

- [21] KATCHALSKY, A.: Ref. A. J. STAVERMANN in: Thermodynamics of polymers. In: FLÜGGE, S.: Handbuch der Physik. Bd. 13. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1962. S. 495.
- [22] KORTÜM, G.: Lehrbuch der Elektrochemie. 3. Aufl. Weinheim: Verl. Chemie 1962. S. 166.
- [23] KROGH-MOE, J.: The infrared spectra of some vitreous and crystalline borates. *Ark. Kemi* **12** (1958) S. 475 bis 480.
- [24] KROGH-MOE, J.: Structure of boron oxide and alkali borate glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **1** (1960) S. 26 bis 31. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 461.]
- [25] KROGH-MOE, J.: New evidence of the boron co-ordination in alkali borate glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **3** (1962) S. 1–6. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 261.]
- [26] KROGH-MOE, J.: Structural interpretation of melting point depression in the sodium borate systems. *Phys. and Chem. Glasses* **3** (1962) S. 101–110. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 260.]
- [27] KROGH-MOE, J.: Interpretation of the infrared spectra of boron oxide and alkali borate glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **6** (1965) S. 46–54. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 261.]
- [28] KURNAKOW, N. S.: Die elektrolytische Leitfähigkeit flüssiger Systeme. In: Einführung in die physikalisch-chemische Analyse. (Orig. russ.) Moskau: Goschimtehnisdat 1940.
- [29] MEADOWCROFT, T. R. und RICHARDSON, F. D.: Structural and thermodynamic aspects of phosphate glasses. *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) S. 54–70.
- [30] MÜLLER, K.-P., KOLTERMANN, M. und GRUNER, K.: Die Kristallisation von Lithiumsilicatschmelzen. *Ber. Dt. keram. Ges.* **43** (1966) S. 283–285. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 315.]
- [31] MÜLLER, K.-P.: Struktur und Eigenschaften von Gläsern und glasbildenden Schmelzen. Teil I: Elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate und -phosphate — Experimentelles. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) Nr. 1, S. 1–9.
- [32] MYULLER, R. L.: Die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern mit Ionen-Atom-Bindung, Teil I. (Orig. russ.) *Ž. tekhn. Fiz.* **25** (1955) S. 236–245.
- [33] MYULLER, R. L.: Die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern mit Ionen-Atom-Bindung, Teil II. (Orig. russ.) *Ž. tekhn. Fiz.* **25** (1955) S. 246–255.
- [34] NEMILOV, S. V.: Strukturuntersuchungen der Gläser des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ mit dem Viskosimeter. (Orig. russ.) *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.* **2** (1966) S. 349 bis 356.
- [25] SCHULZ, I. und HINZ, W.: Über die Konstitution des Glases. *Silikattechn.* **6** (1955) S. 235–241. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 255.]
- [36] SCHULZ, I. und HINZ, W.: Stabilität von Phosphationen in Schmelzen und Gläsern binärer Phosphatsysteme. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 319–323.
- [37] SHARTSIS, L., CAPPS, W. und SPINNER, S.: Viscosity and electrical resistivity of molten alkali borates. *J. Amer. ceram. Soc.* **36** (1953) S. 319–326. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 115.]
- [38] SOLOMIN, N. V.: Chemical compounds in borate glasses. In: The structure of glass. Bd. 1. New York: Consultants Bureau 1958. S. 181–183. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 162–164.]
- [39] STERN, K. H.: Low-frequency dielectric properties of liquid boric oxide. *J. Res. nat. Bur. Stand.* **69A** (1965) S. 281–285.
- [40] STEVELS, J. M.: Glass considered as a polymer. *Glass Ind.* **35** (1954) S. 69–72, 100, 102, 135–138, 160. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 255.]
- [41] STILLINGER, F. H.: Equilibrium theory of pure fused salts. In: BLANDER, M. (Hrsg.): Molten salt chemistry. New York, London, Sidney: Interscience Publ. 1964. S. 1–108.
- [42] TARASOV, V. V.: New Problems in the physics of glass. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations. 1963. IPST Cat. No. 804. S. 93–108. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 501.]
- [43] THILO, E.: Zur Strukturchemie kondensierter anorganischer Phosphate. *Angew. Chem.* **77** (1965) S. 1065 bis 1066.
- [44] TICKLE, R. E.: The electrical conductance of molten alkali silicates. Part I. Experiments and results. *Phys. and Chem. Glasses* **8** (1967) S. 101–112. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 98.]
- [45] TICKLE, R. E.: The electrical conductance of molten alkali silicates. Part II. Theoretical discussion. *Phys. and Chem. Glasses* **8** (1967) S. 113–124. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 98.]
- [46] TYRRELL, H. J. V.: Diffusion and heat flow in liquids. London: Butterworths 1961. S. 8–34.
- [47] UBBELOHDE, A. R.: Thermodynamics and the velocity of irreversible processes. *Trans. Faraday Soc.* **33** (1937) S. 599–606.
- [48] VAN WAZER, J. R.: Phosphorus and its compounds. Vol. 1: Chemistry. New York: Interscience Publ. 1958. Kap. 12: Amorphous Phosphates.
- [49] VOGEL, W.: Struktur und Kristallisationsverhalten der Gläser. Leipzig: VEB Deutscher Verlag der Grundstoffind. 1965. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 468.]
- [50] WESTMAN, A. E. R.: Phosphate glass structure—a review of recent work. *J. Canad. ceram. Soc.* **27** (1958) S. 87 bis 92. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 292.]
- [51] WESTMAN, A. E. R. und MACKENZIE, J. D.: Constitution of phosphate glasses. In: MACKENZIE, J. D. (Hrsg.): Modern aspects of the vitreous state. Vol. 1. London: Butterworths 1960. S. 63–91. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 490.]
- [52] YUNITSKII, G. A. und TARASOV, V. V.: Änderung der Struktur und Kompressibilität von Alkaliboratgläsern mit Veränderungen im Alkalioxidgehalt. *Ž. fiz. Khim.* **40** (1966) Nr. 1, S. 148–152. (47840)

DK 666.11.01:537.226.3:549.514.51:666.192:666.112.4

Dielektrische Verluste von Gläsern im Mikrowellengebiet

Von EVA-MARIA AMRHEIN, Marburg

(Mitteilung aus dem Institut für Polymere der Universität Marburg (Lahn))

(Auszugsweise vorgetragen auf dem 8. Internationalen Glaskongreß in London, 1. bis 6. Juli 1968)

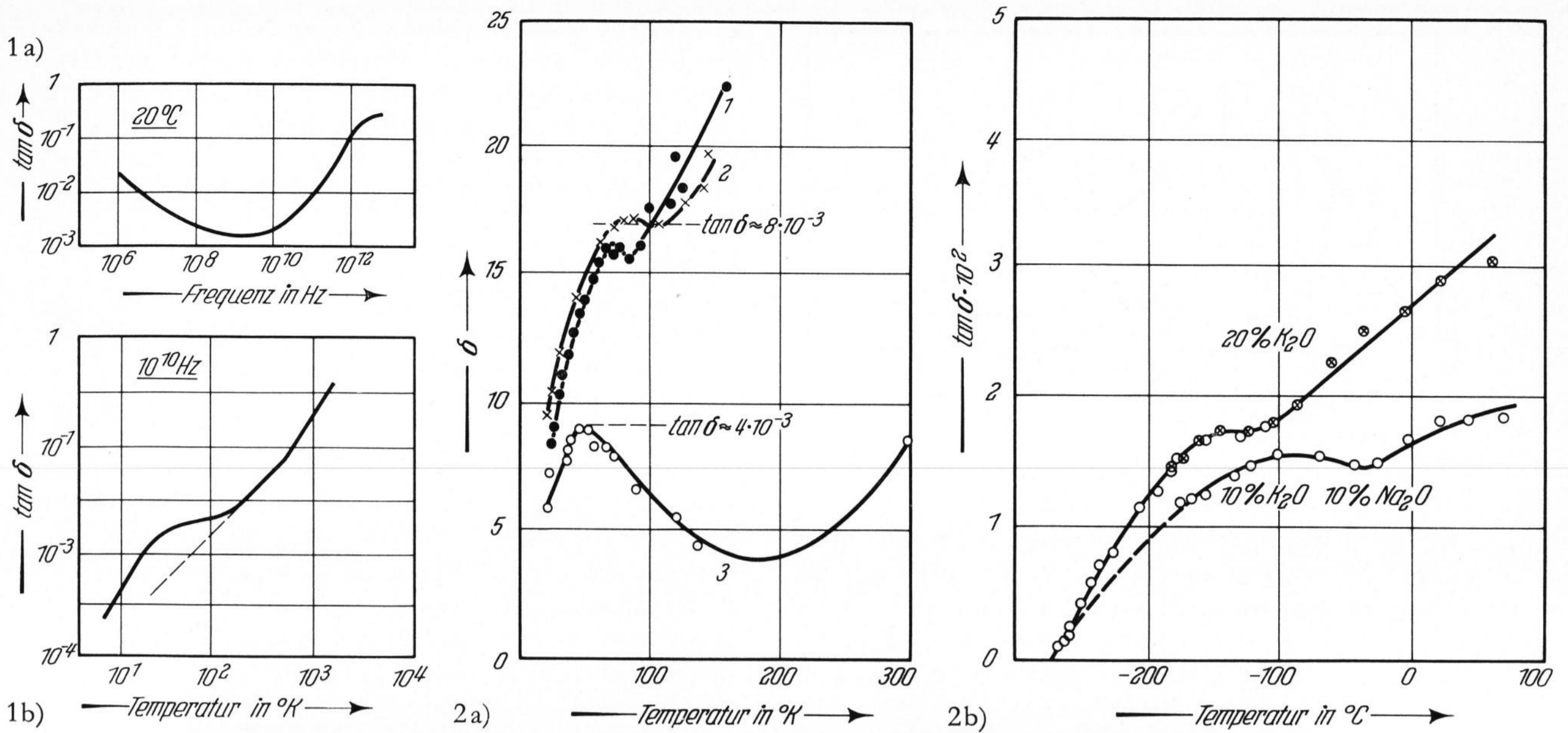
(Eingegangen am 23. August 1968)

Die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Absorption der Gläser im Zwischenbereich zwischen Hochfrequenz- und Infrarotgebiet, d. h. zwischen 10^{10} und 10^{12} Hz, wurde an Quarz, Quarzgläsern, Alkali- und Bleisilicatgläsern untersucht. Ein breites Verlustmaximum, das sich von etwa Zimmertemperatur zu tiefen Temperaturen hin erstreckt, läßt sich auf „Deformationsverluste“ zurückführen. Der Grundverlust selbst aber geht mit wachsender Frequenz in „Vibrationsverluste“ über, die bei 10^{12} Hz ihr Maximum haben und einen breiten, durch anharmonische Effekte bedingten, niederfrequenten Ausläufer zeigen.

1. Überblick

Es ist schon lange bekannt, daß der Verlustfaktor $\tan \delta$ aller nichtkristallinen Dielektrika im Mikrowellengebiet mit wachsender Frequenz ansteigt. Nach unserer

bisherigen Kenntnis vom dielektrischen Verhalten der Gläser (vgl. STEVELS [1, 2]) können die hier auftretenden Verluste nur als „Deformations“- oder „Vibrationsverluste“ gedeutet werden.



Bilder 1 a und b. Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verluste von amorphen Substanzen im Mikrowellengebiet, a) Frequenzabhängigkeit, b) Temperaturabhängigkeit.

Bilder 2 a und b. „Deformationsverluste“ von Silicatgläsern nach JOFFÉ [3] bei 10^6 Hz und dielektrische Verluste bei 32 GHz, a) „Deformationsverluste“, Kurve 1: Glas mit 20 Mol-% Na_2O , Kurve 2: mit 20 Mol-% K_2O , Kurve 3: mit 10 Mol-% Na_2O und 10 Mol-% K_2O b) dielektrische Verluste.

Für ein Silicatglas mit 20 Mol-% Na_2O liegen die Meßpunkte innerhalb der Meßgenauigkeit auf der Kurve für das Kaliumsilicatglas.

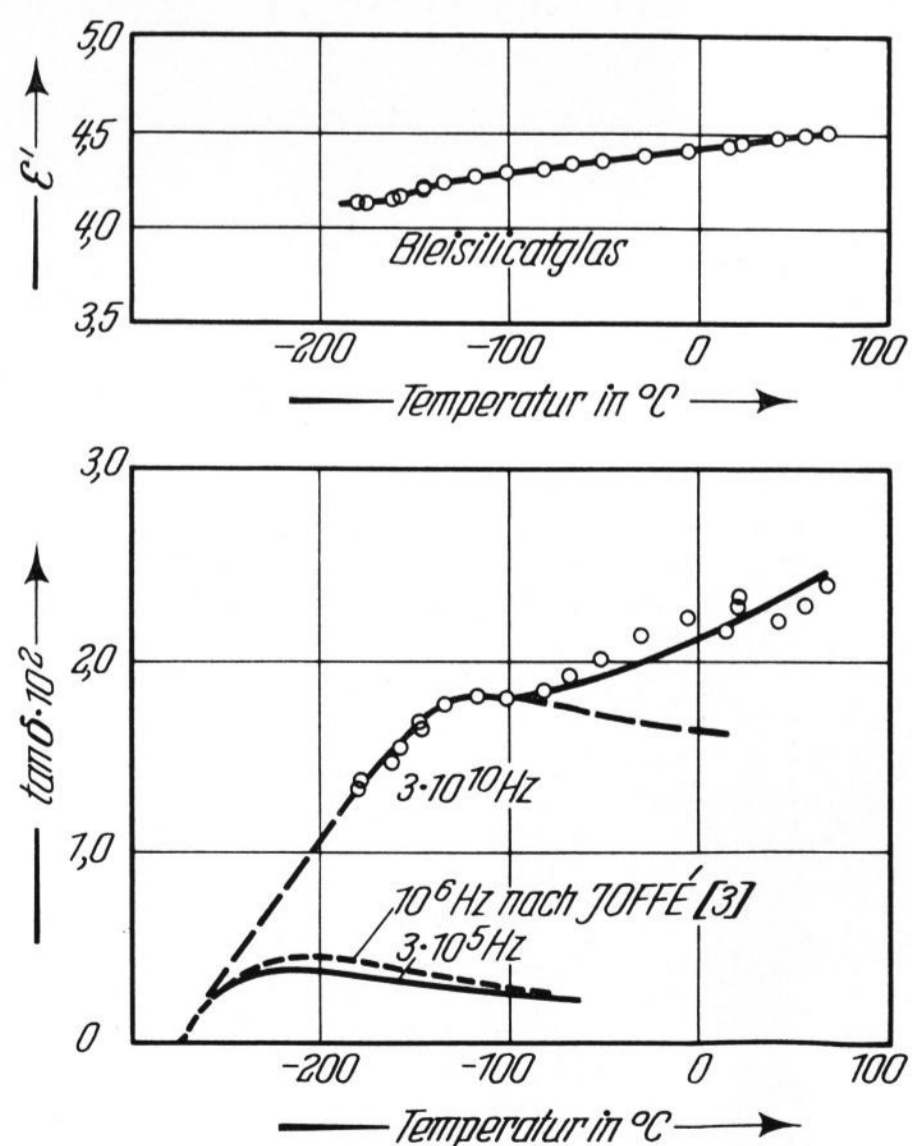
STEVENS bezeichnet als „Deformationsverluste“ Relaxationsverluste mit sehr niedriger Aktivierungsenergie, die man in allen Gläsern im Hochfrequenzgebiet bei sehr tiefen Temperaturen (30 bis 80 °K) gefunden hat. Sie werden nicht einem Platzwechsel der Alkaliionen, sondern kleinen Bewegungen loser Netzwerkteile, evtl. den „schwebenden Sauerstoffionen“, zugeschrieben. Im Hochfrequenzgebiet wurden sie vor allem von STEVENS und von JOFFÉ [3] untersucht. Im mechanischen Dämpfungsverhalten wurden sie von ANDERSON und BÖMMEL [4] und MARX und SIVERTSEN [5] gefunden. Eine Extrapolation der Temperatur-Frequenzlagen der Verlustmaxima auf Grund der Arrhenius-Gleichung ließ vermuten, daß die Deformationsverluste bei Mikrowellenfrequenzen, d. h. bei 10^{10} Hz, kurz unterhalb Zimmertemperatur zu finden sind [6].

Unter „Vibrationsverlusten“ werden alle Verluste verstanden, die durch Resonanzabsorption, z. B. durch die Valenz-, Biege- oder Torsionsschwingungen der Netzwerkteile, verursacht sind. Die entsprechenden Absorptionsbanden der Gläser sind im nahen Infrarot sehr gut bekannt. Im fernen Infrarot haben HADNI und Mitarbeiter [7] die ersten experimentellen und BORRELLI und SU [8] und BELL, BIRD und DEAN [9] auch theoretische Untersuchungen dazu angestellt und breite Absorptionsgebiete für amorphe Strukturen gefunden.

Die vorliegenden Untersuchungen gingen von der Frage aus, ob die Absorption im Übergangsbereich zwischen Hochfrequenz- und Infrarottechnik, d. h. zwischen 10^{10} und 10^{12} Hz, den Deformations-, den Vibrations- oder Verlusten anderer Natur zuzuschreiben sei. Dielektrische Polarisation und Absorption wurden in Mikrowellenresonatoren [10] zwischen 1 und $4 \cdot 10^{10}$ Hz und mit Hilfe eines Fourier-Spektrometers¹⁾ von 10^{12} Hz

¹⁾ NPL-Cube Interferometer der Firma Grubb Parsons, England.

zu höheren Frequenzen im Temperaturbereich zwischen 4 und 400 bzw. 80 und 400 °K gemessen. Das dielektrische Verhalten aller untersuchten Gläser ist zusammenfassend in Bild 1 skizziert. $\tan \delta$ steigt mit wachsender Frequenz bis zu einem breiten Maximum bei etwa 10^{12} Hz an. Im Bereich des Maximums ist die Absorption zwischen 80 und 300 °K fast temperaturunabhängig. Im Mikrowellengebiet dagegen steigen die Verluste stark an mit wachsender Temperatur, und es sind deutlich zwei Effekte zu unterscheiden, ein „Grundverlust“ und ein Tieftemperaturmaximum (zur Existenz dieses Grundverlusts bei Polymeren vgl. AMRHEIN und MÜLLER [11]).



Bilder 3 a und b. Dielektrizitätskonstante ϵ' und dielektrischer Verlust $\tan \delta$ eines Silicatglases mit 40 Mol-% PbO bei 32 GHz,

a) Dielektrizitätskonstante, b) dielektrischer Verlust.

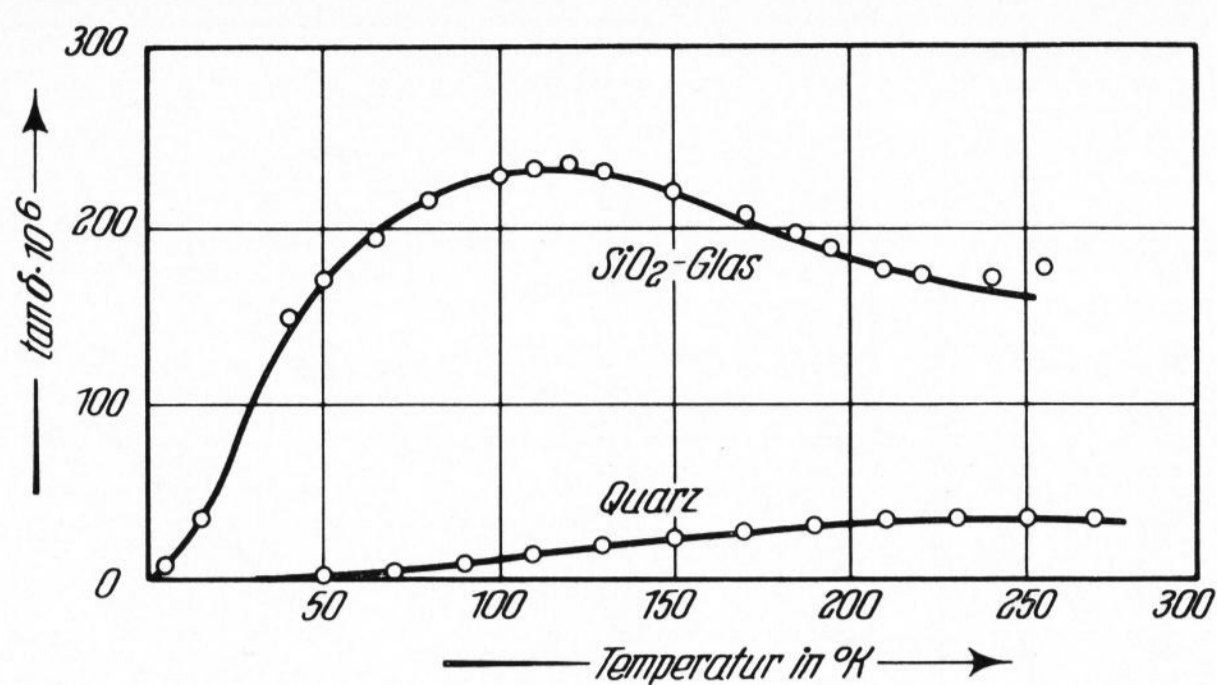


Bild 4. Dielektrische Verluste von Quarzglas und Quarz bei 32 GHz.

Der Grundverlust folgt bis zur Einfriertemperatur einem T^n -Gesetz ($T =$ Temperatur; $n \approx 2$). Dann biegen die $\tan \delta$ -Kurven nach oben ab. Zu tiefen Temperaturen hin ist dem Grundverlust ein breites Absorptionsmaximum überlagert. Nach den bisherigen Meßergebnissen kann dieses Tieftemperaturmaximum den Deformationsverlusten zugeschrieben werden und der mit der Frequenz ansteigende Grundverlust als niederfrequente Flanke des ersten breiten Vibrations-Verlustmaximums gedeutet werden.

2. Deformationsverluste

2.1. Meßergebnisse

Bild 2 zeigt ein Beispiel für die von JOFFÉ bei 10^6 Hz an binären und ternären Alkalisilicatgläsern gemessenen „Deformationsverluste“ und die entsprechenden Verlust-Temperatur-Kurven bei $3 \cdot 10^{10}$ Hz. Der Grundverlust ist für das ternäre Glas wesentlich niedriger als für die binären Gläser („Neutralisationseffekt“). Die ihm überlagerten Deformationsverluste scheinen dagegen fast unabhängig von Art und Zahl der Alkaliionen zu sein. Dies gilt sowohl für das MHz- als auch für das GHz-Gebiet. Im Mikrowellengebiet ist lediglich der Grundverlust höher, und auch die Deformationsverluste sind größer und zu höheren Temperaturen verschoben. Das wird noch deutlicher am Beispiel des Bleisilicatglases in Bild 3. Bild 4 zeigt die Tieftemperaturverluste eines Quarzglases im Mikrowellengebiet. Sie sind eben-

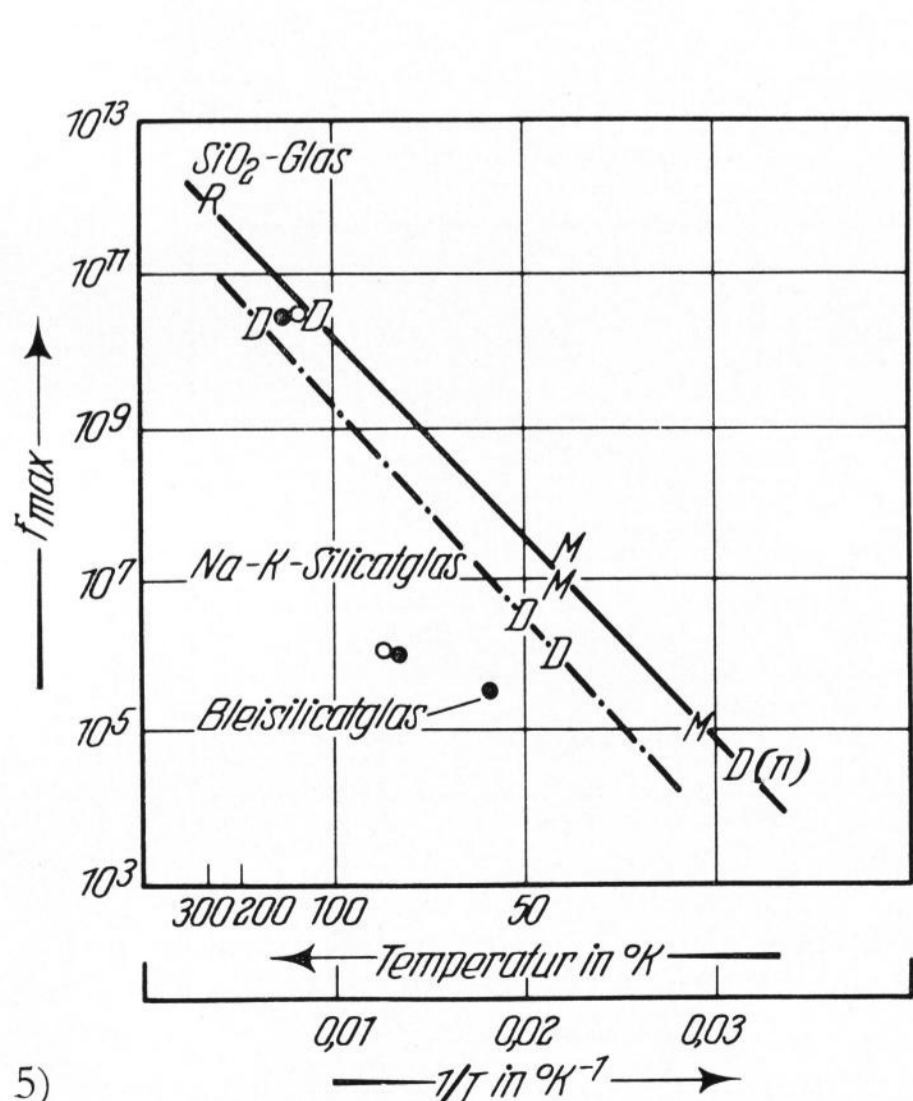
falls „Deformationsverluste“, die auch mit Ultraschallmessungen [4] und mit elektrischen Messungen im MHz-Gebiet [12] gefunden worden sind. In Bild 4 ist zum Vergleich auch eine im gleichen Resonator gemessene Verlust-Temperatur-Kurve eines Quarzes eingetragen. Die Absorption ist zwar um zwei Größenordnungen kleiner, aber die allgemeine Kurvenform ist wiederum die gleiche (vgl. Bild 6).

Um nachzuprüfen, ob die im Mikrowellengebiet gemessenen Tieftemperaturverluste tatsächlich mit den „Deformationsverlusten“ übereinstimmen, wurden in Bild 5 die eigenen und die von JOFFÉ u. a. gemessenen Temperaturlagen der Verlustmaxima in Arrhenius-Auftragung zusammengestellt. Für Quarzglas fallen tatsächlich alle Meßpunkte auf eine Gerade. Bei den anderen Gläsern streuen die Meßpunkte; das eingezeichnete ternäre Silicatglas und das Bleisilicatglas stellen das günstigste und das schlechteste Beispiel dar. Die Diskrepanz könnte an einer unterschiedlichen Vorbehandlung oder unterschiedlichem Reinheitsgrad (Wassergehalt) der von JOFFÉ und von der Autorin benutzten Gläser liegen. Sie kann aber auch grundsätzlicher Natur sein: Die Deformationsverluste zeigen nicht das Verhalten eines klassischen Relaxationsprozesses; darum bleibt die Frage offen, wie weit die Arrhenius-Auftragung hier überhaupt sinnvoll ist.

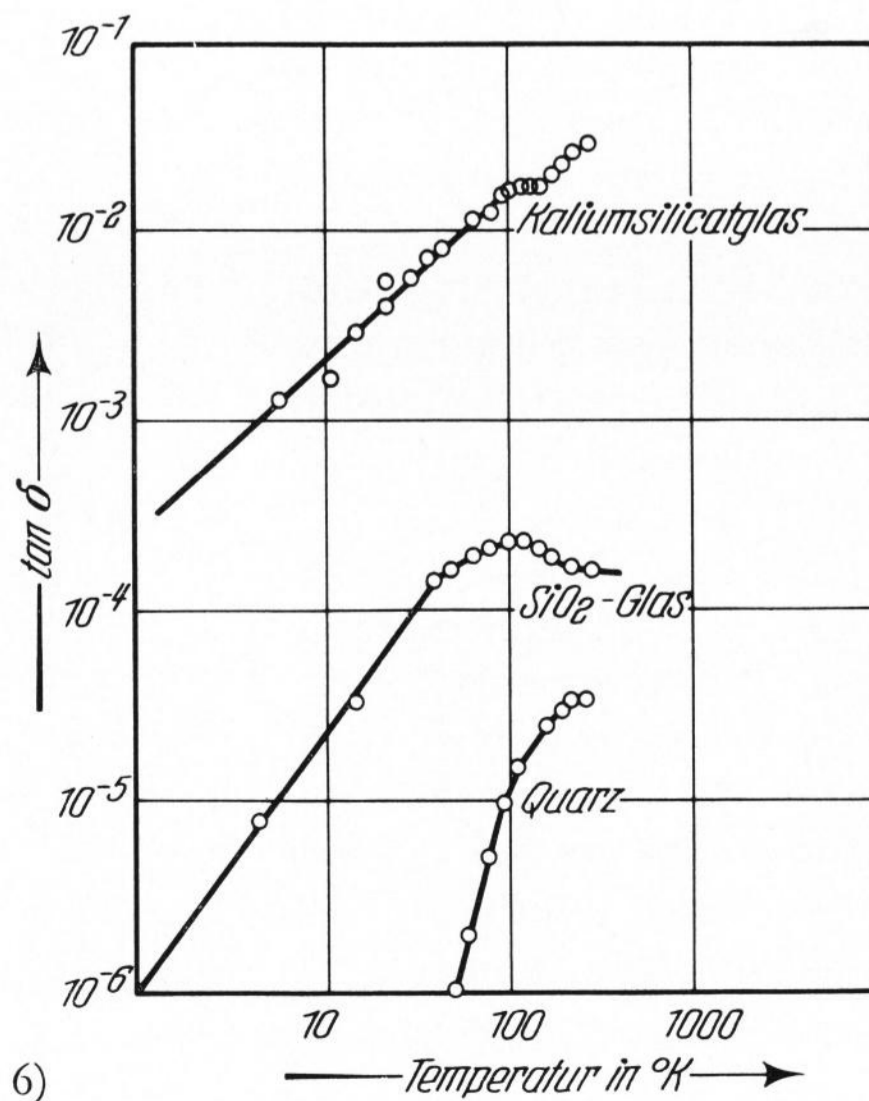
2.2. Diskussion

Alle experimentellen Ergebnisse scheinen zu bestätigen, daß das breite Tieftemperaturmaximum der Gläser im Mikrowellengebiet den „Deformationsverlusten“ des Hochfrequenzbereichs entspricht. Gleichzeitig ergibt sich aber aus dem Verhalten dieser Verlustmaxima über den gesamten Frequenzbereich, daß es sich nicht um einen normalen Relaxationsprozeß handeln kann:

1. Das Verlustmaximum wächst bis ins Mikrowellengebiet hinein mit wachsender Frequenz stark an; es kann bei 10^3 Hz überhaupt noch nicht nachgewiesen werden (vgl. Bilder 2 und 3).
2. Die Temperaturabhängigkeit der Verluste bei fester Meßfrequenz folgt einem Potenz- und nicht einem Exponentialgesetz. Für jeden Relaxationsprozeß aber wäre (bei temperaturunabhängiger Verteilung der Rela-



5)



6)

Bild 5. Temperaturlagen der Verlustmaxima der „Deformationsverluste“. D und O: Dielektrische Messungen [3], D(n): Dielektrische Messung an neutronenbestrahltem Quarz [5], M: Mechanische Messung [4, 5].

Bild 6. Dielektrische Verluste von Quarz, Quarzglas und Kaliumsilicatglas bei 32 GHz in doppellogarithmischer Auftragung. $\tan \delta \sim T^n$.

xationszeiten) außerhalb des Maximums wegen

$$\begin{aligned} \ln \varepsilon'' &= \pm \ln(\omega\tau) \pm \text{const.} \\ &= \pm \ln(\omega\tau_0) \pm H/kT + \text{const.} \quad (1) \end{aligned}$$

eine lineare Abhängigkeit der Verluste in logarithmischer Auftragung über $1/T$ zu erwarten. Das ist nicht der Fall bei den Deformationsverlusten, deren Tieftemperaturflanke im Mikrowellengebiet über einen weiten $1/T$ -Bereich gemessen werden konnte. In allen Fällen steigen die Verluste proportional T^n an. Der Exponent n hängt vom Ordnungsgrad der Struktur ab und steigt von etwa 1 für die Silicatgläser bis zu 4,0 für kristallinen Quarz [11, 13] (siehe Bilder 6 und 7).

3. Die „Deformationsverluste“ sind sehr allgemeiner Natur; sie scheinen in allen nichtleitenden, nicht ideal kristallinen Substanzen aufzutreten. Bild 6 veranschaulicht, wie sich beim Übergang von Quarz über Quarzglas bis zum Alkalisilicatglas zwar der Absolutbetrag und der Exponent n , nicht aber der allgemeine Charakter der Verluste ändert. Bild 7 zeigt, daß die gleichen Gesetzmäßigkeiten für organische Strukturen gelten, z. B. beim Übergang vom hochkristallinen, linearen Polyäthylen zum verzweigten, nur 40% kristallinen Polyäthylen.

4. Für eine eventuelle Interpretation der „Deformationsverluste“ sei hingewiesen auf die Analogie zwischen den dielektrischen Verlustmessungen an Quarz bei 10^{10} Hz und Ultraschallmessungen an Quarz bei gleichen Frequenzen. Auch die akustischen Verluste zeigen eine T^4 -Abhängigkeit bei tiefen Temperaturen und bei hohen Temperaturen eine ähnliche Kurvenform wie Bild 6 [14, 15]. Im akustischen Fall ist eine vollständige Beschreibung des Dämpfungsverhaltens auf Grund von Phonon-Phonon-Streuung möglich. Das Maximum der Verlustkurven entspricht dabei der Temperatur, bei der die einfallende Phononenfrequenz vergleichbar wird mit der mittleren Lebensdauer der thermischen Phononen des Gitters.

Alle diese Beobachtungen legen es nahe, die Deformationsverluste nicht als reinen Relaxationseffekt zu betrachten, sondern eine Beteiligung von niederfrequenten, stark gedämpften Gitterschwingungen (Phononen) an der Absorption anzunehmen. So wäre es denkbar, daß

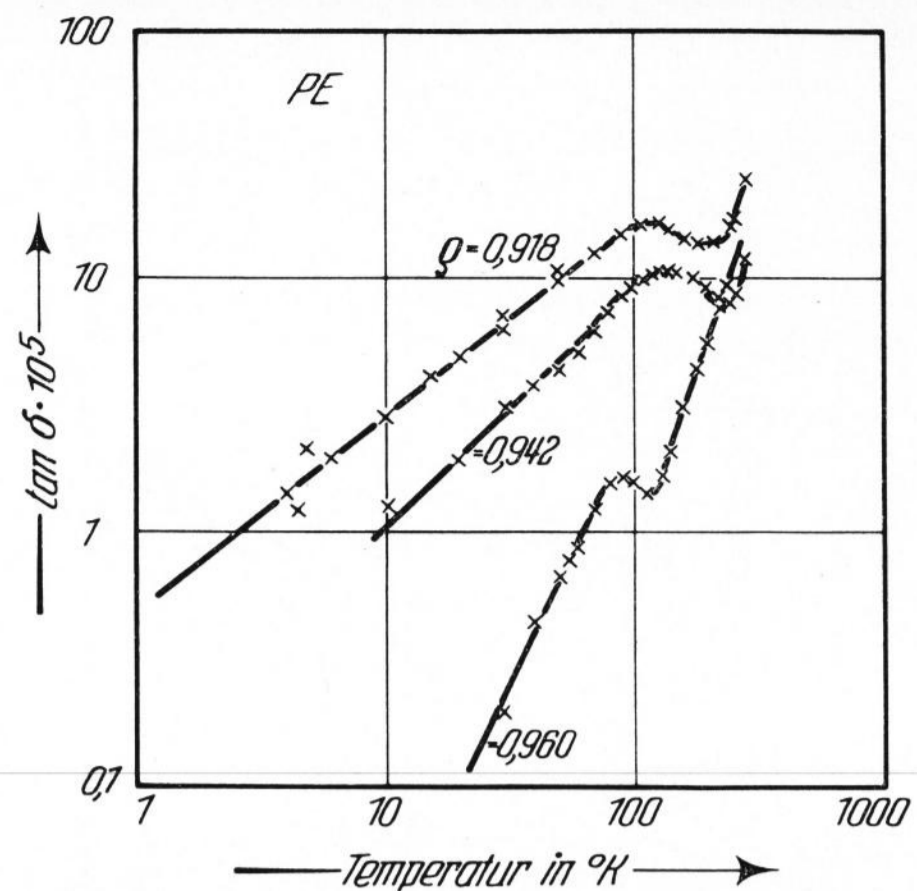


Bild 7. Dielektrische Verluste von Polyäthylen bei 32 GHz. Der Parameter ρ = Dichte als Maß für den Kristallanteil entspricht für $\rho = 0,918$ etwa 40%, $\rho = 0,960$ etwa 80% Kristallanteil.

die Deformationsverluste mit wachsender Frequenz kontinuierlich übergehen in „Vibrationsverluste“, d. h. in das breite Verlustmaximum, das alle Flüssigkeiten und offensichtlich auch alle amorphen Substanzen im fernen Infrarot zeigen [16, 17], das durch Vibration der Teilchen im „Quasigitter“ der momentanen Flüssigkeitsstruktur gedeutet wird. Im folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, daß alle Gläser, an denen die „Deformationsverluste“ gemessen wurden, auch eine entsprechend starke Absorption im fernen Infrarot, d. h. „Vibrationsverluste“ aufweisen. Ob die Deformationsverluste wirklich in diese (temperaturunabhängigen) Vibrationsverluste übergehen, oder ob es sich um zwei verschiedene Mechanismen handelt, kann noch nicht entschieden werden²⁾.

3. Vibrationsverluste

Messungen an Alkalisilicatgläsern mit Hilfe eines Fourier-Spektrometers für das ferne IR haben zum

²⁾ Zur Deutung der „Deformationsverluste“ und ihres Zusammenhanges mit der Lebenszeit der thermischen Phononen vgl. AMRHEIN, E. und MÜLLER, F. H.: J. Phys. Chem. Solids (in Vorbereitung).

Bild 8. Dielektrische Verluste eines Alkali- und eines Bleisilicatglases im Mikrowellengebiet und im fernen Infrarot.

- Meßwerte VON HIPPEL [20],
- Mikrowellenmessung,
- ⊙, × Messung an zwei verschiedenen Proben im fernen Infrarot.

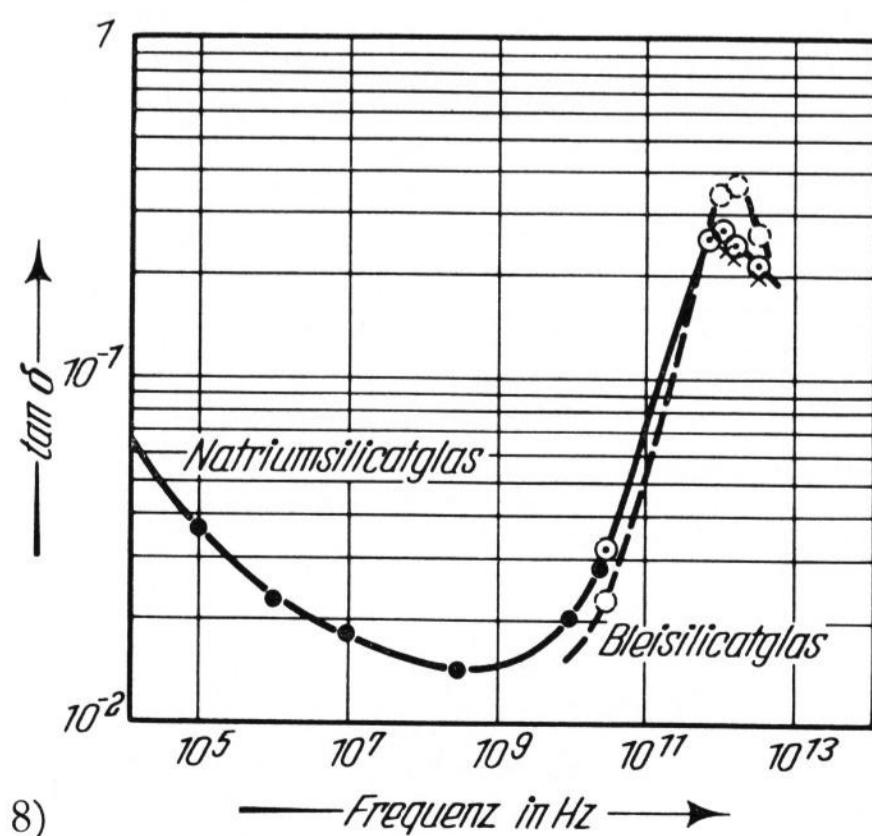
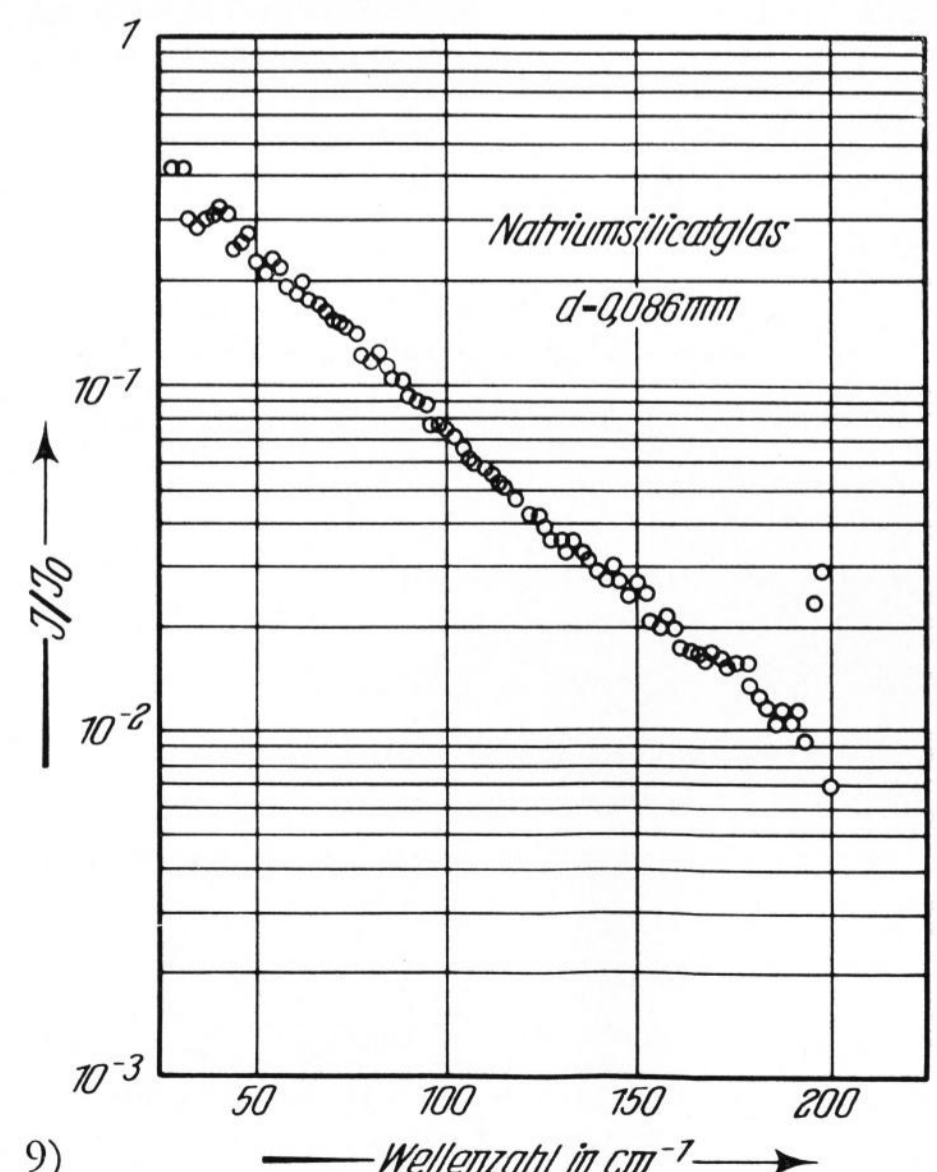


Bild 9. Durchlässigkeit eines Natriumsilicatglases im fernen Infrarot.



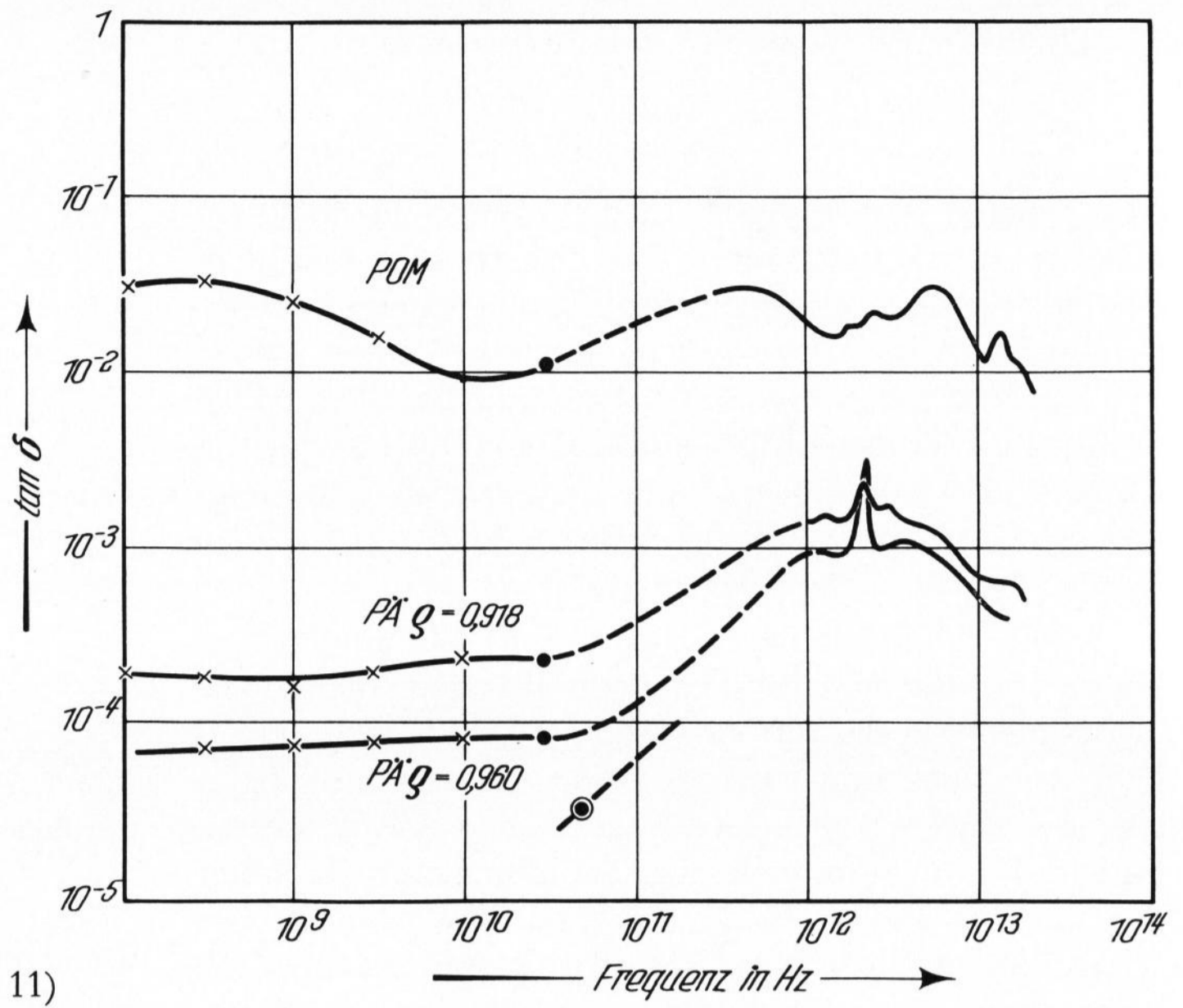
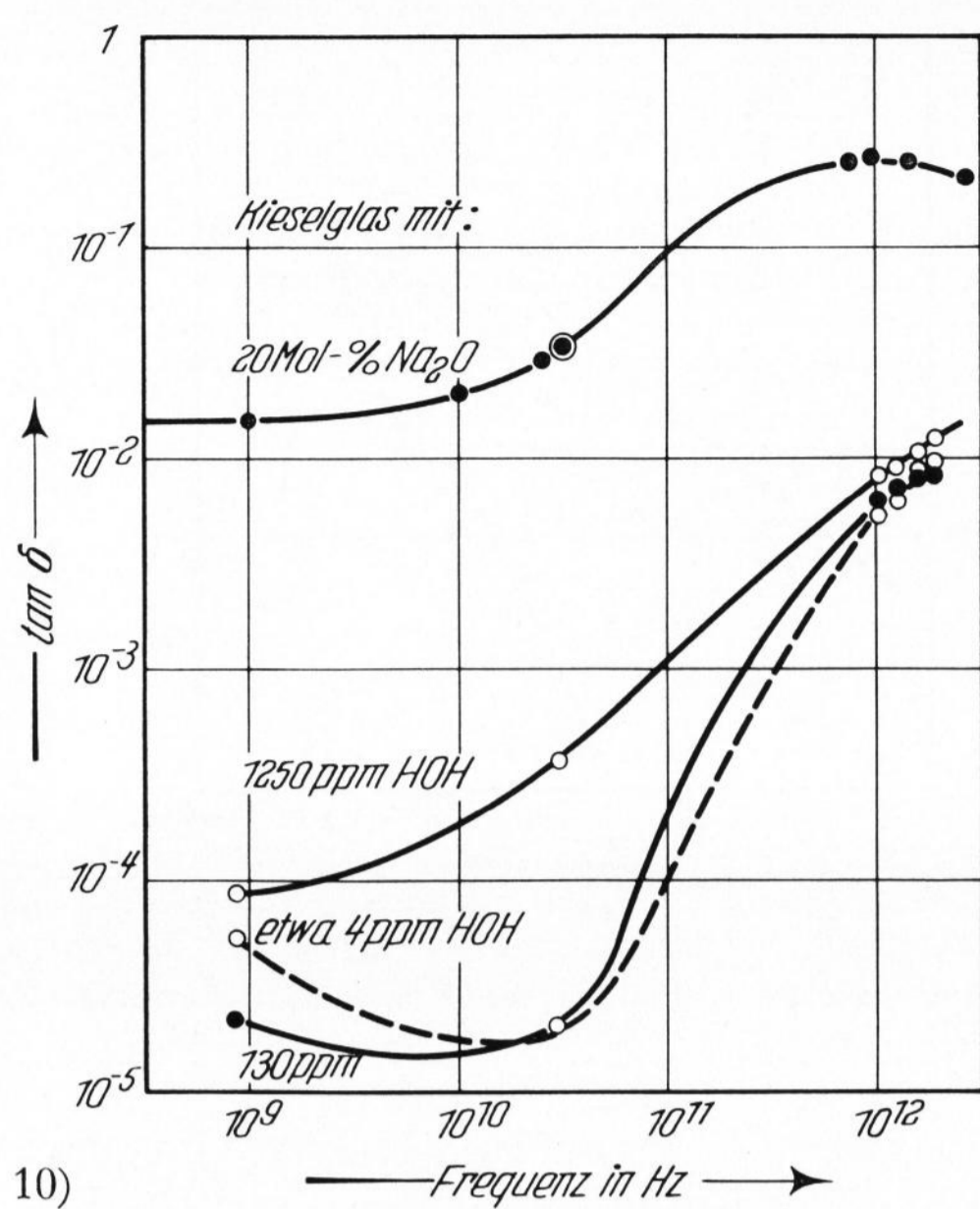


Bild 10. Dielektrische Verluste eines Alkalisilicatglases und von Quarzgläsern mit verschiedenen Wassergehalten (Heraeus) nach Mikrowellenmessungen von SMITH [21 a] und Infrarotmessungen von GEICK [21 b].

Bild 11. Dielektrische Verluste im Mikrowellengebiet und im fernen Infrarot von Polyäthylen (PÄ) mit etwa 80% (0,960) und etwa 40% (0,918) Kristallanteil und von Polyoxymethylen (POM).

© Extrem reines PÄ [22].

ersten Mal gezeigt, daß der Anstieg der dielektrischen Verluste der Gläser mit wachsender Frequenz im Mikrowellengebiet tatsächlich zu einem breiten Absorptionsmaximum führt, dessen Zentrum bei etwa 10^{12} Hz liegt. In Bild 8 sind die Messungen an einem Alkali- und an einem Bleisilicatglas wiedergegeben. Das Maximum ist bei einer üblichen Absorptionsmessung, bei der der Anteil absorbiertes Intensität I/I_0 aufgetragen wird (Bild 9), nicht zu sehen. Erst wenn man auf dielektrische Größen, $\tan \delta$ oder ϵ'' , umrechnet, d. h. wenn man Absorption pro Wellenlänge betrachtet,

$$\tan \delta = \lambda / (2 \pi n d) \cdot \ln(I/I_0), \quad (2)$$

mit λ = Wellenlänge, n = Brechungsindex, d = Schichtdicke der Probe, ergibt sich der in Bild 8 eingetragene Verlauf. Das gleiche Verlustmaximum deutet sich bei den untersuchten Quarzgläsern an (Bild 10), aber es scheint hier zu höheren Frequenzen verschoben. (HADNI [18] fand allerdings, indem er die Differenz der Absorptionskoeffizienten von Quarzglas und Quarz auftrug, das Maximum der dem Quarzglas zuzuschreibenden Absorption bei $3 \cdot 10^{12}$ Hz.) Das Absorptionsmaximum zeigt folgende charakteristischen Züge:

1. Auch diese Verluste scheinen in allen nicht-kristallinen oder partiell kristallinen Substanzen aufzutreten, und zwar in polaren Strukturen mit einer um eine Größenordnung höheren Intensität (vgl. den Übergang vom hochkristallinen zum partiell kristallinen Polyäthylen und zum polaren Polyoxymethylen in Bild 11). Sie entsprechen ihrer Frequenzlage, Halbwertsbreite und Größenordnung nach völlig der an Flüssigkeiten gefundenen Absorption im fernen IR [16, 17], die auf „Quasi-Gitterschwingungen“ im momentanen Potentialkäfig der Flüssigkeitsstruktur zurückgeführt wird.

2. Die Deutung dieser Verluste als „Vibrationsverluste“ wird dadurch bekräftigt, daß die Absorption im Maximum praktisch temperaturunabhängig ist (nach vorläufigen Meßergebnissen).

3. Die Absorption in der niederfrequenten Flanke des Verlustmaximums ist dagegen stark temperaturabhängig und auch abhängig vom Anteil amorpher Phase und vom Anteil an Defekten und Verunreinigungen in der Struktur (vgl. Bild 10). Hier müssen offensichtlich anharmonische Effekte zur Absorption beitragen (Mehrphonenprozesse).

4. Zusammenfassung

Zusammenfassend möchte die Autorin den Mikrowellenverlusten der Gläser folgende Deutung geben:

Die dielektrischen Verluste bei Zimmertemperatur (Grundverluste) steigen mit wachsender Frequenz an bis zu einem breiten Absorptionsmaximum im fernen Infrarot, das Vibrationsverluste nach Art der „Quasi-Gitterschwingungen“ der Flüssigkeiten darstellt. Es ist 1-Phononenabsorption, welche vermutlich durch das Zusammenbrechen der Selektionsregeln in amorphen Strukturen infrarotaktiv wird. Die niederfrequente Flanke dieser Absorption, die bis ins GHz-Gebiet reicht, muß durch Anharmonizität, d. h. durch 2- und Mehr-Phononenabsorption, bedingt sein, ganz analog dem Absorptionsverhalten der Alkalihalogenide auf der niederfrequenten Seite der Reststrahlbanden [19].

Dem Grundverlust im Mikrowellengebiet ist ein Tieftemperaturmaximum überlagert, das den im Hochfrequenzgebiet bei noch tieferen Temperaturen gemessenen „Deformationsverlusten“ entspricht, das mit wachsender Frequenz stark anwächst, sich zu höheren Temperaturen verschiebt und in die „Vibrationsverluste“ einzu-münden scheint.

Herrn Professor F. H. MÜLLER, Direktor des Instituts für Polymere der Universität Marburg, dankt die Autorin für sein stetes förderndes Interesse an dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

5. Literatur

- [1] STEVELS, J. M.: Netzwerke in Gläsern und anderen Polymeren. (Orig. schwed.) Glastekn. T. 9 (1954) S. 104 bis 110. [Ref. Glastechn. Ber. 28 (1955) S. 314.] Engl. Übers. in: Glass Ind. 35 (1954) S. 657—662.
- [2] STEVELS, J. M.: The electrical properties of glass. In: Handbuch der Physik. Bd. 20. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957. [Ref. Glastechn. Ber. 30 (1957) S. 208.]
- [3] JOFFÉ, V. A.: Dielektrische Verluste in Silicatgläsern. (Orig. russ.) Ž. tekhn. Fiz. (Moskau) 24 (1954) S. 611 bis 621. [Ref. Glastechn. Ber. 29 (1956) S. 403.]
- [4] ANDERSON, O. L. und BÖMMEL, H. E.: Ultrasonic absorption in fused silica at low temperatures and high frequencies. J. Amer. ceram. Soc. 38 (1955) S. 125—131. [Ref. Glastechn. Ber. 29 (1956) S. 206.]
- [5] MARX, J. W. und SIVERTSEN, J. M.: Elastic moduli and internal friction of silica and glass. J. appl. Phys. 24 (1953) S. 81—87. [Ref. Glastechn. Ber. 27 (1954) S. 469.]
- [6] AMRHEIN, E.-M.: Das dielektrische Verhalten binärer Oxidgläser im Mikrowellengebiet zwischen -100 und 900 °C. Glastechn. Ber. 36 (1963) S. 425—444.
- [7] PLENDL, J. N., MANSUR, L. C., HADNI, A. u. a.: Low temperature far infrared spectra of SiO_2 polymorphs. J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) S. 1589—1597.
- [8] BORRELLI, N. F.: Infrared spectra of glass network formers. Vortrag auf der 2. Konferenz über Charakterisierung von Stoffen, Rochester N. Y., Nov. 8—10, 1967.
- [9] BELL, R., BIRD, N. F. und DEAN, P.: The vibrational spectra of vitreous silica, germania and beryllium fluoride. J. Phys. Soc. C (Proc. Phys. Soc.) 1 (1968) S. 299—303.
- [10] AMRHEIN, E.-M., ROEDER, H. und MÜLLER, F. H.: Ein Hohlraumresonator zur Messung der komplexen Dielektrizitätskonstanten bei 32 GHz zwischen 4, 2 und 300 °K. Z. angew. Phys. 24 (1967) S. 18—20.
- [11] AMRHEIN, E.-M. und MÜLLER, F. H.: Background loss of dielectrics. Trans. Farad. Soc. 64 (1968) S. 666—676.
- [12] FRAZER, D. B.: Factors influencing the acoustic properties of vitreous silica. Vortrag auf dem 8. Internationalen Glaskongreß 1. bis 6. Juli 1968 in London.
- [13] AMRHEIN, E.-M. und MÜLLER, F. H.: Low-temperature microwave absorption in insulating materials. J. Amer. chem. Soc. 90 (1968) S. 3146—3149.
- [14] MARIS, F.: Diss. Imperial College, London 1964.
- [15] MASON, W. P.: Effect of impurities and phonon processes on the ultrasonic absorption. In: Physical Acoustics III B, 1967.
- [16] HADNI, A.: L'absorption des liquides dans l'infrarouge lointain. J. Phys. 28 (1967) S. 978—984.
- [17] DAVIS, M., PARDOE, G. W. F., CHAMBERLEIN, J. E. und GEBBIE, H. A.: Character of absorption in far infrared by polar molecules in the liquid state. Trans. Farad. Soc. 64 (1968) S. 847—860.
- [18] HADNI, A., MORLOT, G., GERBAUX, X., CHANAL, D., BREHAT, F. und STRIMER, P.: Absorption induite dans l'infrarouge lointain par les impuretés et les défauts d'un solide. C. R. Acad. Sci. Paris 260 (1965) S. 4973—4976.
- [19] SMITH, G. C.: Resonance type dielectric behavior in solids. Kolloid-Z. 212 (1966) S. 15—20.
- [20] HIPPEL, A. VON: Dielectric materials and applications. New York: Wiley 1954.
- [21a] SMITH, G. C. und MÜLLER, F. H.: Messungen im Mikrowellengebiet an Polymeren. Kolloid-Z. 206 (1965) S. 137 bis 142.
- [21b] GEICK, R.: Der Brechungsindex von kristallinem und geschmolzenem Quarz im Spektralbereich um $100 \mu\text{m}$. Z. Phys. 161 (1961) S. 116—122. [Ref. Glastechn. Ber. 35 (1962) S. 252.]
- [22] CONKLIN, G. E.: Reduktion des elektrischen Verlustes in Polyäthylen. (Orig. engl.). J. appl. Phys. 35 (1964) S. 3228—3234. (48368)

Referate

1b. Physikalische Chemie, Glasstruktur, Mineralogie

DK 666.1.031.13:666.11.019.24:666.1.031.15:539.213.1
539.219.1

Strukturelle Änderungen in silicatglasbildenden Schmelzen während des Schmelzprozesses (Structural changes in silicate glass-forming melts during the melting process). N. M. BOBKOVA und V. V. RUDAKOV. — Glass and Ceram. 24 (1967) Nr. 5/6, S. 304—308. 7 Lit. (Amer. Übers. v. Steklo i Keram.)

Silicatgläser mit unterschiedlicher Schmelzvorgeschichte werden elektronenmikroskopisch auf Inhomogenitäten untersucht. Dabei werden die niedrigste Schmelztemperatur (1300 °C) und die kürzeste Schmelzzeit (1 h) so gewählt, daß ein klares und durchgeschmolzenes Ausgangsglas entsteht, mit dem die weiteren Versuche auf Zeiten bis zu 6 h bzw. auf Temperaturen bis 1600 °C ausgedehnt werden. Bei genügend hoher Temperatur und hinreichend langer Schmelzzeit wird nach Abschreckung der Schmelze eine völlig gleichmäßige Struktur ohne Mikroinhomogenitäten gefunden. Alkalifreie Gläser unterscheiden sich vor der völligen Homogenisierung von den alkalihaltigen Gläsern insofern, als deren Mikroheterogenitäten schärfer von der Matrix abgegrenzt sind und sich langsamer auflösen als die der alkalihaltigen Gläser.

R. BRÜCKNER (48015/1b)

DK 666.12:546.654-31:666.113.831'33'284:666.11.01

Einfluß von Lanthanoxid auf die Eigenschaften der Natrium-Zirkon-Silicatgläser. (Orig. russ.) S. K. DUBROVO und A. D. SNYPIKOV. — In: Siliconf, Budapest 1967. S. 234 bis 238. 6 Lit.

Während die Zugabe größerer Mengen ZrO_2 zu Gläsern des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ deren Schmelztemperatur und Schmelzdauer erhöht, wirkt sich der Zusatz von 1 bis 1,5 Mol-% L_2O_3 günstig auf die Eigenschaften der Gläser aus. Die Schmelztemperatur wird herabgesetzt, die Viskosität vermindert, die Neigung zur Kristallisation jedoch nicht erhöht. Die Wärmeausdehnung und die chemische Widerstandsfähigkeit bleiben unverändert. (47891/1b)

DK 532.696.1:541.183.25:666.112.3

Der Einfluß von adsorbiertem Wasser auf die Spreitung organischer Flüssigkeiten auf Natron-Kalk-Glas (Effect of adsorbed water on the spreading of organic liquids on soda-lime glass). ELAINE G. SHAFRIN und W. A. ZISMAN. — J. Amer. ceram. Soc. 50 (1967) Nr. 9, S. 478—484. 37 Lit. Während keine vergleichbaren Effekte mit hydrophoben organischen Flüssigkeiten auf nichtadsorptiven Glasoberflächen erzielt werden können, wird eine deutliche Abhängigkeit des Spreitungsverhaltens und des Gleichgewicht-Benetzungswinkels Θ in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit im Bereich von 1 bis 95% Feuchte gemessen. Θ nimmt mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt zu und die Spreitung entsprechend ab, was auf die Erniedrigung der Oberflächenenergie der „reinen“ Glasoberfläche in Richtung auf die geringere Oberflächenenergie des reinen Wassers zu deuten ist. Je nach Dicke der adsorbierten Wasserschicht variiert Θ sukzessiv zwischen 0 und 36% (z. B. für Methyljodid).

R. BRÜCKNER (47276/1b)

DK 541.54:666.113.74'31'27:546.74

Koordinationsgleichgewichte des Nickels (II) in Alkaliboratgläsern (Co-ordination equilibria of nickel (II) in alkali borate glasses). A. PAUL und R. W. DOUGLAS. — Phys. and Chem. Glasses 8 (1967) Nr. 6, S. 233—237. 12 Lit.

Binäre Alkaliboratgläser mit 11 bis 33 Mol-% R_2O ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) und etwa 0,5 Gew.-% Ni^{2+} wurden erschmolzen und auf ihre Dichte und die Absorption zwischen 350 und 1500 nm untersucht. Aus dem spezifischen Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbande bei etwa 410 nm sowie der spezifischen Gesamtabsorption wird geschlossen, daß Ni^{2+} in Gläsern mit niedrigem Alkaligehalt oktaedrisch koordiniert ist. Ab etwa 19 Mol-% Alkali erscheinen Banden, die für quadratische und tetraedrische Viererkoordination charakteristisch sind. Die Konzentration an viererkoordiniertem Ni^{2+} nimmt dann mit steigendem Alkaligehalt bei K-Gläsern sehr rasch, bei Na-Gläsern mäßig und bei Li-Gläsern sehr langsam zu. Anscheinend ist die Viererkoordination zunächst planar, mindestens in K-Gläsern, jedoch scheint sie sich oberhalb 30 Mol-% Alkali in Tetraederkoordination umzubauen. Offensichtlich hängen diese Erscheinungen mit der Basizität der Gläser zusammen.

H. WONDRAATSCHEK (47423/1b)