

## 5. Literatur

- [1] MULFINGER, H.-O. und MEYER, H.: Über die physikalische und chemische Löslichkeit von Stickstoff in Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* **36** (1963) S. 481 – 483.
- [2] MITCHELL, A.: Die Schwingungsspektren glasiger Oxyde mit einem Gehalt an gelöstem Stickstoff. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 232 – 234.
- [3] MULFINGER, H.-O. und FRANZ, H.: Über den Einbau von chemisch gelöstem Stickstoff in oxydischen Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 235 – 242.
- [4] ELMER, T. H. und NORDBERG, M. E.: Nitrided glasses. In: *C.r. VII<sup>e</sup> Congrès International du Verre, Bruxelles 1965*. I. 3. 1./30. S. 1 – 11. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 209.]
- [5] FRANZ, H.: Solubility of water vapor in alkali borate melts. *J. Amer. ceram. Soc.* **49** (1966) S. 473 – 477. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 312.]

72-1328

DK 532.73-1:54-165:543.544:542.61

## Bestimmung der im Glas gelösten Gase über die Hochtemperatur-Vakuum-Extraktion und die gaschromatografische Analyse

Von JIŘI ŽLUTICKÝ, JAN ŠTVERÁK und LUBOMIR NĚMEC, Prag (Tschechoslowakei)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Silikatforschung der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften und der Chemisch-technologischen Hochschule, Prag)

(Eingegangen am 3. November 1971)

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine Methode zur Bestimmung der im Glas gelösten Gase zu finden, die allgemein anwendbar ist und die ausreichend genaue sowie reproduzierbare Werte liefert. Nach einer eingehenden Beschreibung der verwendeten Versuchseinrichtung und des Untersuchungs-

verfahrens wird an Hand der erzielten Ergebnisse deutlich gemacht, daß sich das bekannte Vakuum-Schmelz-Verfahren gut zur Extraktion der im Glas gelösten Gase eignet und zusammen mit einer anschließenden gaschromatografischen Analyse eine brauchbare Methode ergibt.

### Determination of gases dissolved in glass by high temperature vacuum extraction and gas chromatographic analysis

The purpose of the present work was to find a method capable of giving reasonably accurate and reproducible results for gases dissolved in glass. The apparatus and procedure used are described and then the results obtained are used to

show that vacuum melting method gives a good separation of the gases dissolved in glass and, together with gas chromatographic analysis provides a useful method.

### Dosage des gaz dissous dans le verre par extraction sous vide à haute température et analyse par chromatographie en phase gazeuse

Le présent travail a pour but de trouver une méthode de dosage des gaz dissous dans le verre qui soit d'application générale et qui fournisse des valeurs suffisamment précises et reproductibles. Après une description détaillée de l'installation expérimentale utilisée et de la méthode de recherche, on

montre clairement, en se basant sur les résultats obtenus, que la méthode de la fusion sous vide bien connue convient pour l'extraction des gaz dissous dans le verre et que cette méthode, complétée ensuite par une analyse par chromatographie en phase gazeuse, est parfaitement utilisable.

Die Glasforschung hat sich in der Vergangenheit häufig mit den in der Glasschmelze gelösten Gasen befaßt. Ein wesentliches Problem ist dabei vor allem die Methodik zur quantitativen Bestimmung sowohl der physikalisch als auch chemisch gelösten Gase.

Es gibt eine ganze Reihe bekannter Verfahren, auf deren ausführliche Beschreibung hier verzichtet werden kann. Allgemein muß man aber feststellen, daß alle angewandten Bestimmungsmethoden einen der im folgenden angeführten Nachteile aufweisen: 1. die Probe wird zerstört; 2. das Verfahren ist nicht allgemein anwendbar; 3. die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse ist nicht ausreichend; 4. das experimentelle Verfahren ist zu kompliziert und die Kosten der notwendigen Apparaturen sind zu hoch.

Das Zerstören der Probe ist in der Mehrzahl der Fälle kein Nachteil, da man nur selten auf die Erhaltung der Glasprobe im ursprünglichen Zustand bestehen muß.

Berücksichtigt man die Anforderungen, die an die Gasanalyse in der Glasschmelze gestellt werden, so müssen Überlegungen, wie die unter den Punkten 2 und 3 genannten Nachteile eliminiert werden können, eine

entscheidende Rolle spielen. Die Forderung nach der universellen Anwendbarkeit, die fast immer für technologische Bestimmungen und auch oft im Forschungsbereich gestellt wird, wird vorläufig nur von der klassischen Vakuum-Extraktionsmethode sowie dem Verfahren, die Schmelze mit einem Inertgas zu spülen und damit die gelösten Gase einer Bestimmung zuzuführen, erfüllt. Schwerwiegende Nachteile sind die geringe Genauigkeit und die unzureichende Reproduzierbarkeit der Analysenwerte. Diese Mängel sind bedingt durch: a) die Flüchtigkeit der Alkalien und von  $B_2O_3$  sowie die Absorption der extrahierten Gase durch die kondensierten, flüchtigen Glaskomponenten im kühleren Apparaturbereich; b) ungenügende Extraktion der gelösten Gase; c) ungenügende Genauigkeit der nachfolgenden Analyse.

Auf Grund der hohen Anforderungen an diese Gasanalyse ist die Frage nach der Kompliziertheit des experimentellen Verfahrens nur von untergeordneter Bedeutung.

Die entscheidende Frage ist demnach, inwieweit durch die Wahl geeigneter experimenteller Einrichtungen und Verfahrensbedingungen die unter Punkt 3 ge-

nannten Hauptfehlerquellen eingeschränkt oder beseitigt werden können. In der vorliegenden Arbeit wird die Hochtemperatur-Vakuum-Extraktion mit einer anschließenden gaschromatografischen Analyse auf ihre Eignung als Verfahren zur Gasanalyse in Glasschmelzen geprüft.

### 1. Vakuum-Extraktionseinrichtung

Die verwendete Vakuum-Extraktionseinrichtung ist in Bild 1 schematisch dargestellt. Der Schmelzteil besteht aus zwei Rohren, von denen das äußere aus Degussit Al 23 und das innere aus Ignodur oder Oxal 241 R hergestellt sind. In dem Innenrohr befindet sich ein Quarzreagenzglas mit einem Durchmesser von 18 mm, in dem die Glasschmelze entgast wird. Beide Rohre weisen an ihrem oberen Ende abgerundete Flächen auf, die mit einem Flansch an einen Siliconstopfen gedrückt werden. Dieser Stopfen verbindet die Rohre mit dem Teil der Apparatur, in dem das Vakuum erzeugt wird.

Die Schmelzrohre werden durch einen Platinofen beheizt, der entlang den Rohren verschoben werden kann. Vor der Extraktion werden zunächst die Proben in die Dosiereinrichtung eingelegt, die Luft abgesaugt und die Schmelzrohre beheizt. Die Temperatur wird mit Hilfe eines optischen Pyrometers und eines Thermoelements gemessen. Wenn das erforderliche Vakuum erreicht ist, werden auch die Diffusions-Vakuumpumpe und die zweistufige Rotations-Vakuumpumpe in Betrieb gesetzt, während eine weitere Vakuumpumpe Gas aus dem äußeren Schmelzrohr abpumpt.

Die Höhe des Vakuums wird mit einem McLeod-Manometer gemessen (Bild 1, Ziffer 8, 8'). Im Hochvakuumteil erzielt man bei Beheizung des Schmelzteils einen Wert von weniger als  $10^{-4}$  Torr, hinter der Diffusionspumpe sind es noch  $1,5 \cdot 10^{-2}$  Torr. Bei Abtrennung des Hochvakuumteils darf das Vakuum für eine Zeitspanne von 30 min nicht unter  $10^{-2}$  Torr absinken. Die beste Kontrolle für das richtige Funktionieren der Apparatur ist der Blindwert, der auf folgende Weise ermittelt wird: Nach Schließen des Haupthahns (Bild 1, Ziffer 11) wird die Töpler-Pumpe in Betrieb genommen. Nach 1 h wird diese stillgelegt, der Haupthahn (Bild 1, Ziffer 11) wieder geöffnet, die abgepumpten Gase in eine Bürette geleitet und das Volumen gemessen. Der Blindwert lag für die durchgeführte Untersuchung bei Beheizung des Schmelzteils auf Temperaturen von 1250 bis 1350 °C unter  $0,2 \text{ Ncm}^3/\text{h}$ .

Für die eigentliche Extraktion der Glasprobe, deren Gewicht etwa 10 g beträgt, wird die Töpler-Pumpe in Betrieb genommen, der Haupthahn geschlossen und die Probe aus dem Dosierapparat in den Schmelzteil gebracht. Der Platinofen wird so lange in seiner unteren Stellung belassen, bis ein Temperaturmaximum in dem Bereich herrscht, in dem die Glasprobe geschmolzen und entgast wird. Wenn die Gasextraktion beendet ist, wird der Platinofen zur Freisetzung der an kondensierten flüchtigen Glaskomponenten absorbierten Gase um 15 cm nach oben geschoben. Sobald die Gasentwicklung ganz aufgehört hat, wird der Ofen wieder abgesenkt. Temperatur und Gesamtvolumen der extrahierten Gase werden gemessen und die Gase gaschromatografisch analysiert.

Die extrahierten Gase können entweder mit einer Gasinjektionsspritze oder mit dem in Bild 2 darge-

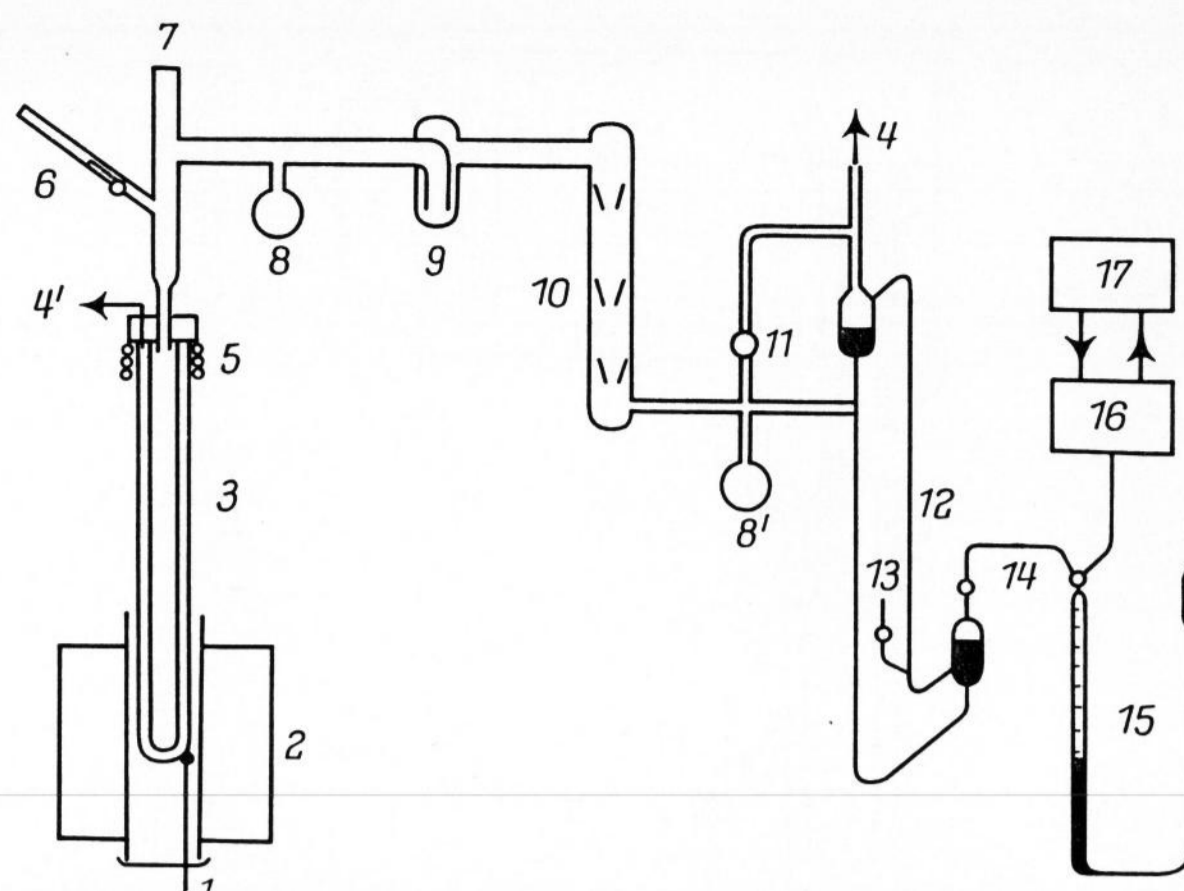


Bild 1. Schematische Darstellung der Hochtemperatur-Vakuum-Extraktionseinrichtung.

1 = Thermoelement	10 = dreistufige Diffusions-Vakuumpumpe
2 = Platinofen	11 = Hahn
3 = Schmelzteil	12 = Töplerpumpe
4, 4' = zweistufige Rotations-Vakuumpumpe	13 = Luftzuleitung für die Töplerpumpe
5 = Wasserkühlung	14 = Hahn
6 = Dosiereinrichtung	15 = Meßbürette mit Quecksilber
7 = Beobachtungsfenster	16 = Dosierapparat
8, 8' = McLeod-Manometer	17 = Chromatograf
9 = Quecksilberschluß	

stellten Apparat dosiert werden. Hierzu werden sie ganz oder teilweise durch Heben des Quecksilberniveaugefäßes (15 in Bild 1) durch Hahn 1 in den Dosierapparat unter Hahn 2 gedrückt. Der Dosierapparat wird oberhalb von Hahn 2 mit Wasserstoff gespült. Nach Abtrennung des Dosierapparates von der Bürette durch Schließen von Hahn 1 wird er über das Dosierventil (DV) in den Trägergasstrom eingeschaltet und die Gasprobe durch Hahn 2 in diesen eingedrückt. Bei Dosierung mit der Spritze wird die Probe bei D 2 (durch eine Gummischeibe) entnommen und bei D 1 in den Trägergaskreis eingespritzt.

Für die Analyse wurde ein Gaschromatograf mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor eingesetzt. Die Trennung des hier in Frage kommenden Gasmischtes kann nur mit einem Zwei-Kolonnen-System durchgeführt werden. Verwendet wurden zwei parallel geschaltete Kolonnen, und zwar eine mit Molekularsieb Linde 5 Å ( $5 \times 500$  mm) und die andere mit Synachrom E 5 ( $4 \times 400$  mm). Die Gesamtdurchflußmenge durch die Meßzelle sowie durch die Vergleichszelle betrug  $75 \text{ ml H}_2/\text{min}$ , die Kolonnen-temperatur  $130 \text{ °C}$  und die Brückenstromstärke  $185 \text{ mA}$ . Die Auftrennung in die verschiedenen Gasarten ist aus Bild 3 ersichtlich. Folgende Zeiten wurden für die Eluierung der einzelnen Gase benötigt:  $\text{CO}_2$  145 s;  $\text{O}_2$  190 s;  $\text{N}_2$  270 s;  $\text{SO}_2$  420 s und  $\text{CO}$  545 s. Die Eichung des Gaschromatografen mit der Gasinjektionsspritze erfolgte mit reinen Gasen.

Die gute Reproduzierbarkeit der Messungen ist eine der Hauptforderungen, die an die Apparatur zu stellen sind. Deshalb wurden die Eichung und Gesamtkontrolle der Vakuum-Extraktions-Apparatur mit Kaliumcarbonat vorgenommen. Die berechnete Menge  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung wurde auf in kurzen Quarzröhrchen befindliche Quarzwatte abgemessen und das vorhandene Wasser durch einen Trocknungsvorgang entfernt. Die Temperatur in dem Schmelzrohr betrug  $1270 \text{ °C}$ . Um den Blindwert zu ermitteln, wurde zunächst ein Röhrchen ohne  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in den Dosierapparat eingelegt. Der nach 40 min

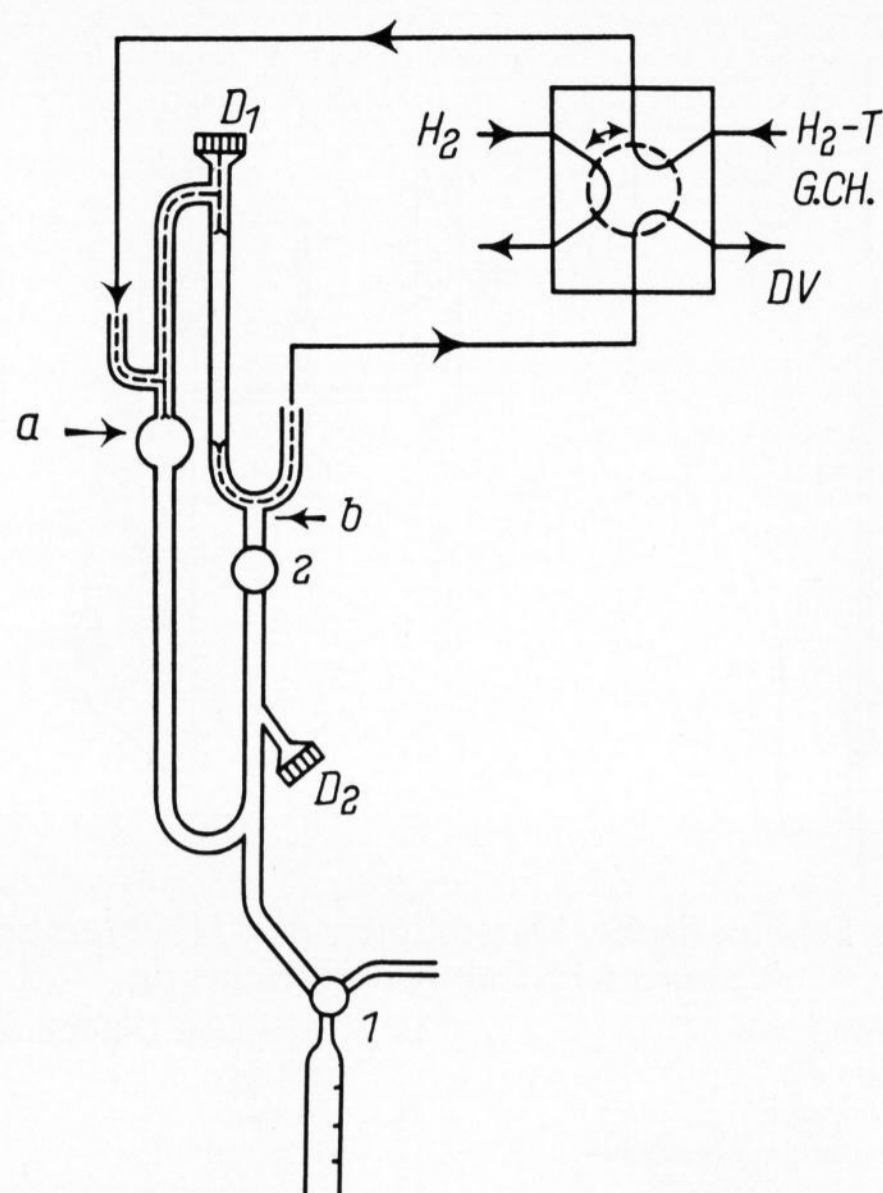


Bild 2. Dosierapparat für den Chromatografen.

- 1 = Hahn mit Bürette  
 2 = Hahn  
 D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> = Dosierungsplätze (Siliconstopfen)  
 a, b = Höhe des Quecksilber-niveaus  
 DV = Dosierventil  
 H<sub>2</sub> = Wasserstoffzuleitung (Spülung)  
 H<sub>2</sub>-T = Wasserstoffzuteilung (Trägergas)  
 G.CH. = Gaschromatograf

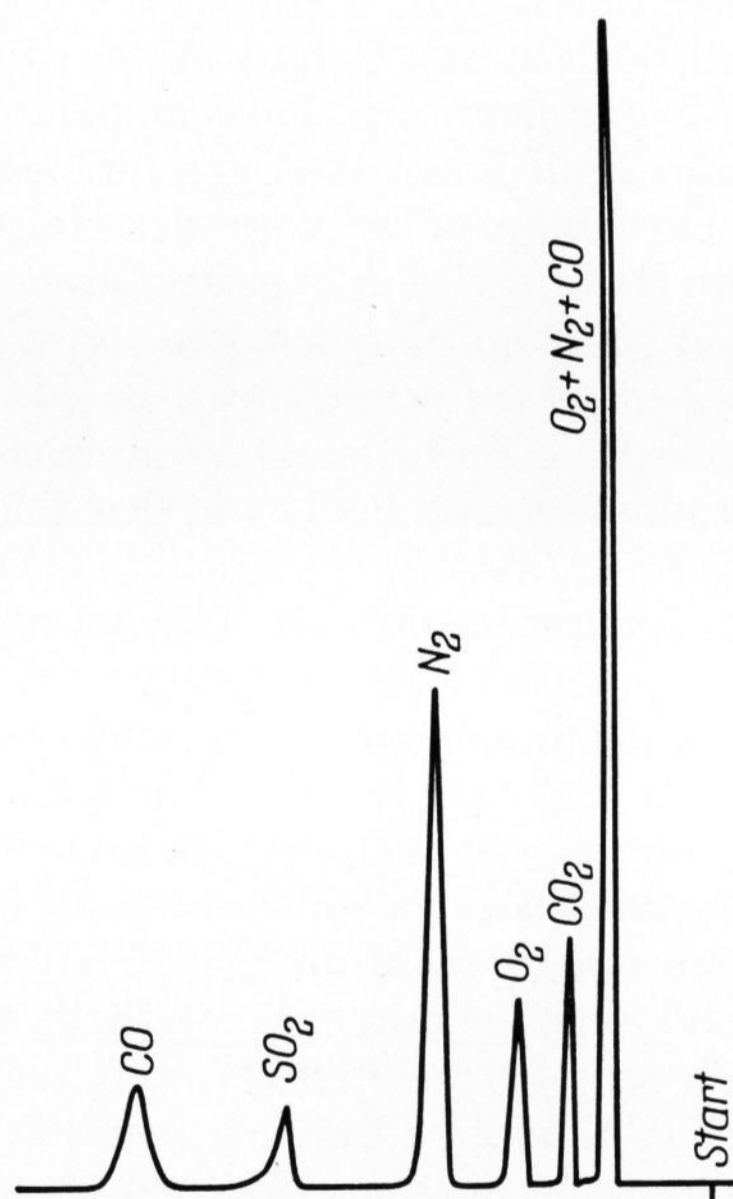


Bild 3. Anteil der einzelnen Gase an der ermittelten Gesamt-gasmenge.

gemessene Wert lag bei 0,2 Ncm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>. Dann wurden Röhrchen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingebracht. Bereits nach 10 min hatte die Töpler-Pumpe die jeweils gebildete Gasmenge abgepumpt, während der Ofen insgesamt über 40 min jeweils um 15 cm nach oben oder unten geschoben wurde. Die Freisetzung von Gas war nach 10 min praktisch abgeschlossen. Die Ergebnisse der drei parallelen CO<sub>2</sub>-Bestimmungen aus K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sind in Tabelle 1 angeführt.

Die Werte dieser Tabelle zeigen deutlich die gute Reproduzierbarkeit der mit der beschriebenen Extraktionseinrichtung und der anschließenden chromatografischen Analyse zu erhaltenden Ergebnisse. Dies zeigt auch

Tabelle 1. Ergebnisse der CO<sub>2</sub>-Bestimmung, Reproduzierbarkeit mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Probe Nr.	extrahierte CO <sub>2</sub> -Menge in Ncm <sup>3</sup>	chromatografisch bestimmte CO <sub>2</sub> -Menge in Ncm <sup>3</sup>		
1	7,2	6,95	6,98	6,98
2	7,2	7,01	7,07	
3	7,2	7,02		

die Übereinstimmung zwischen den Resultaten der extrahierten Gas Mengen mit denen der chromatografischen Analyse. Die Differenz zwischen der Menge an extrahierten Gasen und der ermittelten Menge an CO<sub>2</sub> ist gleich dem Blindwert, nämlich 0,2 Ncm<sup>3</sup>.

## 2. Meßergebnisse

Auf Grund der Forderung nach einer guten Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse wurden die Messungen an zwei Gläsern durchgeführt. Von dem ersten Glas, einem Lithiumbariumglas, das zur Herstellung von Fernseh bildröhren verwendet wird, wurden zwei Proben untersucht, die sich in ihrer Zusammensetzung kaum, dagegen deutlich hinsichtlich ihrer Läuterung unterschieden. Die Gläser wurden aus Rohstoffen unterschiedlicher Qualität hergestellt. Die Durchschnittswerte der drei Messungen, die an jeder Probe durchgeführt wurden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der Wassergehalt wurde mit Hilfe der Infrarotabsorption ermittelt.

Die Meßergebnisse lassen erkennen, daß die beiden Gläser geringere Unterschiede in ihrem quantitativen Gesamtgasgehalt aufweisen, als aus dem Auftreten von Blasen zu erwarten gewesen wäre, jedoch größere Unterschiede in der mengenmäßigen Zusammensetzung der in ihnen gelösten Gase. Als Grund dafür wird die ungleichmäßige Qualität der Rohstoffe angesehen.

Untersuchungsobjekte der zweiten Versuchsreihe waren zwei Natron-Kalk-Silicatgläser der Zusammensetzung (in Gew.-%): 74 SiO<sub>2</sub>, 16 Na<sub>2</sub>O und 10 CaO. Der Unterschied zwischen diesen beiden Gläsern lag bei den Läutermitteln. Während eines der Gläser kein Läutermittel enthielt, waren dem zweiten Glas 0,5 Gew.-% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,5 Gew.-% Na<sub>2</sub>O in Form von NaNO<sub>3</sub> zugesetzt worden. In Tabelle 3 sind die Ergeb-

Tabelle 2. Durchschnittswerte der Bestimmung der in Lithiumbariumglas gelösten Gase

Probe Nr.	Gesamtgasgehalt in Ncm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> Glas	Anteil der einzelnen Gase in Vol.-%			
		CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
1	2,7	1,8	72,9	4,5	20,8
2	2,5	3,5	56,3	20,6	14,6

Tabelle 3. Ergebnisse der Messung des Gehaltes und der Zusammensetzung von Gasen in Natron-Kalk-Silicatgläsern mit bzw. ohne Läutermittel

Messung	ohne Läutermittel Gasgehalt in Ncm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> Glas		mit Läutermittel Gasgehalt in Ncm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> Glas	
	I	II	I	II
Gesamtgasgehalt	0,122	0,095	0,82	0,96
CO <sub>2</sub>	0,038	0,040	0,029	0,028
O <sub>2</sub>	0,057	0,044	0,78	0,915

nisse der beiden parallelen Bestimmungen in jedem der Gläser angegeben. Die Differenz zwischen dem Gesamtgasgehalt und dem Gehalt an  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  entspricht dem Blindwert.

### 3. Auswertung der Ergebnisse

Die bisherigen Erfahrungen mit der Vakuum-Extraktionseinrichtung gestatten es, einige Schlußfolgerungen zu ziehen, die die technischen Parameter betreffen und die über die beschriebene Einrichtung hinaus Gültigkeit haben.

1. Die Größe der Glasprobe wird durch die Abmessungen des Dosierapparates und des Schmelzteils der Apparatur einerseits sowie durch den Blindwert und die geforderte Genauigkeit der Ergebnisse andererseits bestimmt.
2. Die Erfahrungen haben gezeigt, daß für die Entgasung der Viskositätsbereich um  $\log \eta = 2$  am besten geeignet ist.
3. Bei einer Extraktionsdauer von ungefähr 30 min ist

es am günstigsten, wenn das Vakuum im Extraktionsteil bei  $10^{-4}$  Torr und besser liegt. Nach erreichtem Vakuum (60 min Pumpdauer) betrug der Blindwert etwa  $0,2 \text{ Ncm}^3$ .

4. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist, wie durch Vergleichsversuche festgestellt wurde, im Falle der Hochtemperatur-Vakuum-Extraktion in erster Linie von der Absorption der Gase durch die flüchtigen, abgesetzten Alkalien abhängig. Bei der beschriebenen Versuchsdurchführung kann man diesen Fehler durch die Absorption jedoch fast eliminieren.

Die erhaltenen Meßergebnisse und die daraus gezogenen Schlüsse lassen erkennen, daß die klassische Hochtemperatur-Vakuum-Extraktionsmethode in Verbindung mit der modernen gaschromatografischen Analyse unter entsprechend gewählten Bedingungen zu Resultaten führt, die nicht nur für industrielle Zwecke, sondern auch für die Forschung, vor allem für die Untersuchung der Läuterverfahren und der Glasstruktur, ausreichend sind.

72-1346

## Referate

### 1 b. Physikalische Chemie, Glasstruktur, Mineralogie

DK 532.73-1:546.291:546.292:546.17:666.1.031.13  
MULFINGER, HANS-OTTO; DIETZEL, ADOLF und FERNÁNDEZ NAVARRO, JOSÉ MARÍA: **Physikalische Löslichkeit von Helium, Neon und Stickstoff in Glasschmelzen.** — Glastechn. Ber. 45 (1972) Nr. 9, S. 389 – 396. 72-1327

DK 546.17:546.171.1:666.113.34'273:666.113.32'273  
666.113.33'273:539.27:543.422.4:543.21:546.273'171.1  
548.52:539.213.1  
ALEIXANDRE FERRANDIS, VICENTE; FERNÁNDEZ NAVARRO, JOSÉ MARÍA und OTEO MAZO, JOSÉ LUIS: **Einführung von Stickstoff in Alkaliboratgläser bei verschiedenen Temperaturen.** — Glastechn. Ber. 45 (1972) Nr. 9, S. 397 – 406. 72-1328

DK 666.113.24'22'19:666.113.31:541.57:537.311.3  
MINAMI, TSUTOMU; HATTORI, MAKOTO; NAKAMACHI, FUMIHIKO und JANAKA, MASAMI: **Zusammenhang zwischen chemischer Bindung und der elektrischen Leitung in gläsernen Halbleitern des Systems As-S-Te** (Bond-structural approach to electrical conduction in vitreous semiconductors in the system As-S-Te). — J. Non-Crystalline Solids 3 (1970) S. 327 – 343. 25 Lit.

Der elektrische Widerstand im System As-S-Te wurde im Temperaturbereich von  $-70$  bis  $+120^\circ\text{C}$  auf den Schnitten  $[\text{S}]:[\text{As}] = 6,87; 3,50, 2,53; 1,64$  und  $1,31$  gemessen, bis bei spätestens 40 Atom-% Tellur kristalline Proben anfielen. Der Widerstand bei Raumtemperatur  $\rho_{25}$  variierte von  $10^8$  bis  $10^{17} \Omega \text{ cm}$  und nahm mit steigendem Tellurgehalt immer monoton ab. Die thermische Aktivierungsenergie  $\Delta E_{\text{th}}$  der elektrischen Leitfähigkeit zeigte fast die gleiche Abhängigkeit von der Zusammensetzung, so daß die Löcherbeweglichkeit  $\mu$  in allen untersuchten glasigen Proben als gleich angesehen werden kann,  $\mu_{(\text{Drift})} = 1,4 \text{ cm}^2/\text{V s}$ . Mit Ausnahme der schwefelreichen Proben mit geringem Tellurgehalt (10 Atom-%) gilt die Gleichung  $E_{\text{th}} = 0,1195 \log \rho_{25} + 0,0899$ . Daraus wird abgeleitet, daß der präexponentielle Faktor  $\rho_0$  in  $\rho = \rho_0 \exp(E_{\text{th}}/kT)$  unabhängig von der Zusammensetzung ist, die Ladungsträger-Konzentration somit den elektrischen Widerstand im wesentlichen bestimmt. Die chemische Bindung der Telluratome wirkt sich in der Reihenfolge  $\text{Te-Te} > \text{Te-As} > \text{Te-S}$  erniedrigend auf den Widerstand aus.

Der Anteil der bei hohen Tellurgehalten auftretenden kristallinen Micellen aus Tellur in der glasigen Matrix läßt sich aus der elektrischen Leitfähigkeit nach der Gleichung von MAXWELL bestimmen, da das kristalline Tellur wesentlich besser den Strom leitet als das Glas. Die gefundenen Werte stehen innerhalb der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung

mit röntgenografischen Messungen des Anteils an kristallinem Tellur. H. Krebs 72-1329

DK 537.311.3:666.113.24'23'19:621.382:539.184.3:536.66  
MINAMI, TSUTOMU; YOSHIDA, AKIHIKO und TANAKA, MASAMI: **Elektrische Leitfähigkeit in Halbleitergläsern des Systems As-Se-Te** (Electrical conduction in vitreous semiconductors in the system As-Se-Te). (Orig. jap. mit engl. Zsfssg.) — J. ceram. Soc. Jap. 78 (1970) S. 299 – 306. 39 Lit.

Im gesamten Glasbildungsbereich des Systems As-Se-Te wurde der spezifische elektrische Widerstand gemessen. Während wiederholtes Abkühlen weder auf den Widerstand noch auf die Aktivierungsenergie einen merklichen Einfluß ausüben, nehmen beide Werte mit steigendem Tellurgehalt ab. Geringe Schwankungen treten bei gegebenem Tellurgehalt dann auf, wenn der Arsen- und Selengehalt verändert wird. Diese Ergebnisse werden unter dem Gesichtspunkt der Ionisationsenergie der enthaltenen Elemente betrachtet. Aus der linearen Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie und dem Logarithmus des Widerstandes wird der Schluß gezogen, daß die Änderung des Widerstandes mit der Glaszusammensetzung von der Änderung der Ladungskonzentration gesteuert wird und daß die Beweglichkeit von der Zusammensetzung unabhängig ist. 72-1330

DK 537.311.3:666.11.01:537.311.33  
BÖER, K. W.: **Ideal-real halbleitendes Glas und Übergang von niedriger zu hoher Leitfähigkeit.** (Orig. engl.) — \*Phys. Status Solidi, Appl. Res. 3 (1970) S. 1007 – 1018. [Ref. Chem. Informationsdienst 2 (1971) Nr. 12 – 257, S. 98.] 72-1331

DK 621.382.2:666.113.289'24'19:681.3.07  
SHANEFIELD, D. und LIGHTY, P. E.: **Instabilität in halbleitenden Glasdioden** (Instabilities in semiconducting glass diodes). — \*Appl. Phys. Letters 16 (1970) S. 212 – 214.  
Bei einer vorherrschenden Mischung von Tellur, Arsen und Germanium werden elektrische Gedächtnis-Effekte festgestellt, die aber bei dauernder Anwendung zu unstabilem Verhalten führen. Eine Erklärung wird durch die Anwesenheit verschiedener Mengen von Kristallen gefunden, und es wird eine quantitative Beziehung angegeben. 72-1332

DK 621.316.5:621.315.592:621.382  
HABERLAND, D. R.: **Ladungsgesteuerter Schaltmechanismus in Glashalbleitern** (Charge controlled switching mechanism in glass semiconductors). — \*Solid State Electron. 13 (1970) S. 207 – 217. [Ref. Physics Chem. Glasses 11 (1970) S. 79A.] 72-1333

DK 666.113.33'284:546.212:537.311.3:536.66  
MARTINSEN, W. E. und MCGEE, T. D.: **Einfluß des Wassergehaltes auf den elektrischen Widerstand von**