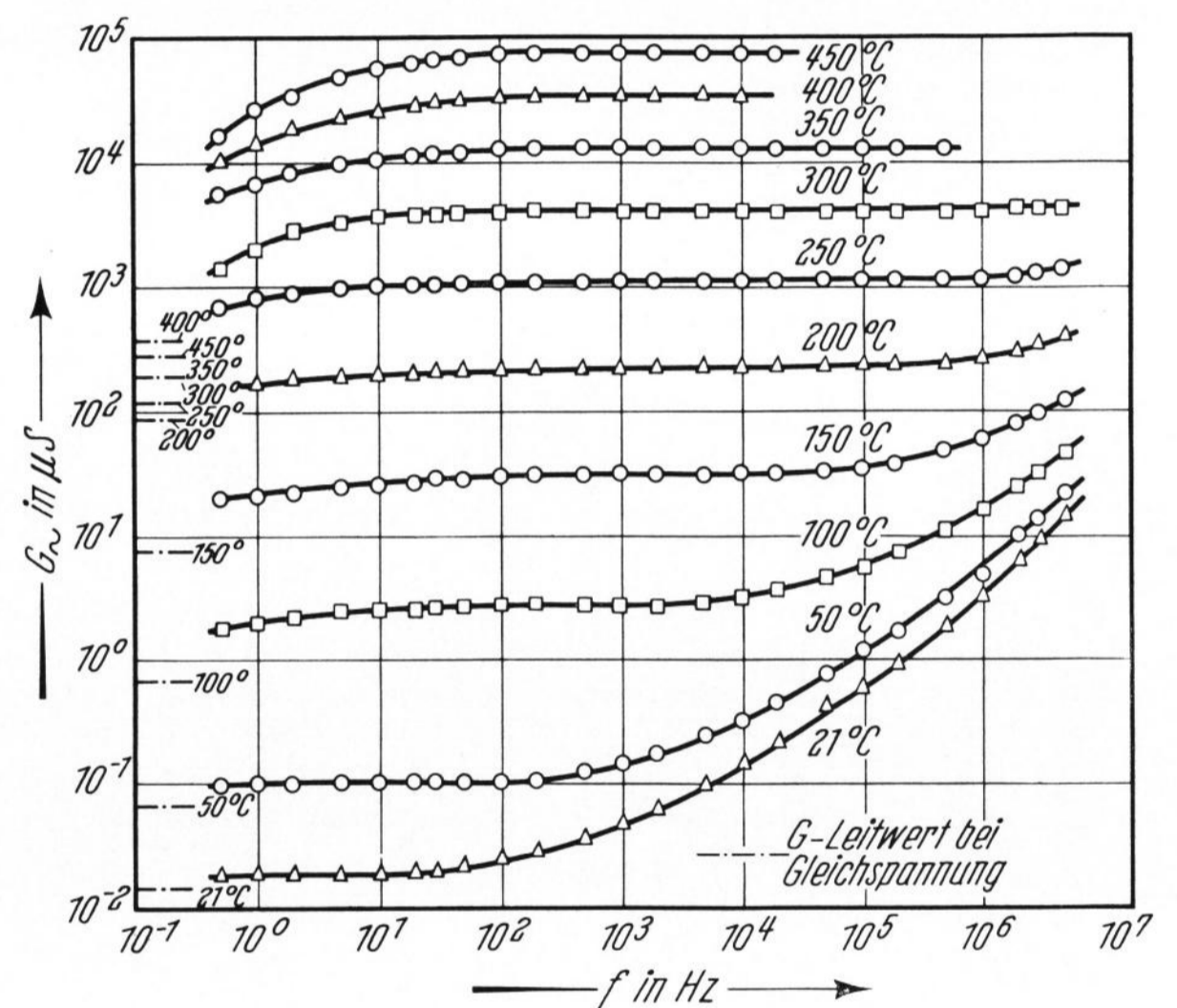


Bild 1. Glas Li 24: Leitwert G_{\sim} als Funktion der Frequenz f . Elektrodenfläche $A = 5,44 \text{ cm}^2$, Probendicke $a = 2,01 \text{ mm}$.

Funktion der Frequenz mit der Temperatur als Parameter aufgetragen. Man erkennt bei hohen Frequenzen einen Anstieg des Leitwertes G_{\sim} mit wachsender Frequenz. Er ist auf dielektrische Vorgänge im Volumen, die sogenannte Diffusionsnachwirkung [10], zurückzuführen und soll hier nicht näher besprochen werden. Im Gebiet tiefer Frequenzen findet man einen Abfall des Leitwertes mit abnehmender Frequenz, der auf die bereits erwähnte Ausbildung von alkaliarmen Schichten in Anodennähe zurückzuführen ist. Zwischen diesen beiden Bereichen liegt ein weites Frequenzgebiet, in dem der Leitwert stets nahezu frequenzunabhängig ist. Genau besehen liegt jedoch in diesem Frequenzgebiet meist ein kleiner Abfall des Leitwertes mit abnehmender Frequenz, dessen Ursache sehr wahrscheinlich in einem tieffrequenten Volumennachwirkungseffekt zu suchen ist [5]. Es scheinen Beziehungen zwischen diesem Nachwirkungseffekt und einem von COENEN gefundenen tieffrequenten Gebiet mechanischer Schwingungsdämpfung [11, 12] zu bestehen. Der gesuchte Gleichstrombahnleitwert G des Glases ist dann gleich dem Wechselstromleitwert G_{\sim} , der im tieffrequenten Gebiet des nahezu frequenzunabhängigen Teiles der Kurve ge-

¹⁾ Eine Gleichspannung im strengen Sinn würde eine Spannung sein, die über eine unendliche Zeit konstant bleibt. Darum kann es sich hier nicht handeln. Unter „Gleichspannung“ ist hier eine Spannung zu verstehen, die zwar während der Messung konstant ist, deren Dauer aber klein ist gegen die Aufladezeitkonstante der Randschichtkapazität (quasistationäre Spannung).

messen wird. Im Gebiet kleiner Probenleitwerte (verhältnismäßig alkaliarme Gläser bei tieferen Temperaturen) kann der Gleichstrombahnleitwert G auch mit einer „Gleichstrom“-Messung bestimmt werden. Im genannten Leitwertsbereich stimmen die mit Gleichstrom und die nach dem oben angegebenen Verfahren aus Wechselstrommessungen ermittelten Gleichstrombahnleitwerte G sehr gut überein.

2. Meßergebnisse

Um die Abhängigkeit der Gleichstrombahnleitfähigkeit κ von der Temperatur T wiederzugeben, erwies sich ein Exponentialansatz der Form

$$\kappa = \kappa_{\infty} e^{-\frac{W}{kT}} \quad (1)$$

als brauchbar. Hier ist κ_{∞} die auf unendliche Temperatur extrapolierte Leitfähigkeit, k die Boltzmann-Konstante und W die Aktivierungsenergie der Gleichstrombahnleitfähigkeit. Die Meßergebnisse ließen sich in allen Fällen im Temperaturbereich von etwa 100 °C bis in die Gegend des Transformationsintervalles der Gläser durch temperaturunabhängige, konstante Werte κ_{∞} und W beschreiben. Zwischen der Raumtemperatur und 100 °C traten in mehreren Fällen Abweichungen vom exponentiellen Verlauf auf, die durch Vergleichsmessungen mit Schutzringelektroden zum Teil auf Oberflächenleitung zurückgeführt werden konnten.

Die Zusammensetzung, einige Kennwerte und die Konstanten κ_{∞} und W der untersuchten Gläser sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Da SEDDON, TIPPETT und TURNER [6] die elektrische Leitfähigkeit an einer Reihe von Natrium-Silicat-Gläsern gemessen haben, scheint es zunächst notwendig,

die hier gewonnenen Meßergebnisse mit denen der genannten Verfasser zu vergleichen. In Bild 2 sind die beiden Messungen zusammen aufgetragen. Man erkennt, daß sich die Ergebnisse nur geringfügig unterscheiden; vor allem konnte der von SEDDON, TIPPETT und TURNER gefundene Knick in den Kurven $\log \kappa = f(c_{\text{Na}_2\text{O}})$ im Gebiet um $c_{\text{Na}_2\text{O}} = 33,3 \text{ Mol-}\%$ bestätigt werden. Diese Konzentration bedeutet eine mittlere Anzahl von einem Nichtbrückensauerstoffion je SiO_4^{4-} -Tetraeder [13].

Um die Ursache dieses Knicks festzustellen, wurde die Leitfähigkeit der Natrium-Silicat-Gläser als Funktion der Konzentration n der Natriumionen in beidachslogarithmischem Maßstab aufgetragen (Bild 3). Man erkennt, daß der Knick hier wesentlich weniger ausgeprägt ist, möglicherweise sogar im Rahmen der Meßgenauigkeit unmerklich wird. Man erhält in guter Näherung Geraden. Die Funktion $\kappa(n)$ läßt sich demnach durch eine Beziehung der Form

$$\kappa(n) \sim n^b \quad (2)$$

darstellen, wobei die Konstante b von der Temperatur abhängt; sie ergibt sich als proportional dem Kehrwert der absoluten Temperatur (vgl. Bild 4). Eine wesentliche Abweichung von diesem Verlauf zeigt lediglich das Glas mit einem Gehalt von 8,15 Mol-% Na_2O . Hier wurde von SEDDON, TIPPETT und TURNER eine höhere Leitfähigkeit gemessen, als Gleichung (2) erwarten ließ. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Aus der Tatsache, daß der Knick in den Kurven $\kappa(c_{\text{Na}_2\text{O}})$ praktisch verschwindet, wenn man statt der Konzentration des Na_2O die Anzahl n der Natriumionen pro Volumen als unabhängige Veränderliche wählt, muß geschlossen werden, daß im wesentlichen der Verlauf der Dichte als Funktion der Glaszusammen-

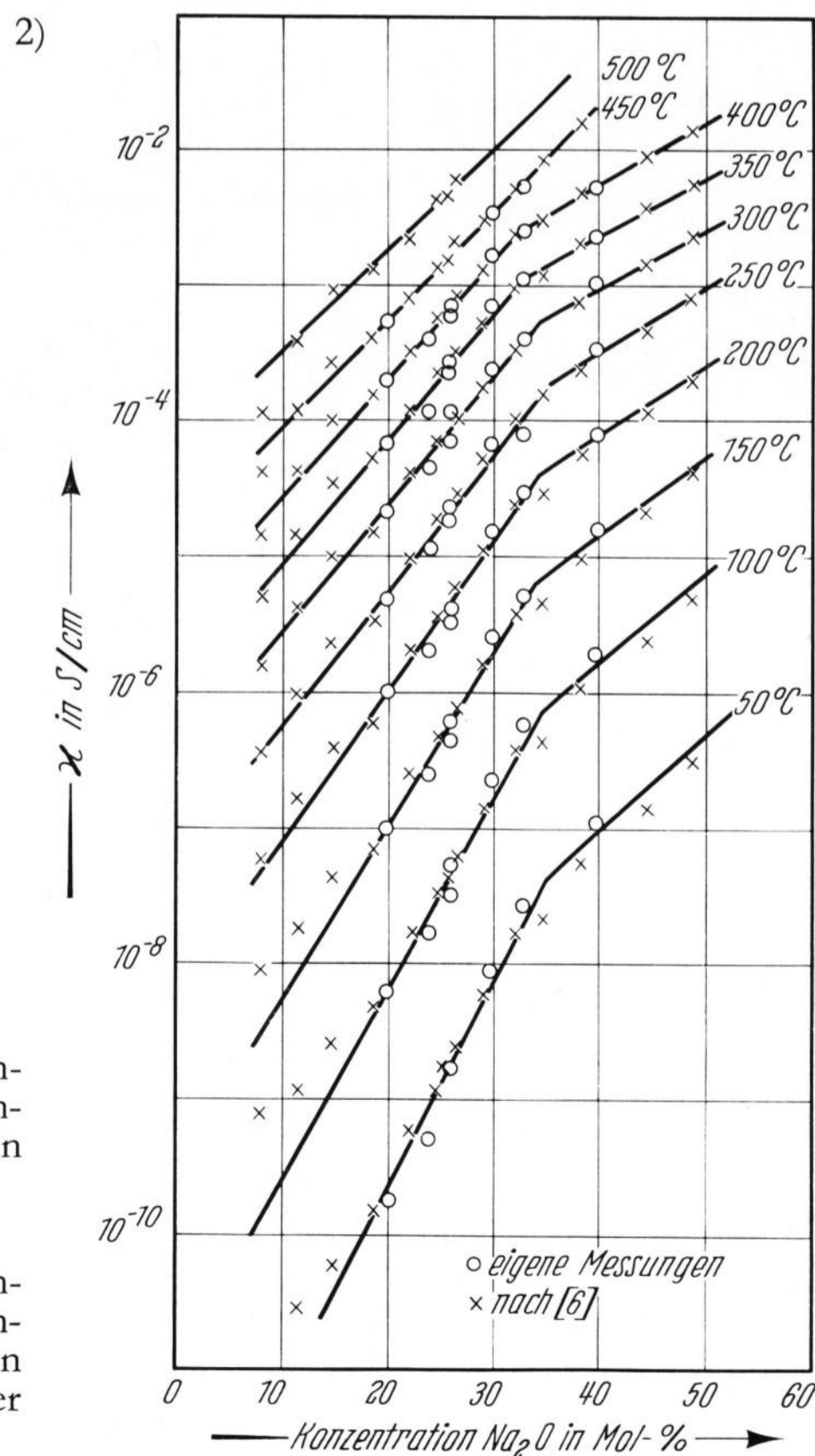


Bild 2. Gleichstrombahnleitfähigkeit κ von Natrium-Silicat-Gläsern als Funktion des Gehaltes an Na_2O .

Bild 3. Gleichstrombahnleitfähigkeit κ von Natrium-Silicat-Gläsern als Funktion der Konzentration n der Na^+ -Ionen.

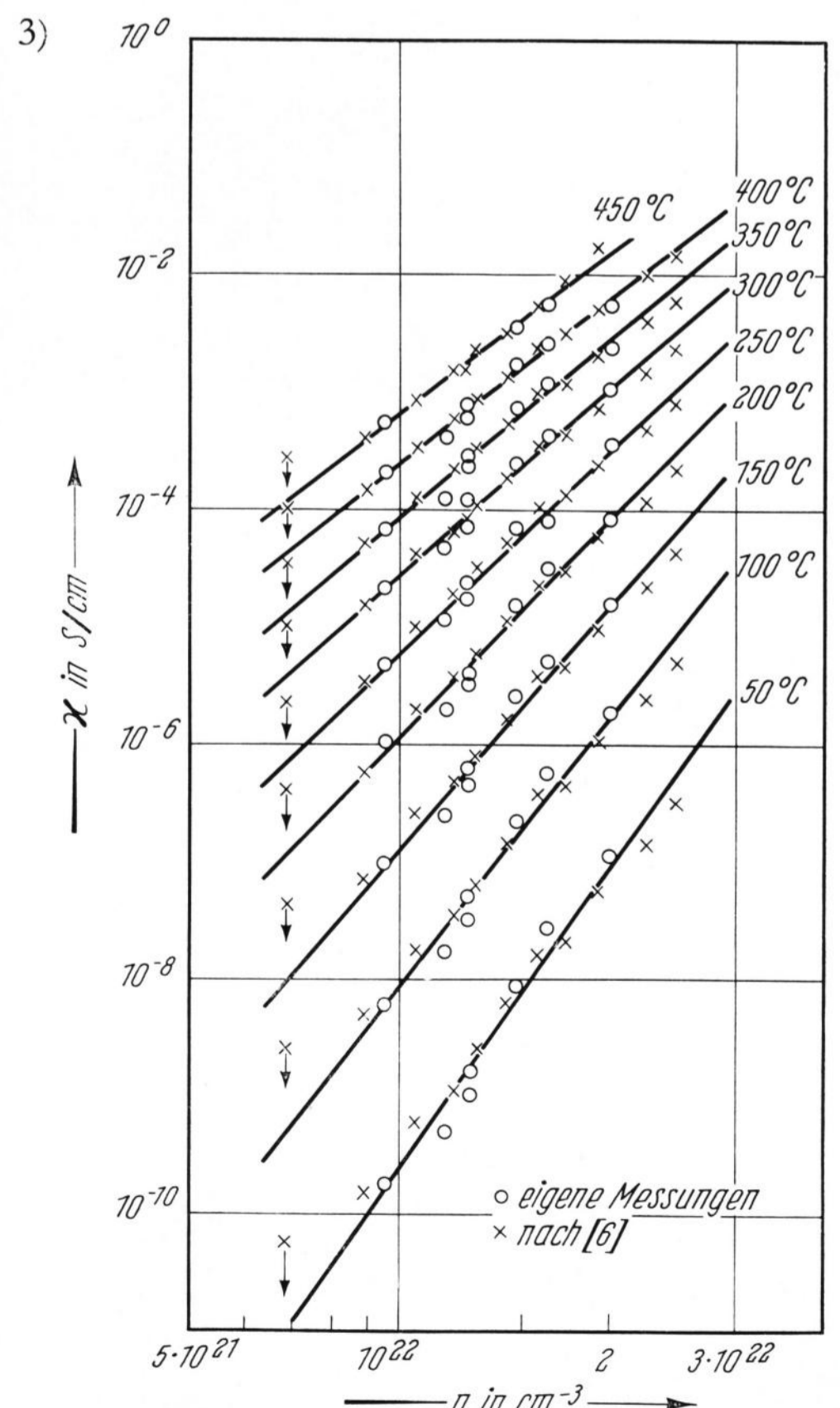


Tabelle 1. Zusammensetzung der untersuchten Gläser mit den Konstanten κ_{∞} und W aus Gleichung (1)

Bezeichnung der Gläser	Konzentration in Mol-%		Ionenkonzentration in cm^{-3}			κ_{∞} in S/cm	W in eV
	Alkalioxid	SiO_2	Alkali	Si^{4+}	O^{2-}		
Li 24	Li_2O 24	76	$1,31 \cdot 10^{22}$	$2,08 \cdot 10^{22}$	$4,80 \cdot 10^{22}$	142	0,683
Na 20	Na_2O 20	80	$9,55 \cdot 10^{21}$	$1,91 \cdot 10^{22}$	$4,30 \cdot 10^{22}$	66,3*)	0,738*)
Na 24	Na_2O 24	76	$1,17 \cdot 10^{22}$	$1,85 \cdot 10^{22}$	$4,27 \cdot 10^{22}$	102	0,725
Na 26	Na_2O 26	74	$1,26 \cdot 10^{22}$	$1,80 \cdot 10^{22}$	$4,23 \cdot 10^{22}$	119	0,71
Na 30	Na_2O 30	70	$1,48 \cdot 10^{22}$	$1,73 \cdot 10^{22}$	$4,20 \cdot 10^{22}$	110	0,649
Na 33	Na_2O 33	67	$1,64 \cdot 10^{22}$	$1,66 \cdot 10^{22}$	$4,15 \cdot 10^{22}$	96,7	0,615
Na 40	Na_2O 40	60	$2,01 \cdot 10^{22}$	$1,51 \cdot 10^{22}$	$4,02 \cdot 10^{22}$	142	0,588
Na 18 K 6	Na_2O 18	76	$8,45 \cdot 10^{21}$	$1,78 \cdot 10^{22}$	$4,13 \cdot 10^{22}$	$1,0 \cdot 10^3$	0,974
	K_2O 6		$2,82 \cdot 10^{21}$				
Na 12 K 12	Na_2O 12	66,67	$5,48 \cdot 10^{21}$	$1,73 \cdot 10^{22}$	$4,02 \cdot 10^{22}$	$2,53 \cdot 10^3$	1,093
	K_2O 12		$5,48 \cdot 10^{21}$				
Na 17 K 17	Na_2O 16,67	76	$7,59 \cdot 10^{21}$	$1,52 \cdot 10^{22}$	$3,80 \cdot 10^{22}$	$1,66 \cdot 10^4$	1,113
	K_2O 16,67		$7,59 \cdot 10^{21}$				
Na 18 Rb 6	Na_2O 18	76	$9,10 \cdot 10^{21}$	$1,92 \cdot 10^{22}$	$4,45 \cdot 10^{22}$	159	1,051
	Rb_2O 6		$3,03 \cdot 10^{21}$				
Na 12 Rb 12	Na_2O 12	76	$5,22 \cdot 10^{21}$	$1,65 \cdot 10^{22}$	$3,84 \cdot 10^{22}$	828	1,15
	Rb_2O 12		$5,22 \cdot 10^{21}$				
Na 17 Rb 17	Na_2O 16,67	66,67	$7,17 \cdot 10^{21}$	$1,44 \cdot 10^{22}$	$3,59 \cdot 10^{22}$	$8,68 \cdot 10^3$	1,175
	Rb_2O 16,67		$7,17 \cdot 10^{21}$				
K 20	K_2O 20	80	$8,64 \cdot 10^{21}$	$1,73 \cdot 10^{22}$	$3,89 \cdot 10^{22}$	25,8	0,742
K 24	K_2O 24	76	$1,02 \cdot 10^{22}$	$1,62 \cdot 10^{22}$	$3,76 \cdot 10^{22}$	36,7	0,726
Rb 20	Rb_2O 20	80	$8,02 \cdot 10^{21}$	$1,60 \cdot 10^{22}$	$3,61 \cdot 10^{22}$	30,2	0,828
Rb 24	Rb_2O 24	76	$9,49 \cdot 10^{21}$	$1,50 \cdot 10^{22}$	$3,48 \cdot 10^{22}$	31,6	0,752
Cs 24	Cs_2O 24	76	$8,66 \cdot 10^{21}$	$1,37 \cdot 10^{22}$	$3,17 \cdot 10^{22}$	18,5	0,741

*) Von Glas Na 20 wurden 4 Proben mit verschiedener Dicke untersucht. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus den 4 Messungen.

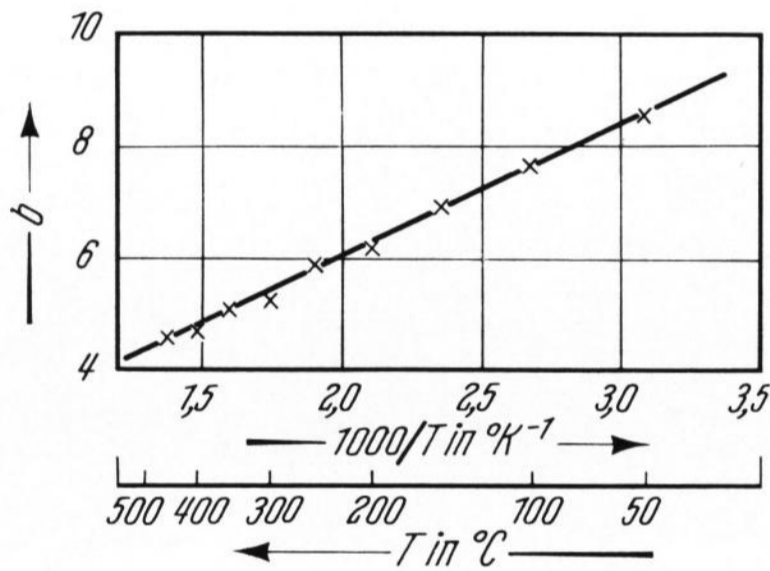


Bild 4. Exponent b von Gleichung (2) in Abhängigkeit von der Temperatur.

setzung das Auftreten des Knicks bewirkt. In der Tat findet man im Verlauf der Dichte als Funktion des Gehaltes an Na_2O , daß sich bei $c_{\text{Na}_2\text{O}} \approx 33$ Mol-% die Steigung der Kurve ändert (vgl. Bild 5). Der Knick in

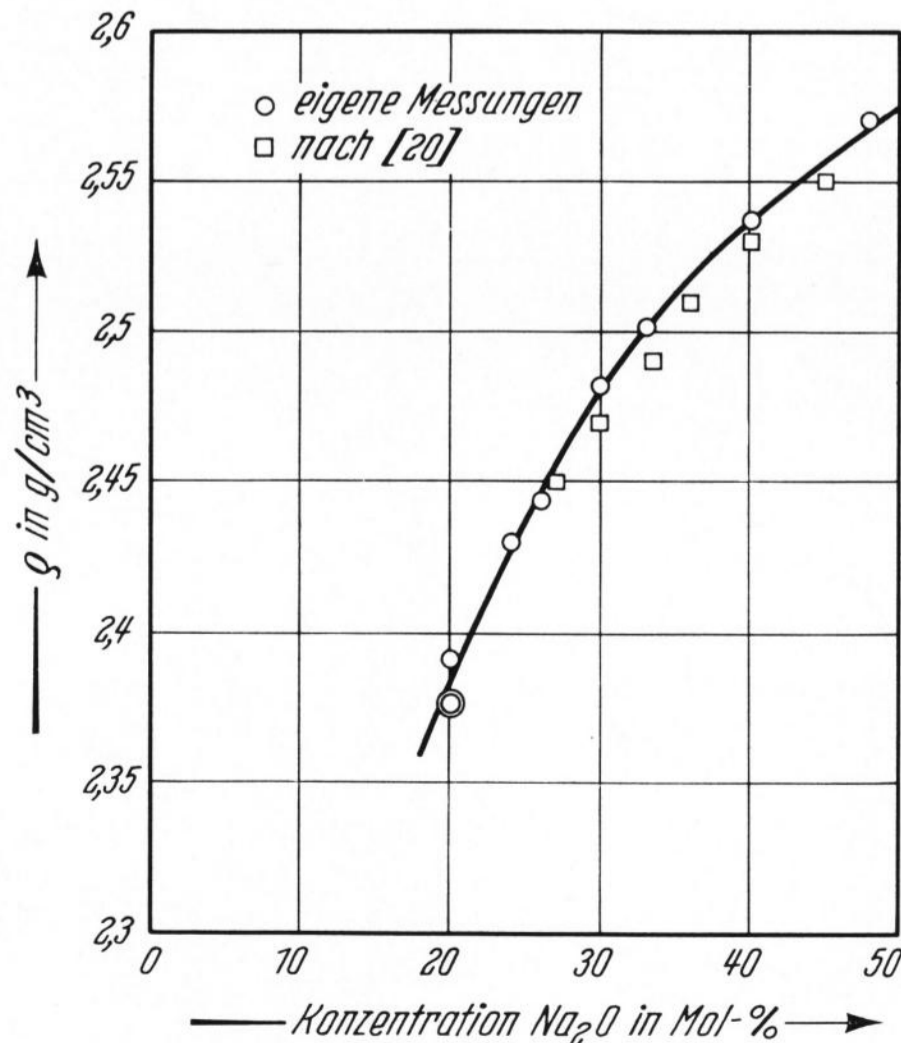


Bild 5. Dichte ρ von Natrium-Silicat-Gläsern als Funktion des Gehaltes an Na_2O .

den Kurven $\kappa(c_{\text{Na}_2\text{O}})$ (vgl. Bild 2) ist also nicht durch die Beweglichkeit der Natriumionen, sondern durch deren Konzentration bedingt.

Trägt man die Aktivierungsenergie W der Gleichstrombahnleitung (vgl. Gleichung (1)) als Funktion der Anzahl X der Nichtbrückensauerstoffionen je SiO_4^{4-} Tetraeder auf, so erhält man die in Bild 6 dargestellte Kurve. Man erkennt einen starken Abfall der Aktivierungsenergie mit zunehmender Konzentration der Nichtbrückensauerstoffionen. Es scheint, daß bei $X = 2$ die Kurve für die $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ -Gläser in einen horizon-

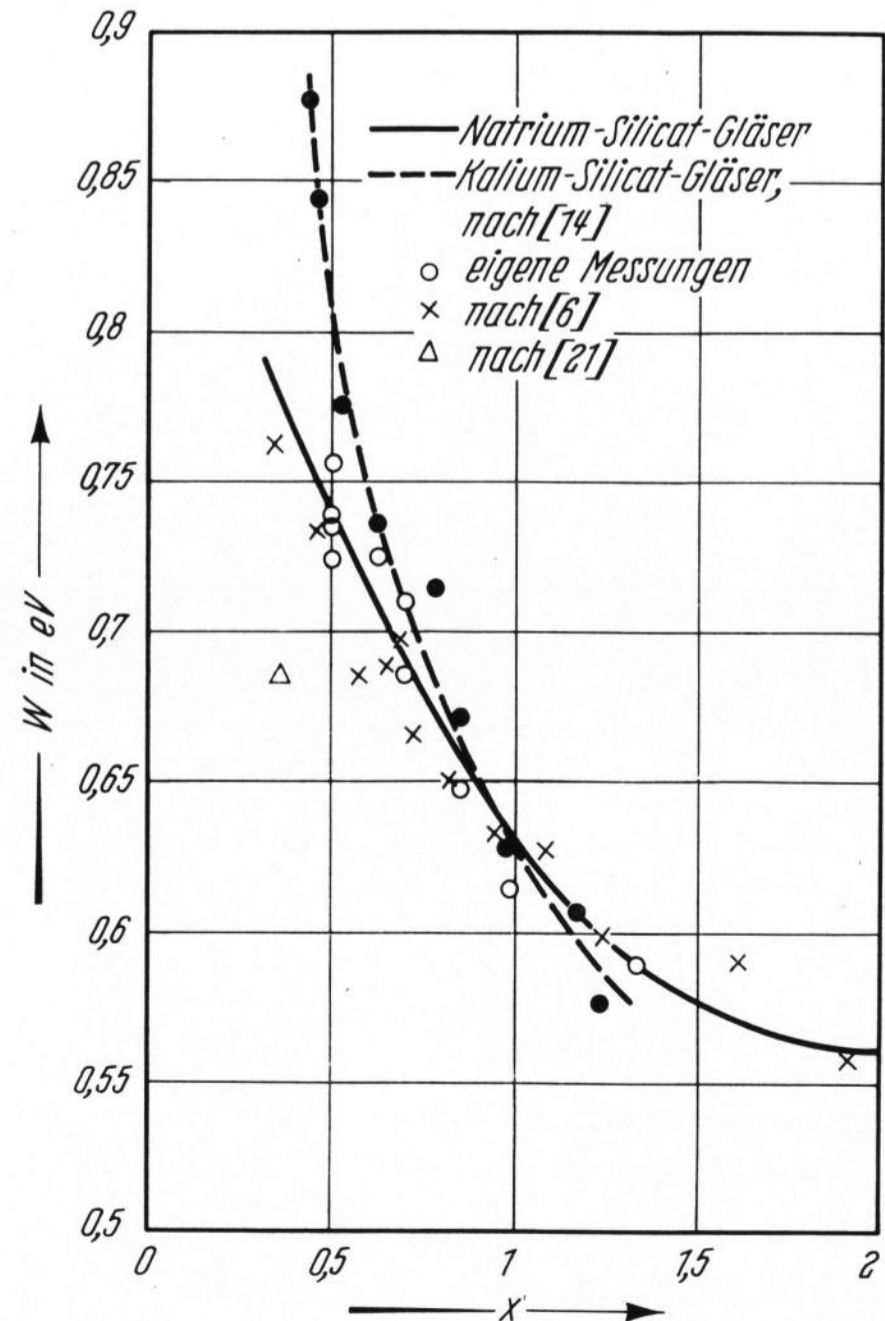


Bild 6. Aktivierungsenergie W der Gleichstrombahnleitung als Funktion der Anzahl X der Nichtbrückensauerstoffionen je SiO_4^{4-} -Tetraeder.

talen Ast umbiegt, daß also bei hohen Werten X die Aktivierungsenergie von der Konzentration der Na⁺-Ionen unabhängig wird. Ein qualitativ ähnlicher Verlauf ergibt sich auch für die K₂O-SiO₂-Gläser; die beiden Kurven schneiden sich bei $\bar{X} \approx 1$ (vgl. hierzu [13]).

In Bild 7 sind die Aktivierungsenergien für die Gleichstrombahnleitung der verschiedenen Alkali-Silicat-Gläser aufgetragen, wobei die Konzentration des Alkalioxids 24 Mol-% betrug. Man erkennt im Rahmen der Meßgenauigkeit einen leichten Anstieg der Aktivierungsenergie mit wachsendem Ionenradius. Nach STEVELS [13] deutet dies darauf hin, daß bei der genannten Konzentration des Alkalioxids bereits der Einfluß der räumlichen Behinderung der Ionenbewegung durch das Netzwerk für die Aktivierungsenergie wesentlich ist, während bei höheren Alkalikonzentrationen dieser Einfluß geringer wird und allmählich der Einfluß der COULOMBSchen Bindungskräfte überwiegt (die mit wachsendem Ionenradius der Alkalien abnehmen) (vgl. hierzu Abschnitt 4).

Der Faktor κ_∞ in Gleichung (1) wurde für die Natrium-Silicat-Gläser in Bild 8 als Funktion der Konzentration der Na⁺-Ionen aufgetragen. Im Schrifttum finden sich Hinweise dafür [19], daß bis zu einer gewissen Konzentration an Alkalioxid (ungefähr 4%) die Alkaliionen unbeweglich bleiben. Erst bei Überschreitung der Grenzkonzentration sollten nach diesen Angaben die Alkaliionen im elektrischen Feld ihre Beweglichkeit erlangen und damit zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Der Verlauf der Kennlinie in Bild 8 müßte eigentlich eine Entscheidung über die Richtigkeit dieser Annahme erlauben. Geht nämlich die Kurve durch den Koordinatenursprung, so deutet dies darauf hin, daß alle Ionen oder wenigstens ein bestimmter Prozentsatz von ihnen am Ladungstransport teilnehmen. Schneidet die Kurve die positive Abszissenachse, so deutet dies darauf hin, daß erst ab einer gewissen Mindestkonzentration die Na⁺-Ionen beweglich werden. Die Streuung der Meßpunkte in Bild 8 ist allerdings zu groß, um zwischen beiden Möglichkeiten sicher zu entscheiden. Immerhin aber lassen sich die Meßpunkte zwanglos durch eine Gerade durch den Koordinatenursprung darstellen; das Meßergebnis spricht also nicht gegen die Annahme, daß — zum mindesten bei höheren Konzentrationen — die Anzahl der beweglichen Na⁺-Ionen proportional der Anzahl der im Glas vorhandenen Na⁺-Ionen ist, wobei der Proportionalitätsfaktor als unabhängig von der Konzentration angesehen werden kann.

Die Streuung der Meßpunkte ist praktisch unvermeidlich, da es sich bei κ_∞ um die auf $T \rightarrow \infty$ extrapolierten Werte der durch Gleichung (1) beschriebenen Meßkurven handelt. Die geringste Ungenauigkeit in der Steigung der Meßkurven $\kappa(T)$, d. h. in der Bestimmung der Aktivierungsenergie, führt schon zu großen Fehlern bei dem Wert κ_∞ .

Interessant ist, den Einfluß des Alkaliions auf den Faktor κ_∞ zu untersuchen. Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß in der Reihe der Alkalien (z. B. bei einem Gehalt von 24 Mol-% Alkalioxid) der Faktor κ_∞ vom Li⁺ zum Cs⁺ abnimmt, und zwar stärker als die Konzentration der Alkaliionen. Trägt man für die einfachen Alkali-Silicat-Gläser den Quotienten κ_∞/n als Funktion des Ionenradius des Alkaliions auf, so erhält man Bild 9. Man erkennt einen steilen Abfall des Quotienten κ_∞/n mit

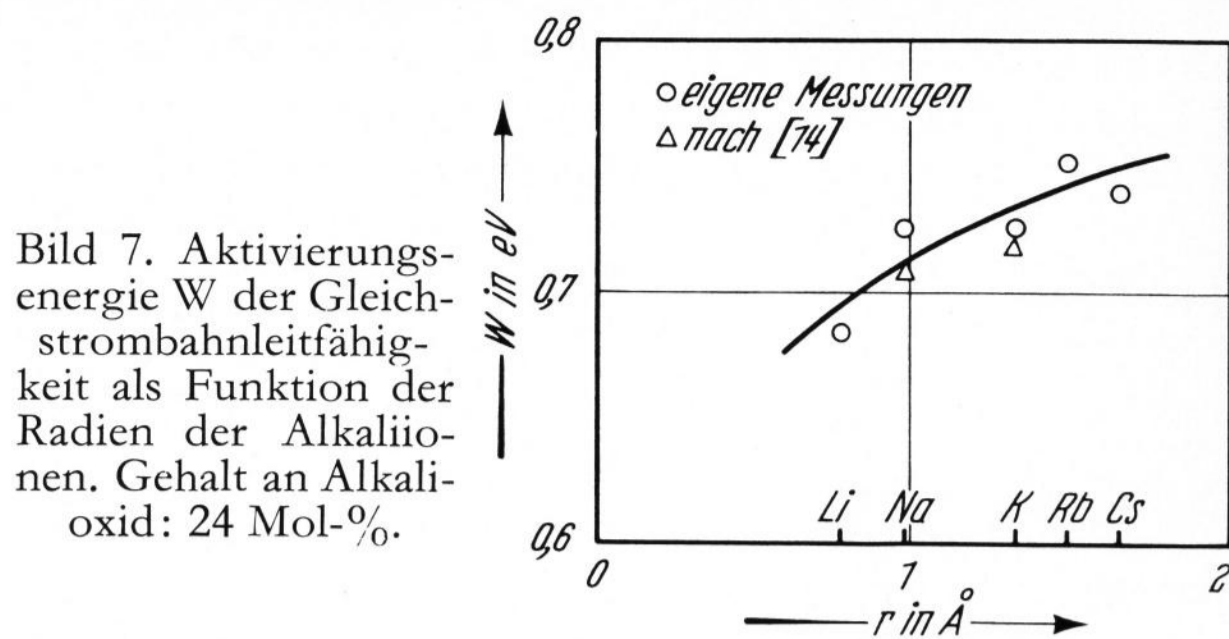


Bild 7. Aktivierungsenergie W der Gleichstrombahnleitfähigkeit als Funktion der Radien der Alkaliionen. Gehalt an Alkalioxid: 24 Mol-%.

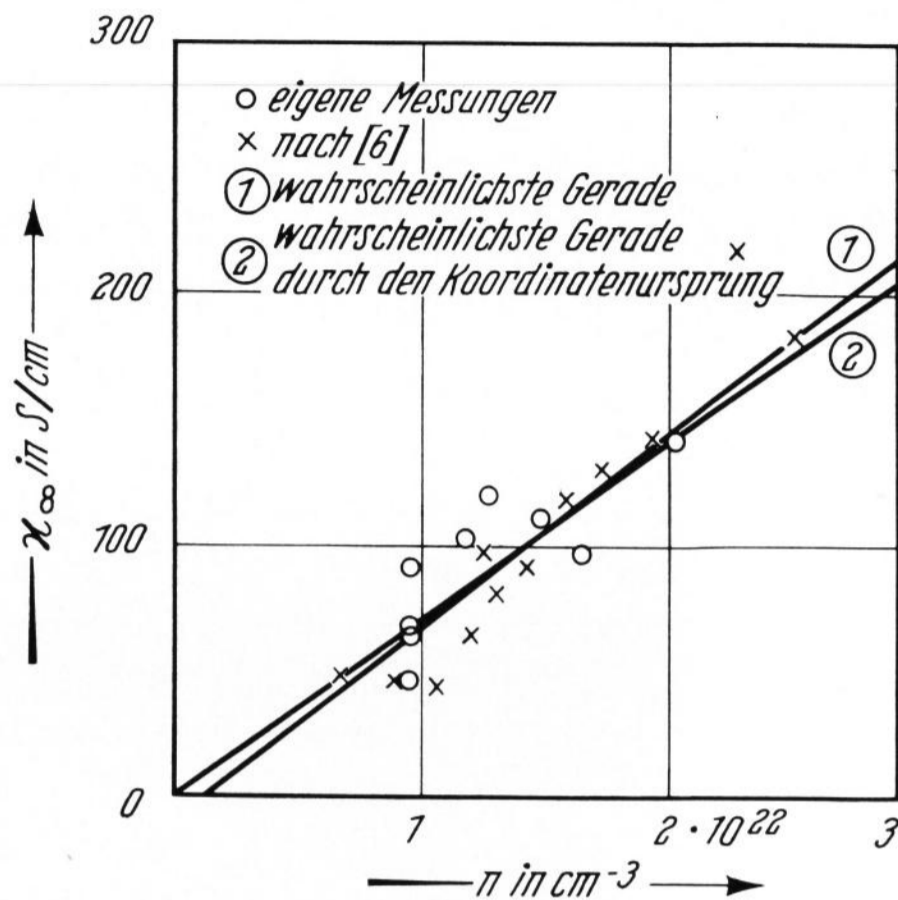


Bild 8. Faktor κ_∞ von Gleichung (1) für Natrium-Silicat-Gläser als Funktion der Konzentration der Na⁺-Ionen. Darstellung des Zusammenhangs durch eine Gerade nach der Methode der kleinsten Quadrate. Für die wahrscheinlichste Gerade gilt:

$$\kappa_\infty = (7,70 \pm 0,81) \cdot 10^{-21} \text{ S cm}^2 \cdot n - (9,6 \pm 11,5) \text{ S cm}^{-1}.$$

(Die angegebenen Genauigkeitsgrenzen sind die mittleren quadratischen Fehler der Größen.) Für die wahrscheinlichste Gerade durch den Koordinatenursprung gilt:

$$\kappa_\infty = 7,06 \cdot 10^{-21} \text{ S cm}^2 \cdot n.$$

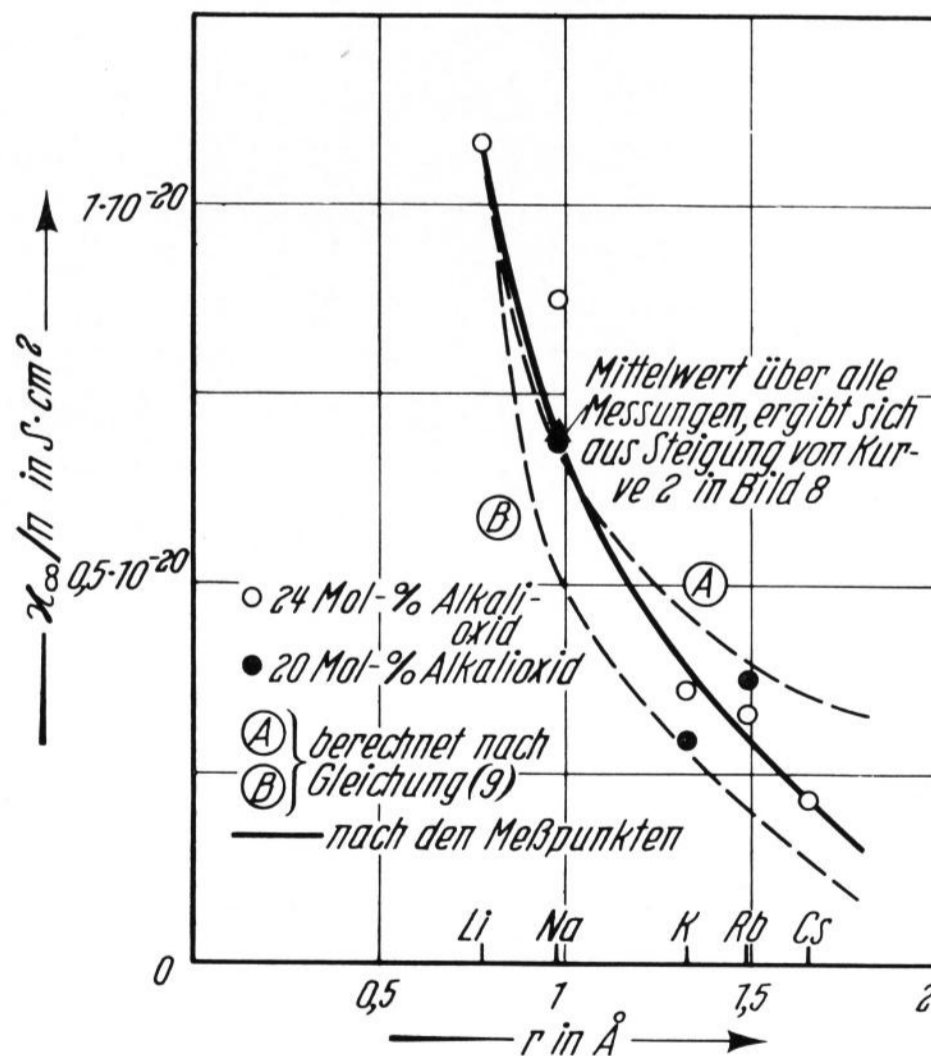


Bild 9. Verhältnis κ_∞ zur Konzentration n der Alkaliionen als Funktion der Radien der Alkaliionen.

wachsendem Ionenradius des Alkaliions. Besonders hohe Werte κ_∞ treten bei den Mischalkaligläsern auf.

3. Erörterung der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

3.1. Aktivierungsenergie W

ANDERSON und STUART [14] leiteten eine Formel für die Aktivierungsenergie W der Leitfähigkeit unter Ver-

wendung der klassischen Theorie der Ionenkristalle und der Elastizität ab. Die Gültigkeit dieser Beziehung beschränkt sich allerdings auf den Fall der Gläser mit einer einzigen Sorte beweglicher Ladungsträger. Die Verfasser erhielten im wesentlichen folgenden Ausdruck:

$$W = \frac{A}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{z_1 z_0 e^2}{r_1 + r_0} + 4\pi G r_D (r_1 - r_D)^2. \quad (3)$$

Hier ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und ϵ_r die Dielektrizitätszahl des Glases in dem Frequenzgebiet, in dem die Elektronen- und Ionenpolarisation voll wirksam sind, Ionenplatzwechsel aber noch keine Rolle spielen; die Dielektrizitätszahl steht nach ANDERSON und STUART für den sogenannten Homöopolaritätsparameter, dem sie sich zahlenmäßig ungefähr gleich ergibt. z_1 und z_0 sind die Wertigkeiten des Alkali- und des Sauerstoffions, r_1 und r_0 die entsprechenden Ionenradien. r_D ist der Radius einer Lücke im Gerüst der SiO_4^{4-} -Tetraeder, durch die das Alkaliion während des Platzwechsels hindurchtritt. Aus Messungen der Diffusion von Gasmolekülen oder -atomen durch Gläser schließen ANDERSON und STUART auf den Wert $r_D \approx 0,6 \text{ \AA}$. G ist der Schubmodul des Glases und A eine Konstante, die noch vom Radius d des Alkaliions abhängt. Die Theorie von ANDERSON und STUART ist zweifellos in vieler Hinsicht unbefriedigend. Trotzdem ist Gleichung (3) insofern interessant, als sie eine ungefähre Aufspaltung der Aktivierungsenergie in Ablösearbeit (1. Summand) und Transportarbeit (2. Summand) ermöglicht.

Die experimentelle Prüfung von Gleichung (3) wurde von ANDERSON und STUART an einer Reihe von Gläsern durchgeführt, so daß hier auf die Wiedergabe von Einzelheiten verzichtet werden kann. Auch im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen konnte Gleichung (3) näherungsweise bestätigt werden, wenn für die Dielektrizitätszahl ϵ_r die aus eigenen Messungen ermittelten Werte und der Schubmodul G aus Messungen des Elastizitätsmoduls von DEEG [15] unter Annahme einer POISSONSchen Zahl von 0,23 [14] berechnet wurden.

3.2. Faktor κ_∞

Die physikalische Bedeutung des Faktors κ_∞ ist bis heute keineswegs gesichert. Im folgenden sollen einige experimentelle Ergebnisse nach dem einfachen Platzwechselmodell erörtert werden. STEVELS [13] gibt für den Faktor κ_∞ folgende Beziehung an, die aus dem Platzwechselmodell abgeleitet ist unter der Annahme, daß die Aktivierungsenergie W nicht von der Temperatur abhängt:

$$\kappa_\infty = \frac{\nu \beta \delta^2 e^2 n}{6 kT}. \quad (4)$$

Hier ist n die Konzentration der beweglichen Alkaliionen und e deren Ladung, δ die Strecke, die ein Ion bei einem Platzwechsel zurücklegt, β die Anzahl der möglichen Richtungen eines Platzwechsels und ν die Frequenz, mit der ein Ion in seiner Potentialmulde thermisch schwingt, k ist die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Da die Frequenz ν vermutlich proportional der Temperatur ansteigt, ist nach Gleichung (4) κ_∞ näherungsweise temperaturunabhängig zu erwarten. Eine Temperaturabhängigkeit könnte sich nur aus der thermischen Ausdehnung der Probe, die δ vergrößert und n verkleinert, ergeben; beide Einflüsse heben sich jedoch teilweise gegenseitig auf, der verbleibende Einfluß dürfte vernachlässigbar sein.

Es soll zunächst versucht werden, den Kurvenverlauf in Bild 9 nach Gleichung (4) zu deuten. Da die

verschiedenen Alkali-Silicat-Gläser sehr wahrscheinlich strukturell gleich sind, muß hier gelten

$$\frac{\kappa_{\infty 1}}{\kappa_{\infty 2}} = \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2}, \quad (5)$$

wobei die Indizes 1 und 2 jeweils Gläser gleicher Zusammensetzung, aber mit verschiedenen Alkaliionen bezeichnen.

Leider ist über die Schwingungsfrequenz der Alkaliionen in Gläsern nichts bekannt. Die Absorptionsbanden in den Infrarot- und Ramanspektren, die auf die Bewegung der Alkaliionen zurückzuführen wären, scheinen durch tieffrequente Absorptionsbanden der Siliciumionen und vom Absorptionskontinuum überdeckt zu werden [16]. Es bleibt daher nur die Möglichkeit, die Schwingungsfrequenzen der Alkaliionen rechnerisch abzuschätzen. Im einfachsten Fall kann angenommen werden, daß die Schwingungsfrequenz der Alkaliionen nur von den elektrischen Wechselwirkungskräften zwischen dem Alkaliion und dem benachbarten Sauerstoffion, ferner von der Masse des Alkaliions M_1 , der Masse des Sauerstoffions M_0 und vom Gleichgewichtsabstand $r_1 + r_0$ zwischen dem Alkaliion und dem Sauerstoffion abhängt. Schwingen das Alkaliion und das Sauerstoffion frei um den gemeinsamen Schwerpunkt, so gehen die beiden Ionenmassen in der Verknüpfung

$$\mu_1 = \frac{M_1 M_0}{M_1 + M_0} \quad (6)$$

(μ = reduzierte Masse) in die Beziehung für die Schwingungsfrequenz ν_1 des Alkaliions ein. Ist das Sauerstoffion unbeweglich im Netzwerk gebunden, so bleibt seine Masse ohne Einfluß.

Die folgenden Beziehungen sind abgeleitet für den Fall der freien Schwingung der beiden Ionen um den gemeinsamen Schwerpunkt. Für den Fall des nicht mitschwingenden Sauerstoffions ist die reduzierte Masse μ_1 durch die Masse M_1 des Alkaliions zu ersetzen. Eine Dimensionsbetrachtung ergibt unter den oben genannten Voraussetzungen für die Schwingungsfrequenz des Alkaliions

$$\nu_1 = \text{const.} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_0}{\epsilon_0}} \sqrt{\frac{1}{\epsilon_{r1} \mu_1 (r_1 + r_0)^3}}. \quad (7)$$

Eine entsprechende Beziehung gilt für ν_2 . Setzt man dies in Gleichung (5) ein, so erhält man

$$\frac{\kappa_{\infty 1}}{\kappa_{\infty 2}} = \frac{n_1}{n_2} \sqrt{\frac{\epsilon_{r2} \mu_2 (r_2 + r_0)^3}{\epsilon_{r1} \mu_1 (r_1 + r_0)^3}}. \quad (8)$$

Für die Dielektrizitätskonstante der untersuchten Alkaligläser ergab sich eine nur schwache Abhängigkeit von der Art des Alkaliions, so daß dieser Einfluß in einer überschlägigen Betrachtung außer acht gelassen werden kann. Damit ergibt sich die vereinfachte Beziehung

$$\frac{\kappa_{\infty 1}}{\kappa_{\infty 2}} = \frac{n_1}{n_2} \sqrt{\frac{\mu_2 (r_2 + r_0)^3}{\mu_1 (r_1 + r_0)^3}}. \quad (9)$$

Die Kurve 1 in Bild 9 wurde nach Gleichung (9) berechnet, wobei die berechnete und die gemessene Kurve beim Punkt des Lithiumions zur Deckung gebracht wurden. Kurve 2 wurde in gleicher Weise berechnet, nur wurden hier die reduzierten Massen μ_1 und μ_2 durch die Massen der Alkaliionen M_1 und M_2 ersetzt. Man erkennt, daß die gemessene Kurve im wesentlichen zwischen den beiden berechneten verläuft, wobei Kurve 1 der Meßkurve etwas näher kommt als Kurve 2. Der in Wirklichkeit vorliegende Fall liegt danach zwischen den

beiden Extremfällen des frei mitschwingenden und des fest im Netzwerk gebundenen Sauerstoffions. Dieses Ergebnis erscheint sinnvoll. Der experimentell gefundene Kurvenverlauf in Bild 9 kann also qualitativ durch die Überlegungen erklärt werden, die zur Ableitung von Gleichung (9) geführt haben.

Als weiteres ist die Tatsache zu erörtern, daß der Faktor κ_{∞} bei den ternären Alkali-Silicat-Gläsern besonders hohe Werte annimmt. Bisher war angenommen worden, daß die Aktivierungsenergie W temperaturunabhängig ist. Eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie wirkt sich selbstverständlich auf den Faktor κ_{∞} aus. Nimmt man zum Beispiel in erster Näherung an, daß die Aktivierungsenergie eine lineare Funktion der Temperatur ist:

$$W = W_0 + \left(\frac{dW}{dT} \right)_0 T, \quad (10)$$

so erhält man nach Gleichung (1):

$$\kappa = \kappa_{\infty 0} \exp \left[-\frac{1}{k} \left(\frac{dW}{dT} \right)_0 \right] \cdot \exp \left(-\frac{W_0}{kT} \right). \quad (11)$$

Der Index 0 bedeutet hier, daß die Größe am absoluten Nullpunkt genommen werden soll. Ein Ausdruck für die Größe $(dW/dT)_0$ läßt sich aus Gleichung (3) herleiten. Wird die Konstante A und die Dielektrizitätszahl temperaturunabhängig angenommen und wird ferner angenommen, daß für den Gleichgewichtsabstand zwischen dem Alkali- und dem Sauerstoffion

$$(r_1 + r_0)_T = (r_1 + r_0)_0 (1 + \gamma T) \quad (12)$$

und ferner

$$r_{DT} = r_{D0} (1 + \gamma T) \quad (13)$$

gilt (mit γ als linearem thermischem Ausdehnungskoeffizienten), dann ergibt sich aus Gleichung (3):

$$\left(\frac{dW}{dT} \right)_0 = -\gamma \left[W_{0b} + W_{0t} \left(\frac{2 r_{D0}}{r_1 - r_{D0}} - 1 \right) \right] + W_{0t} \frac{1}{E_0} \left(\frac{dE}{dT} \right)_0. \quad (14)$$

Hier ist W_{0b} der Bindungsanteil und W_{0t} der Transportanteil der Aktivierungsenergie. E ist der Elastizitätsmodul, der bis auf einen Zahlenfaktor dem Schubmodul G entspricht.

Messungen des Elastizitätsmoduls und der thermischen Ausdehnung zwischen der Raumtemperatur und dem Transformationsbereich wurden in letzter Zeit von DEEG an einer Reihe von Gläsern durchgeführt [15]. Während die thermische Ausdehnung in einem weiten Bereich linear mit der Temperatur verläuft, der Ausdehnungskoeffizient γ also konstant ist, zeigt der Elastizitätsmodul E einen mehr oder weniger komplizierten Temperaturverlauf. Bei den von DEEG untersuchten Alkali-Silicat-Gläsern mit mittleren Konzentrationen an Alkalioxid ergab sich aber stets eine Abnahme des Elastizitätsmoduls mit wachsender Temperatur, also ein negativer Wert von dE/dT .

Für die Abschätzung von dW/dT nach Gleichung (14) wurden nun die von DEEG gemessenen Verläufe $E(T)$ grob durch Geraden angenähert. Die Werte $\frac{1}{E(0^\circ\text{C})} \cdot \frac{dE}{dT}$ und die Werte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten γ , wie sie den von DEEG angegebenen Kurven entnommen wurden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Thermischer Ausdehnungskoeffizient und Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls einiger Alkali-Silicat-Gläser nach [15].

Bezeichnung der Gläser	thermischer Ausdehnungskoeffizient γ in grad^{-1}	$-\frac{1}{E(0^\circ\text{C})} \cdot \frac{dE}{dT}$ in grad^{-1}
Na 20	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Na 30	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Na 40	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
K 20	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
K 30	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
K 40	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
Na 15 K 5	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
Na 10 K 10	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
Na 5 K 15	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
Na 25 K 5	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
Na 20 K 10	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Na 15 K 15	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Na 10 K 20	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Na 5 K 25	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$
Na 10 K 30	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

Man erkennt, daß für die ternären Mischalkaligläser der Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls höher ist als für die reinen Natrium- oder Kalium-Silicat-Gläser. Da die Größe dW/dT nach Gleichung (11) exponentiell in κ_{∞} eingeht, ist ihr Einfluß hierauf recht groß, und zwar führen hohe negative Werte dE/dT zu hohen Werten von κ_{∞} . Als weiteres entnimmt man aus Gleichung (14), daß ein hoher Transportanteil W_{0t} an der Aktivierungsenergie zu einer Erhöhung der Größe dW/dT führt. Nun ergibt sich aber aus Tabelle 1, daß die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit bei den ternären Mischalkali-Silicat-Gläsern größer ist als bei den einfachen binären Alkali-Silicat-Gläsern. Für die reine Ablösearbeit sollte man aber eher das Gegenteil erwarten, da ja die Ablösearbeit mit steigendem Ionenradius abnimmt. Dementsprechend dürfte die höhere Aktivierungsenergie der ternären Alkali-Silicat-Gläser im wesentlichen auf eine Erhöhung der Transportarbeit zurückzuführen sein, die durch die gegenseitige Behinderung der Bewegung der beiden verschieden großen Ionensorten zustande kommt (vgl. [18]).

Bei den ternären Alkali-Silicat-Gläsern ist also einmal die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls erhöht. Ferner ist anzunehmen, daß auch die Transportarbeit erhöht ist gegenüber den binären Alkali-Silicat-Gläsern. Beide Effekte führen nach Gleichung (14) zu einer Erhöhung der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie und damit zu einer Erhöhung des Faktors κ_{∞} . Auf diese Weise lassen sich also die hohen Werte des Faktors κ_{∞} bei ternären Alkali-Silicat-Gläsern qualitativ durch eine Erhöhung der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie erklären.

4. Zusammenfassung

An einer Reihe von binären und ternären Alkali-Silicat-Gläsern wurde die Leitfähigkeit als Funktion der Frequenz und der Temperatur gemessen. Aus dem Frequenzverlauf konnte die Gleichstrombahnleitfähigkeit des Glases bestimmt werden, ein Anstieg der Leitfähigkeit zu hohen Frequenzen konnte auf einen dielektrischen Nachwirkungseffekt, ein Abfall der Leitfähigkeit zu tiefen Frequenzen hin auf Übergangswiderstände an den Elektroden zurückgeführt werden. Die Gleichstrombahnleitfähigkeit folgte im ganzen Gebiet zwischen der Raumtemperatur und dem Transformationsbereich der Gläser einem Exponentialgesetz der Form

$\kappa = \kappa_{\infty} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$. Die Aktivierungsenergie W nimmt bei den binären Alkali-Silicat-Gläsern mit steigendem Gehalt an Alkalioxid ab. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Radius des Alkaliions ist nicht eindeutig; bei niedriger Alkalikonzentration bestimmt der Anteil der Transportarbeit die Abhängigkeit, und die Aktivierungsenergie nimmt zu mit steigendem Ionenradius; bei hoher Alkalikonzentration bestimmt die Ablösearbeit die Aktivierungsenergie, und diese nimmt ab mit steigendem Ionenradius. Bei einer Konzentration an Alkalioxid von 24 Mol-% zeigte sich ein leichter Anstieg der Aktivierungsenergie mit wachsendem Radius des Alkali-Ions. Bei ternären Alkali-Silicat-Gläsern ist die Aktivierungsenergie allgemein erheblich höher als bei den binären Alkali-Silicat-Gläsern. Dies ist vermutlich auf eine erhöhte Transportarbeit zurückzuführen.

Der Faktor κ_{∞} ergab sich bei den binären Alkali-Silicat-Gläsern in dem hier untersuchten mittleren Konzentrationsbereich als näherungsweise proportional der Konzentration der Alkaliionen. Der Beitrag eines Alkaliions zum Faktor κ_{∞} nimmt ab mit wachsendem

Ionenradius. Dies kann qualitativ erklärt werden durch eine Verringerung der thermischen Schwingungsfrequenz mit wachsendem Ionenradius und damit wachsender Ionenmasse. Bei ternären Alkali-Silicat-Gläsern ergab sich der Faktor κ_{∞} allgemein wesentlich höher als bei binären Alkali-Silicat-Gläsern. Diese Tatsache konnte qualitativ durch eine höhere Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie bei ternären Alkali-Silicat-Gläsern erklärt werden, wie sie aus der Theorie der Aktivierungsenergie von ANDERSON und STUART abgeleitet wurde.

Herrn Professor Dr. E. FLEGLER, Rogowski-Institut für Elektrotechnik der Technischen Hochschule Aachen, und Herrn Dozent Dr. A. HERSPING dankt der Autor sehr für die jederzeit großzügige Unterstützung der Untersuchungen sowie für wertvolle Diskussionen und Hinweise. Herrn Professor Dr. Dr. L. ŽAGAR, Technische Hochschule Aachen, und Herrn Dr. M. COENEN, Deutsche Spiegelglas AG, Grünplan, verdankt er die Bereitstellung von Glasproben, Fräulein H. KINKARTZ die weitgehend selbständige Durchführung der umfangreichen Reihenmessungen und Mithilfe bei deren Auswertung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, ist der Autor für die Bereitstellung personeller und sachlicher Mittel sehr verbunden.

5. Schrifttum

- [1] MURRAY, J. J.: Oberflächenleitfähigkeit von Borosilicatglas. (Orig. engl.) J. appl. Phys. **33** (1962) S. 1525–1531.
- [2] SALTHOUSE, E. C. und MCILHAGGER, D. S.: Surface resistance of glass. Proc. Inst. electr. Engr. **110** (1963) S. 983–988. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 417.]
- [3] BLANK, K. und HERSPING, A.: Raumladungspolarisation und dielektrische Nachwirkung bei Glas. Naturwiss. **47** (1960) S. 391–392. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 507.]
- [4] BLANK, K.: Raumladungserscheinungen in flüssigen und festen Ionenleitern. Nachrichtentechn. Fachber. **29** (1964) S. 41–50.
- [5] BLANK, K.: Das dielektrische Verhalten von Silicatgläsern und Elektrolyten im Gebiet tiefer Frequenzen. Diss. TH Aachen 1964.
- [6] SEDDON, E., TIPPETT, E. J. und TURNER, W. E. S.: The electrical conductivity of sodium metasilicate-silica glasses. J. Soc. Glass Technol. **16** (1932) S. 450–477. [Ref. Glastechn. Ber. **12** (1934) S. 393.]
- [7] VERMEER, J.: The electrical conduction of glass at high field strengths. Physica **22** (1956) S. 1257–1268. [Ref. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 387.]
- [8] MAURER, R. J.: Deviations from Ohm's law in soda lime glasses. J. chem. Phys. **9** (1941) S. 579–584. [Ref. Glastechn. Ber. **20** (1942) S. 357.]
- [9] HEYWANG, W.: Streukapazität bei hochdielektrischen Substanzen. Z. angew. Phys. **5** (1953) S. 161–169.
- [10] STEVELS, J. M.: Dielektrische Verluste des Glases. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 227–231.
- [11] COENEN, M.: Mechanische Relaxation von Silicatgläsern eutektischer Zusammensetzung. Z. Elektrochem. **65** (1961) S. 903–908.
- [12] COENEN, M.: Schwingungsdämpfung und Struktur von Gläsern des Systems LiF-BeF₂. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 425–431.
- [13] STEVELS, J. M.: In FLÜGGE, S.: Handbuch der Physik. Bd. XX. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957.
- [14] ANDERSON, O. L. und STUART, D. A.: Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods. J. Amer. ceram. Soc. **37** (1954) S. 573–580. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 20.]
- [15] DEEG, E.: Zusammenhang zwischen Feinbau und mechanisch-akustischen Eigenschaften einfacher Silicatgläser. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 1–9 (Teil I); S. 85–93 (Teil II); S. 124–132 (Teil III) und S. 229–240 (Teil IV).
- [16] SIMON, I.: In MACKENZIE, J. D.: Modern aspects of the vitreous state. London: Butterworths 1960. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 490.]
- [17] SEITZ, F.: The modern theory of solids. New York, London: McGraw-Hill 1940.
- [18] LENGYEL, B. und BOKSAY, Z.: Über die elektrische Leitfähigkeit des Glases. I. Die Leitfähigkeit von Mischgläsern. Z. phys. Chem. **203** (1954) S. 93–112. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1965) S. 19.]
- [19] STEVELS, J. M.: The physical properties of glass in relation to its structure. J. Soc. Glass Technol. **30** (1946) S. 31–53. [Ref. Glastechn. Ber. **22** (1944) S. 304.]
- [20] MYULLER, R. L.: Electrical conductivity of solid ionic-atomic valent substances. IX. Degree of dissociation and mobility of cations in glasses with one type of ion. Soviet Physics — Solid State **2** (1960) S. 1213–1218.
- [21] RANA, M. A. und DOUGLAS, R. W.: The reaction between glass and water. Part 2: Discussion of the results. Phys. and Chem. Glasses **2** (1961) S. 196–205. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 59.] (43917)

DK 543.53:546.185-325:541.183.02:666.112.92:546.273

Radiochemische Untersuchung der Adsorption von Orthophosphat an zwei ternären Boratgläsern II*)¹⁾

Von ERNST BAIER, Mainz, EMIL DEEG, Cairo, und HANS-GÜNTHER CONSTABEL, Mainz

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, und dem Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Mainz)

(Eingegangen am 16. August 1966)

Es wird die Reaktionsfähigkeit der Schlieren in zwei Boratgläsern gegenüber einer wäßrigen Orthophosphatlösung durch Vergleichen der Autoradiodiagramme mit den vor dem Tauchen der Proben hergestellten Schlierenaufnahmen geprüft. Der Einfluß der Glaszusammensetzung und des Rührens während des Schmelzens wird durch Auszählen und Ausmessen der auf den Autoradiogrammen abgebildeten Zentren untersucht. Die Meßergebnisse werden grafisch dargestellt.

5. Autoradiografische Abzeichnung der Schlieren

Um die Reaktionsfähigkeit der Schlieren in den untersuchten Gläsern gegenüber Orthophosphat zu

*) Auszug aus der Dissertation von H.-G. CONSTABEL an der Universität Mainz. 1966. D 77.

¹⁾ Teil I: Glastechn. Ber. **39** (1966) H. 3, S. 136–138.