

DK 666.113.2.621'33'28:539.219.3:537.212

Farbionenaustausch an Gläsern unter Wirkung eines elektrischen Feldes

Von Eggert Peters und Günther Heinz Frischat, Clausthal-Zellerfeld

(Mitteilung aus der Arbeitsgruppe Glas, Lehrstuhl für Glas und Keramik der Technischen Universität Clausthal)

(Eingegangen am 16. Februar 1977)

An einem Modellglas großer Alkaliionenbeweglichkeit wird die Diffusion von Farbionen mit der Wertigkeit zwei oder größer als zwei aus Pasten untersucht. Das Eindringen der Ionen mit und ohne Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes wird diskutiert. Bei geeigneter Wahl der Elektroden-

materialien findet das Eindringen höherwertiger Ionen zwar statt, jedoch sind die erzielten Färbungen, außer im Falle von Cu^{2+} -Ionen, wegen geringer Farbintensität und geringen Eindringtiefen für eine technische Anwendung nicht ohne weiteres geeignet.

Effect of an electric field on the exchange of colouring ions in glasses

Diffusion of colouring ions with valencies two or greater than two has been investigated using a model glass with a high mobility of the alkali ions. Penetration with or without an externally applied electric field is discussed. Using suitable

active electrodes ions with a charge more than one do migrate into the glass samples, however, resultant colours are not very sensitive and, except for Cu^{2+} -ions, the penetration depth is too small for technical applications.

Echange d'ions chromogènes dans les verres sous l'action d'un champ électrique

On étudie sur un verre-type renfermant des ions alcalins très mobiles la diffusion d'ions chromogènes de valence égale ou supérieure à deux provenant de pâtes. On discute l'influence qu'exerce sur la pénétration des ions la présence ou l'absence d'un champ électrique extérieur. Lorsque le matériau des électrodes est choisi correctement, il se produit bien

une pénétration d'ions de valence plus élevée mais les colorations obtenues — à l'exception du cas particulier des ions Cu^{2+} — ne conviennent pas telles quelles pour une utilisation technique, étant donné la faible intensité de la coloration et les profondeurs de pénétration réduites.

Ausgehend von früher mit Silber- und Kupferbeizen durchgeführten Untersuchungen zur Kinetik des Farbbeizens [1] ist es von Interesse, die Brauchbarkeit anderer Farbionen als Beizmittel zu untersuchen. Neben Silber- und Kupferionen gibt es eine Reihe anderer Ionen, die innerhalb der Glasmatrix auch stark färbend wirken, die jedoch auf Grund ihrer Wertigkeit, die zwei oder größer sein kann, und/oder ihres Ionenradius nicht durch rein thermische Behandlung in das Glas eingebaut werden können.

Dieser Untersuchung liegt daher die Fragestellung zugrunde, ob es gelingt, durch Wirkung eines zusätzlichen elektrischen Feldgradienten ausreichende Eindringtiefen und Konzentrationen und damit Färbungen in der Oberflächenschicht zu erhalten. Dabei sind die Besonderheiten des Festkörperelektrolyten Glas zu berücksichtigen.

Eine technische Anwendung findet der Vorgang der Felddiffusion beim „Spectrafloat“-Verfahren [2]. Hierbei wird das Zinnbad als Kathode geschaltet und zusätzlich eine Kupfer-Bleilegierung als Anode von oben auf das Glasband aufgelegt. Die Natriumionen des Glases wandern unter Wirkung des elektrischen Feldes in das Zinnbad ein, wogegen von der anodischen Elektrode Kupfer- bzw. Bleiionen in das Glas eindiffundieren können.

1. Grundlagen

Obwohl Diffusionsprozesse in oxidischen Gläsern in der letzten Zeit sehr großes Interesse gefunden haben, existieren doch nur wenige Arbeiten über Diffusionsversuche mit Ionen, die eine höhere Wertigkeit als eins besitzen [3]. Ähnlich verhält es sich mit Untersuchungen über die Felddiffusion bzw. elektrolytische Diffusion aus aktiven Elektroden.

In den zu untersuchenden silicatischen Gläsern wird der Ladungstransport durch die einwertigen Netzwerk-

wandler-Ionen bewerkstelligt. Da bei dem Festkörperelektrolyt Glas die den Ladungstransport bewirkenden Natriumionen nicht als vollkommen „frei“ anzusehen sind, wird der durch eine Probe hindurchgehende Strom allgemein eine starke Zeitabhängigkeit zeigen. Ein vereinfachtes Schema zur Strom-Zeit-Abhängigkeit ist in Bild 1 dargestellt. Hierbei werden die Elektroden zunächst als blockierend angenommen. Zum Zeitpunkt $t = 0$ zeigt das Feld über der Probendicke einen linearen Verlauf. Durch Polarisierungseffekte kommt es danach zu einem nichtlinearen Feldverlauf. Es sind grob drei Bereiche zu unterscheiden:

- Bereich 1: Dipolrotation und Ionen-Polarisation führen als Kurzeffekte zu einem raschen Abklingen des anfangs sehr großen Stromes.
- Bereich 2: Im eigentlichen Gleichstrombereich ist der Strom relativ konstant über der Zeit; d. h., daß ein gleichmäßiger Ladungstransport innerhalb der Probe stattfindet.
- Bereich 3: Durch den Aufbau von Raumladungen in den elektrodennahen Glasschichten kommt es zum Entstehen eines Gegenfeldes. Dieses Gegenfeld bewirkt einen stetigen Abfall des beobachteten Stromflusses.

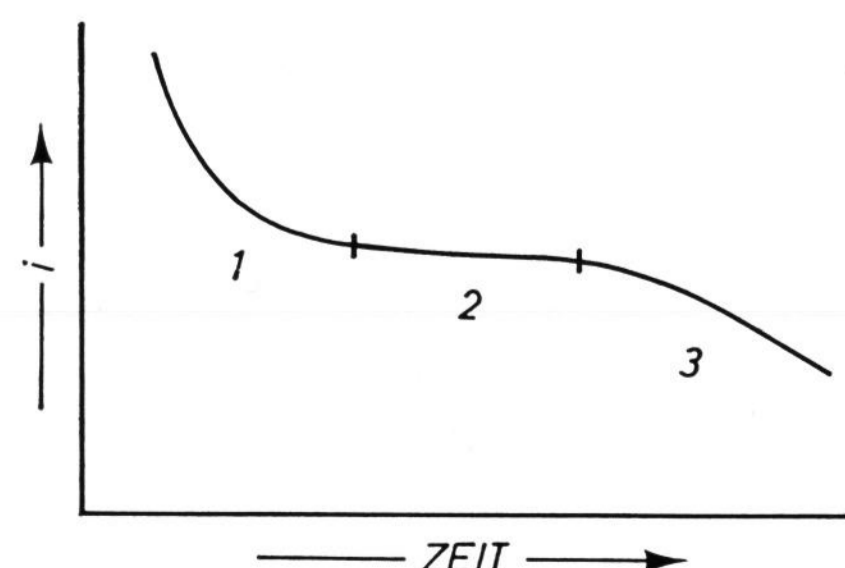


Bild 1. Zeitabhängigkeit des Probenstromes bei teilweise blockierenden Elektroden.

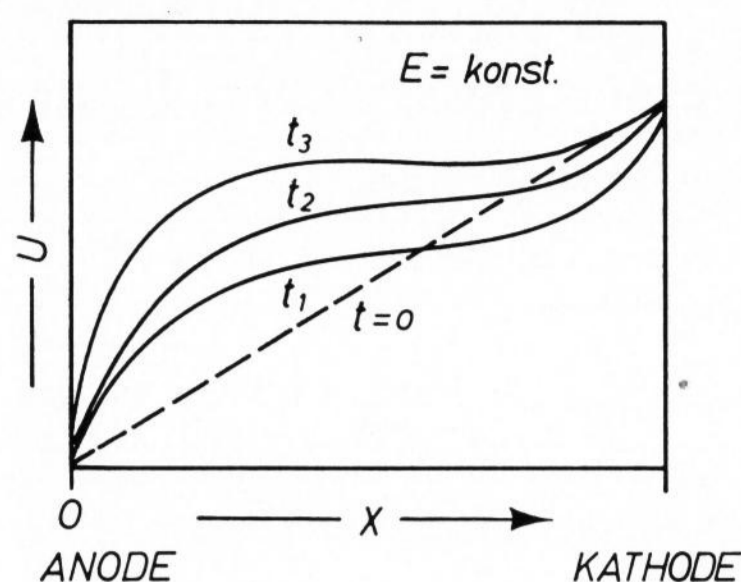


Bild 2. Potentialverhältnisse im Innern einer Glasprobe zu verschiedenen Zeiten aufgetragen gegen die Probendicke.

Eine innerhalb der Probe zu messende Spannung zeigt über die Probendicke einen Verlauf, wie er in Bild 2 dargestellt ist. Hierbei ist $t_2 > t_1$. Das von außen angelegte elektrische Feld ist zeitlich konstant. In der kathodischen Probenschicht tritt mit der Zeit ein großer Kationenüberschuß auf, wogegen an der Anode das Si-O-Netzwerk an Ladungsträgern verarmt.

Eine weitere Komplikation beim Anlegen eines elektrischen Feldes an einen Glaselektrolyten rührt von möglichen Reaktionen des Elektrodenmaterials mit den Na^+ -Ionen bzw. Sauerstoffionen (an der Anode) her. Jedoch werden diese Reaktionen erst bei relativ hohen Feldstärken zu erwarten sein. Ein derartiges Experiment wurde in ähnlicher Art erstmals von Chemla [4] an Ionenkristallen durchgeführt.

Zusammenfassend seien die Bedingungen für ein solches Felddiffusions-Experiment an Gläsern dargestellt:

- Die Anode muß in der Lage sein, Ionen der für die Diffusion vorgesehenen Elemente an das Glas abzugeben.
- Die an der Kathode austretenden Natriumionen müssen durch eine reaktive Kathode aufgenommen werden können, ohne daß es zur Ausbildung von Raumladungen kommt.
- Der Temperaturbereich für die Experimente ist im allgemeinen auf Temperaturen unterhalb des Transformationsbereiches der Versuchsgläser begrenzt.
- Andererseits muß, um bei kleinen Diffusionskoeffizienten vertretbare Experimentierzeiten zu erreichen, bei möglichst hohen Temperaturen gearbeitet werden.
- Im betrachteten Temperaturbereich ist der spezifische Widerstand von Gläsern relativ gering. Die durch die Ohmsche Leitung bewirkte Aufheizung der Glasprobe begrenzt die an das Glas anzulegende maximale Spannung.
- Die verwendeten Feldstärken müssen relativ groß sein, um ausreichende Eindringtiefen zu erhalten.

Aus den Daten über Farbionen ergibt sich, daß die meisten färbenden Ionen auf Grund ihrer Koordination und Feldstärke innerhalb der Glasmatrix als Netzwerkbildner auftreten. Die Ionen Co^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} und Cr^{3+} werden daher für eine Diffusionsfärbung nur schlecht geeignet sein.

Anders liegt der Sachverhalt bei den bereits erwähnten Kupfer- und Silberionen. Das einwertige Silberion kann relativ leicht gegen Na^+ ausgetauscht werden. Im Falle des Silbers entsteht die Färbung durch Aggregation

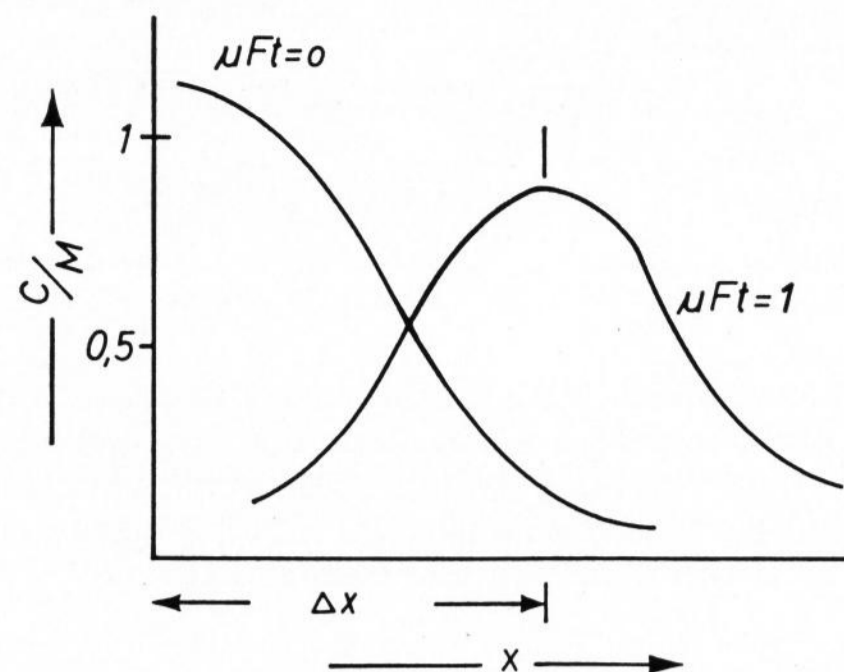


Bild 3. Diffusionsprofil einer momentanen Quelle mit und ohne Wirkung eines elektrischen Feldes.

und Reduktion der im Glas vorhandenen Silberionen und nicht wie z. B. beim Kobalt durch die „elektronische“ Umgebung der benachbarten Sauerstoffionen. Für die beabsichtigten Experimente sind vor allem die zweiwertigen Ionen des Nickels, Eisens und Kupfers sowie das einwertige Silberion von Interesse.

Neben diesen zunächst rein phänomenologisch geschilderten Besonderheiten des Elektrolyten Glas ergeben sich noch weitere Konsequenzen aus einer Abschätzung über die zu erwartenden Eindringtiefen der betrachteten Ionen. Im folgenden soll eine solche Abschätzung kurz skizziert werden:

Eine neuere Behandlung der Lösung des 2. Fickschen Gesetzes mit zusätzlichem Konvektions- bzw. elektrischem Feldterm gibt Kaneko [5] an:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \mu Ft \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (1)$$

Dabei sind: D = Interdiffusionskoeffizient und F = äußere Feldstärke. Für $x \geq 0$ und $t = 0$ sei $C = 0$.

An dieser Stelle sei nur die Lösung der Gleichung (1) angegeben:

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi \tilde{D} \cdot t}} \exp - (x - \mu Ft)^2 / 4 \tilde{D} t - \frac{M \mu F}{2 \tilde{D}} \exp (\mu F x / \tilde{D}) \operatorname{erfc} \frac{x + \mu Ft}{2 \sqrt{\tilde{D} t}}. \quad (2)$$

Diese Lösung ergibt für momentane (und desgleichen auch für halbumendliche konstante) Quellen glatte Diffusionsprofile. Für gegebene Werte D und t ist ein angenommenes Profil zum einen ohne elektrisches Feld ($\mu Ft = 0$) in Kurve 1 und für $\mu Ft = 1$ in Kurve 2 (mit elektrischem Feld) in Bild 3 skizziert. Der Schwerpunkt des Konzentrationsprofils ist also um den Betrag μFt in den Festkörper hinein verschoben. Gleichzeitig jedoch tritt eine „Verschmierung“ des Konzentrationsprofils bei Wirkung des Feldes ein.

Allgemein ergibt sich, daß die Eindringverschiebung eines Konzentrationsprofils proportional ist

- der auf die geladenen Teilchen wirkenden Feldstärke E
- der Diffusionsdauer t und
- der Beweglichkeit μ der Teilchen.

Die von außen einzustellenden Versuchsparameter sind also bei vorgegebener Ionenart lediglich die Feldstärke E und die Versuchsdauer t . Die Beweglichkeit μ dagegen liegt größenordnungsmäßig über die Nernst-

Einstein-Beziehung

$$D = f \cdot \frac{\mu k T}{e}$$

fest. Hierbei sei der Korrelationsfaktor f zunächst gleich eins gesetzt.

Um einen Eindruck über die Größe der zu erwartenden Effekte zu erhalten, soll eine Abschätzung mit vorgegebenen Daten nach der Nernst-Einstein-Beziehung vorgenommen werden. Aus Untersuchungen der Selbstdiffusion von Eisen in einem Glas ähnlicher Zusammensetzung wie dem hier verwendeten ergibt sich ein Diffusionskoeffizient, der kleiner als $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ sein dürfte [6]. Nimmt man nun für die überschlägige Rechnung einen Diffusionskoeffizienten von $D = 5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ an, eine Feldstärke E von 200 V cm^{-1} und eine Versuchsdauer von 5 h bei einer Temperatur von $470 \text{ }^\circ\text{C}$, so ergibt sich eine Beweglichkeit von etwa $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Hieraus würde dann eine Profilverschiebung von

$$x \approx 6 \mu\text{m}$$

resultieren.

Den experimentellen Parametern Feldstärke E und Versuchsdauer t sind durch die auftretenden Polarisierungseffekte bei langen Experimentierzeiten Grenzen gesetzt, wobei die Feldstärke nicht wesentlich über den in diesem Beispiel angenommenen Betrag erhöht werden kann, da durch den großen Stromdurchgang die Probe aufgeheizt würde. Bei zu großen Feldstärken findet dann bereits auch eine starke Zersetzung der Probe an der Kathode statt, wie in mehreren Versuchen gezeigt wurde.

Auch durch zusätzliches Anbieten anderer Ladungsträger an der anodischen Seite (z. B. Na^+ -Ionen aus Natriumnitrat) kann dieses Problem der Umsetzung elektrischer Leistung in Erwärmung der Probe nicht umgangen werden. Der Feldstärke in Korrespondenz mit der spezifischen Leitfähigkeit und damit der Proben-temperatur sind also relativ enge Grenzen gesetzt.

2. Experimentelles

Für die Versuche wurde ein Glas einfacher Zusammensetzung ausgewählt, das eine große Natriumionenbeweglichkeit besitzt. In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung des Glases angegeben.

Tabelle 1. Zusammensetzung des Versuchsglases (in Mol-%)

Na_2O	31,8
Al_2O_3	5,8
SiO_2	62,4

Mit dem Bollenrath-Dilatometer wurde T_g dieses Glases zu $477 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt. Die Glasproben wurden nach den üblichen Labormethoden homogen erschmolzen und standen als polierte Probenscheibchen zur Verfügung.

Da nur wenige kinetische Daten über Ionen höherer Wertigkeit existieren, wurden als Vorversuche Tracerexperimente mit dem Isotop ^{60}Co durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des hier nur kurz angedeuteten Verfahrens findet sich in [7]. Die Diffusionszeit für den hier geschilderten Versuch betrug 720 h. Die Probe

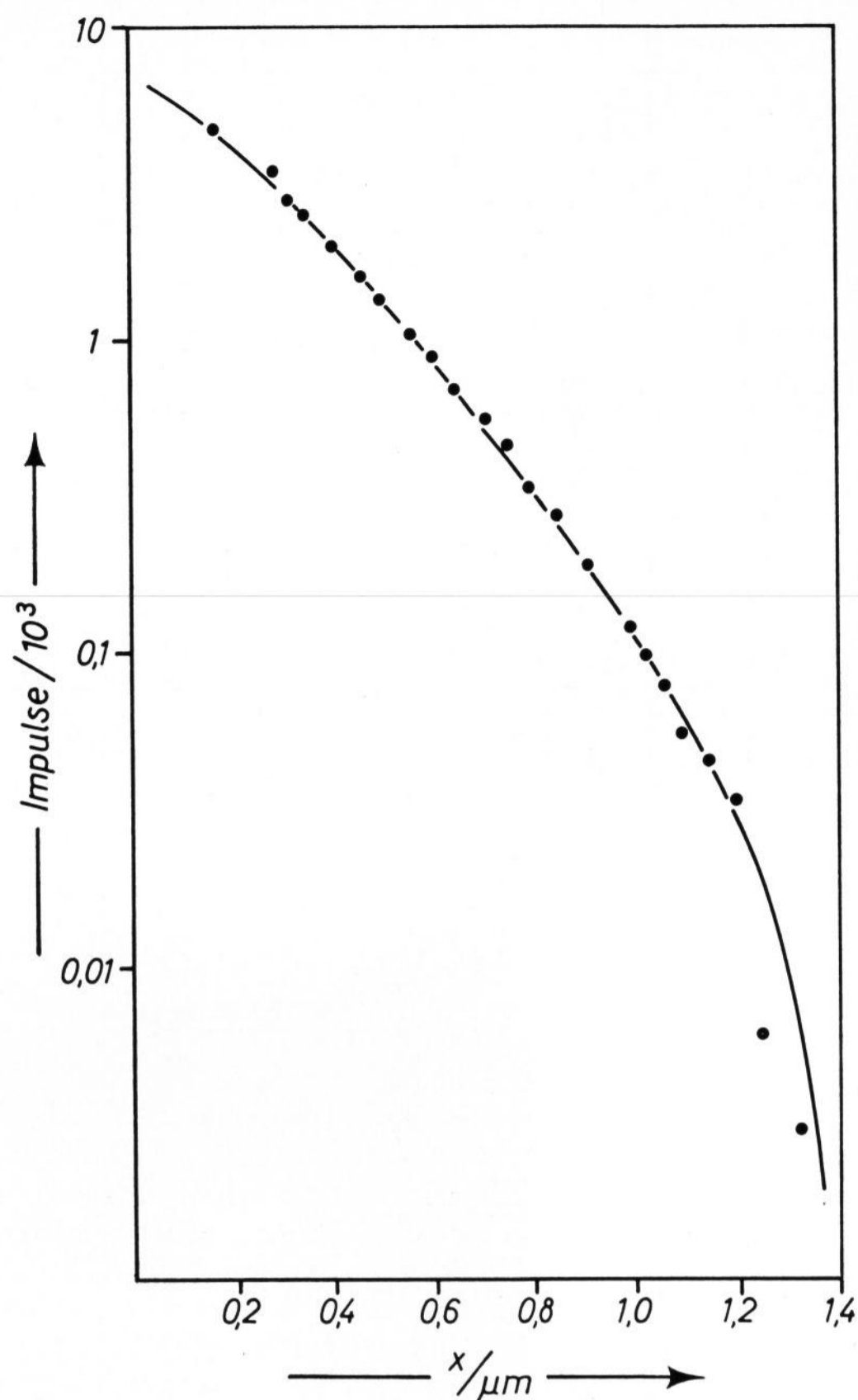


Bild 4. Intensitätsprofil eines Tracerexperimentes. $T = 288 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 720 \text{ h}$. Isotop ^{60}Co aus wässriger CoCl_2 -Lösung.

war einer Temperatur von $288 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt. Die Auswertung des in Bild 4 dargestellten Intensitätsprofils geschah nach einem Restaktivitätsverfahren [8] und ergibt einen Diffusionskoeffizienten von

$$D = 5,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Dieser Wert liegt mit der sehr geringen Eindringtiefe an der unteren Grenze dessen, was experimentell z. Z. reproduzierbar meßbar ist.

Für die beabsichtigten Versuche mit äußerem elektrischen Feld war es erforderlich, eine aktive kathodische Kontaktschicht zu finden, die in der Lage ist, Natriumionen aufzunehmen. Als Ergebnis aus einer großen Anzahl von Experimenten folgt, daß eine kathodische Belegung mit kolloidalem Graphit geeignet erscheint, als nichtblockierende Kathode zu wirken.

Es tritt auch bei größeren Stromstärken hierbei keine Zersetzung des Glases auf, wie es bei anderen Materialien der Fall war. Es kommt zu keiner oder nur zu einer sehr geringfügigen Ausbildung von Raumladungsschichten durch Ansammlung von Natriumionen in der kathodennahen Grenzschicht. Dieses Ergebnis konnte durch Mikrosondenuntersuchungen der Natriumionenkonzentration erhärtet werden.

Außer den Vorversuchen mit radioaktiven Tracern wurden Experimente mit Salzpasten ohne Wirkung eines elektrischen Feldes gemacht. Diese Versuche wiesen teilweise Temperizeiten von mehr als 4 Wochen auf. Es wurden dabei verschiedenste Salze mit den Ionen der Elemente Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Eisen und

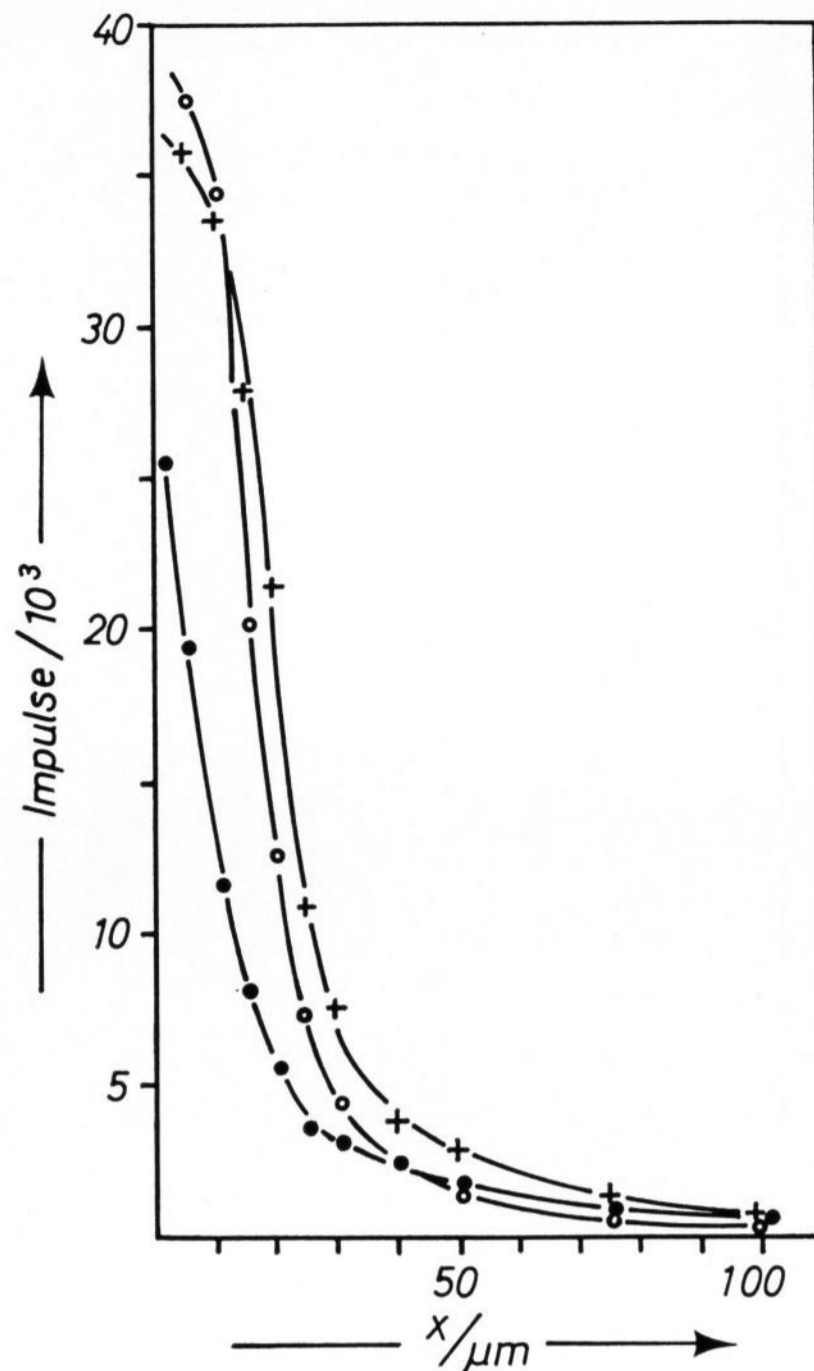


Bild 5. Profile aus der Diffusion mit und ohne elektrisches Feld bei Anwendung einer CuS-Beize; ohne elektrisches Feld: $T = 480^\circ\text{C}$, ●—●: $t = 60$ min; mit elektrischem Feld: $T = 480^\circ\text{C}$, $E = 125$ V/cm, ○—○: $t = 10$ min, +—+: $t = 30$ min.

Cadmium verwendet. Die Diffusionstemperaturen lagen wenig unterhalb und bis zu 50°C oberhalb der Transformationstemperatur des Versuchsglases. Die Ofenatmosphäre war neutral oder oxidierend (Normalatmosphäre). Schwache, wenn auch meist leicht fleckige Färbungen wurden nur im Falle des Eisens und Nickels erzielt. Diese Experimente wurden zunächst wegen der langen Diffusionszeiten nicht weiter verfolgt, da sich zudem eine Auswertung mit der Elektronenstrahlmikroanalyse als nicht durchführbar erwies.

Die Felddiffusionsexperimente konzentrierten sich in Anbetracht der oben angeführten theoretischen Überlegungen und der Vorversuche daher auf die Elemente Eisen, Nickel und Kupfer. Deutlich sichtbare Färbungen ergaben sich nur im Fall der Kupferdiffusion, wobei sich die Versuche mit und ohne elektrisches Feld vergleichen ließen.

Im Falle des Nickels wurden schwache und ungleichmäßige Färbungen erzielt, die eine quantitative Auswertung nicht gestatteten. Die Eisendiffusionsversuche ergaben zwar eine gleichmäßigere Färbung, die insgesamt allerdings nicht sehr intensiv war. Allen diesen Versuchen gemeinsam war die Verwendung von Kolloidgraphit als Kathode, da sich diese Kontaktierung als brauchbar erwiesen hatte. Als aktive Anoden fanden Pasten unterschiedlicher Zusammensetzung Verwendung, wobei in den meisten Fällen ein Salz-Ton-Gemisch in wäßriger oder alkoholischer Aufschlämmung in einer Achatschale angerührt wurde.

2.1. Felddiffusion aus nickelsulfathaltigen Pasten

Eine Analyse der Diffusionsproben mit der Elektronenstrahlmikrosonde ergab keinen nachweisbaren Anstieg der Nickelkonzentration in den oberflächen-

nahen Probenschichten. Wenn trotzdem an einigen der analysierten Proben eine schwache Färbung im Durchlicht beobachtet werden konnte, so deutet dies darauf hin, daß eine Reaktion und/oder ein Austausch mit der Paste nur in Schichttiefen erfolgt sein kann, die etwa der Rauhtiefe der polierten Glasoberfläche entsprechen.

2.2. Felddiffusion aus Kupferpasten

Bei den Versuchen mit Kupferbeizen war es am leichtesten möglich, Färbungen zu erzielen, die im Falle der Felddiffusion auch innerhalb sehr kurzer Zeiten große Eindringtiefen erbrachten. Einen qualitativen Vergleich von mehreren Versuchen, die unter ähnlichen Versuchsbedingungen, jedoch mit unterschiedlicher Zeitdauer und in einem Fall ohne Wirkung eines elektrischen Feldes, gemacht wurden, zeigt Bild 5. Ein Vergleich der gefundenen Eindringtiefen mit den theoretisch zu erwartenden zeigt eine brauchbare Übereinstimmung der Ergebnisse. Eine Umrechnung der Intensitätsprofile in entsprechende Kupferkonzentrationen wurde wegen des Fehlens geeigneter Standards bislang noch nicht durchgeführt. Auf die Auswertungsschwierigkeiten in bezug auf Kupfer in Gläsern bei der Elektronenstrahlmikroanalyse ist bereits in [1] und [9] hingewiesen worden.

2.3. Felddiffusion aus FeCl_2 -Pasten

Die Ausführung der Versuche mit eisensalzhaltigen Pasten brachte große Schwierigkeiten mit sich. Es mußte, um überhaupt den gewünschten Effekt einer sichtbaren Färbung zu erreichen, zu langen Experimentierzeiten und relativ großen Feldstärken übergegangen werden ($E \approx 200$ Vcm $^{-1}$). Einer Natriumionenverarmung an der Anode wurde durch Beigabe von Natriumnitrat zur Paste vorgebeugt.

Trotzdem war es schwierig, über Zeiten von etwa 200 min und länger den Probenstrom konstant zu halten. Hierbei wurde ein nicht erwarteter Effekt festgestellt: Die an sich schwachen Färbungen wurden intensiver, wenn keine Beigabe von Natriumnitrat zur Paste erfolgte. Eine Auswertung mit der Mikrosonde zeigte, daß die Penetration des Eisens in die Glasprobe sehr ungleichmäßig erfolgt war. Es wurde gefunden, daß eine Art dendritische Ausbildung von Pfaden mit erhöhter Eisenkonzentration eintrat. Innerhalb einer Probe gab es nur sehr kleine Bereiche, an denen ein statistisches Auswerteverfahren wie das Linienabfahren mit dem Elektronenstrahl der Mikrosonde überhaupt anwendbar war. Eine Korrelation zu Probenstandards war hierbei wegen der Ungleichmäßigkeit des Diffusionsprofils in der Probe nicht möglich. Ein Vergleich mit den erwarteten Eindringtiefen ergibt, daß im Felddiffusionsexperiment in diesem Fall Eindringtiefen gefunden wurden, die über den theoretisch berechneten Werten liegen.

3. Diskussion

Die Diskussion der in Abschnitt 2. dargestellten Ergebnisse soll exemplarisch an der Felddiffusion des Eisens durchgeführt werden, da sich hierbei gegenüber den Versuchen mit Kupferionen die Schwierigkeiten der angewendeten Methode deutlich darlegen lassen.

Die Felddiffusion von Ionen mit höherer Wertigkeit als eins ist wegen der bereits behandelten experimentellen und theoretischen Grenzen schwierig in der

Handhabung. Auf die wichtigsten Punkte sei an dieser Stelle nochmals kurz eingegangen.

Der angestrebten hohen Feldstärke steht die durch Ohmsche Leitung bewirkte Aufheizung der Probe entgegen. Lange Versuchszeiten sind wegen der Ladungsträgerverarmung und anderer Polarisierungseffekte nicht zu realisieren. Nutzt man dagegen die im Bereich der Anode auftretende große Potentialdifferenz zur Vergrößerung des treibenden elektrischen Potentials, so kommt es zur Ausbildung von Strompfaden, entlang denen das Eindringen der Ionen aus der aktiven Anode erfolgt. Diese dendritischen Strompfade müssen als Abbilder eines dreidimensional stark inhomogenen Feldes an der Anode erklärt werden. Dadurch ist eine quantitative Auswertung des Experimentes nicht mehr möglich, da die in der Glasprobe herrschende Feldverteilung nicht gemessen werden kann und sich einer Berechnung entzieht. Zudem sind mit herkömmlichen Auswertemethoden die Penetrationsprofile nicht hinreichend genau auszumessen. In diesen Fällen läßt sich dann über die Struktur des Einbaues der interessierenden Ionenspezies vom Experiment her keine verlässliche Aussage mehr treffen. Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich auch bei der Bestimmung der Eisenselbstdiffusion in Silicatgläsern [6]. Eindringtiefen $< 5 \mu\text{m}$ sind mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde nicht ausreichend genau auswertbar.

Die erwähnte Mikroätzmethode gestattet zwar einen schrittweisen Abtrag sehr kleiner Oberflächenschichten, jedoch ist die Aussagekraft derartiger Analyseverfahren in diesen Grenzbereichen stark eingeschränkt, da die Oberfläche andere Eigenschaften besitzt als das Volumenmaterial.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die quantitative Auswertung von Chemla-Experimenten an Gläsern nur dann möglich sein wird, wenn Ionen mit großer Beweglichkeit (d. h. entsprechend großen Werten ihrer Diffusionskoeffizienten) angewendet werden. Das erwünschte Eindringen von höherwertigen Farbionen findet zwar statt, erlaubt jedoch wegen der hierzu notwendigen großen Feldstärken und den damit auftretenden Inhomogenitäten des Feldes keine quantitative Auswertung und macht eine strukturelle Diskussion der Diffusionsvorgänge unmöglich. Die dabei erzielten Färbungen sind, außer im Falle von Cu^{2+} -Ionen, für eine technische Verwendung noch nicht geeignet.

Die Autoren danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT), Bonn, und der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), für die Bereitstellung der finanziellen Mittel zur Durchführung der Arbeit.

4. Literatur

- [1] Meistring, R.; Frischat, G. H. und Henniecke, H. W.: Kinetische Vorgänge beim Farbbeizen von Gläsern. *Glastechn. Ber.* **49** (1976) Nr. 3, S. 60–66.
- [2] Yates, J. A.: The electrical behaviour of the system for producing bronze Spectrafloat glass. *Glass Technol.* **15** (1974) S. 21–27. [Ref. *Glastechn. Ber.* **47** (1974) 74R1289.]
- [3] Frischat, G. H.: Ionic diffusion in oxide glasses. Bay Village (Ohio), Aedermannsdorf (Schweiz): Trans. Tech. Publ. 1975.
- [4] Chemla, M.: University of Paris. Thesis 1954. [Zit. in: *Handbuch der Physik*. Bd. 20, Sect. 45. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957. S. 335.]
- [5] Kaneko, T. und Yamamoto, H.: On the ionic penetration of silver film into glasses under the electric field. In: Tenth International Congress on Glass, July 8–12, 1974, Kyoto (Japan). (Tokyo): Ceram. Soc. of Japan 1974. S. 8/79–86.
- [6] Köhler, W.: Selbstdiffusion in eisenhaltigen Silicatgläsern. TU Clausthal, Fak. Bergbau, Hüttenwes. u. Maschinenwes., Dr.-Ing.-Diss. 1975.
- [7] Frischat, G. H. und Remmers, K.: Measurement of low diffusion coefficient values in different glasses. In: Frischat, G. H. (Ed.): *Non-Crystalline Solids*. Aedermannsdorf (Schweiz): Trans. Tech. Publ. 1977. S. 447 bis 452.
- [8] Frischat, G. H. und Oel, H. J.: Restaktivitätsmethode zur Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten in Festkörpern. *Z. angew. Phys.* **20** (1966) S. 195–201.
- [9] Meistring, R.: Diffusion von färbenden Ionen in Gläsern. TU Clausthal, Diss. 1974.