

DK 537.311.3:666.113.311'27:666.113.311'18:666.113.34'27:666.113.33'27:666.113.32'27:539.213.1

**Struktur und Eigenschaften von Gläsern und glasbildenden Schmelzen****Teil I. Elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate und -phosphate\*)**

Von KLAUS-PETER MÜLLER, Clausthal

(Vortrag auf der 42. Glastechnischen Tagung am 15. Mai 1968 in Würzburg)

(Mitteilung aus dem Institut für Steine und Erden, Lehrstuhl für Steine und Erden (Glas und Keramik),  
der Technischen Universität Clausthal)

(Eingegangen am 10. Mai 1968)

Es wird über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Schmelzen aus den Systemen  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  im Konzentrationsbereich von 15 bis 50 Mol-% Alkalioxid bei Temperaturen zwischen Liquidustemperatur und  $1500^\circ\text{K}$  und von Schmelzen aus den Systemen  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  im Konzentrationsbereich von 50 bis 66,7 Mol-% Alkalioxid bei Temperaturen zwischen  $1000$  und  $1500^\circ\text{K}$  berichtet. Einzelheiten über die Meßmethode werden mitgeteilt. Die Meßergebnisse an Alkaliboratschmelzen können nur in Form einer Gleichung mit drei Konstanten beschrieben werden, der die Form  $\log \kappa = \log \kappa'_\infty - B'/T - C_\kappa T$  bzw.  $\log \lambda = \log \lambda'_\infty - B'/T - C_\lambda T$  gegeben wird. Die Meßergebnisse an Alkaliphosphatschmelzen lassen sich dagegen durch eine Gleichung vom Arrheniustyp beschreiben.

Über die elektrische Leitfähigkeit glasbildender Schmelzen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung der Schmelzen ist nur wenig bekannt. Derartige Untersuchungen finden steigendes Interesse, weil der technologische Glasschmelzprozeß in immer größerem Umfang durch direkte elektrische Widerstandsbeheizung durchgeführt wird. Da sich der Elektrolytgehalt in einer glasbildenden Schmelze zwischen hochkonzentrierten Salzlösungen und reinen geschmolzenen Salzen einordnen läßt [2, 44], besitzt die Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit glasbildender Schmelzen vom theoretischen Standpunkt her große Bedeutung. Eine Übersicht über den heutigen Stand der Kenntnisse über die elektrische Leitfähigkeit glasbildender Schmelzen geben BOCKRIS [2], MACKENZIE [23], PEYCHES [34] und STEVELS [43]. CORBETT [7] und KLEMM [16] behandeln die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Salze.

Die durchzuführenden Untersuchungen sollten daher zu folgendem Fragenkomplex Aufschluß geben:

1. die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit glasbildender Schmelzen und ihre mathematische Erfassung unter Zugrundelegung einer Modellvorstellung,
2. die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit glasbildender Schmelzen von der Schmelzzusammensetzung und ihre Beschreibung mit Hilfe einer Modellvorstellung,
3. die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung beim Übergang von glasbildenden Schmelzen zu Schmelzen, aus denen keine Gläser mehr erhalten werden können.

Untersuchungen zu diesem Fragenkomplex werden auf Systeme beschränkt, deren Verhalten beim Schmelzen überschaubar ist und deren Schmelztemperatur aus experimentellen Gründen unterhalb von  $1500^\circ\text{K}$

liegt. Als Modellsubstanzen werden Alkaliboratschmelzen der Systeme  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  verwendet, deren Zustandsdiagramm bekannt ist [21]. Die Untersuchungen erstrecken sich auf den Konzentrationsbereich von etwa 15 bis 50 Mol-% Alkalioxid. Eine weitere Steigerung des Alkalioxidgehaltes wird nicht vorgenommen, weil nach den Untersuchungen von FLOOD und FÖRLAND [8] oberhalb von 50 Mol-% Alkalioxidgehalt auf Grund der Basizitätsunterschiede der Alkalioxide unterschiedliche Boratanionen gebildet werden. Auch besteht oberhalb von 50 Mol-% Alkalioxidgehalt in Alkaliboratschmelzen die Gefahr, daß zunehmende Anionenleitfähigkeit durch Bildung monomerer Borationen die Meßergebnisse beeinflusst.

Als Modellsubstanzen für Untersuchungen an Schmelzen mit mehr als 50 Mol-% Alkalioxidgehalt werden Alkaliphosphatschmelzen der Systeme  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  gewählt, deren elektrische Leitfähigkeit weitgehend unbekannt ist. Da jedoch oberhalb 66,7 Mol-% Alkalioxidgehalt in steigender Menge monomere Phosphationen gebildet werden [38], wird der Konzentrationsbereich für Alkaliphosphatschmelzen auf 50 bis 66,7 Mol-% Alkalioxid begrenzt. Der Temperaturbereich, in dem die Untersuchungen durchgeführt werden können, umfaßt den Bereich zwischen der dem Zustandsdiagramm [21] entnommenen Liquidustemperatur bei der jeweiligen Schmelzzusammensetzung und  $1500^\circ\text{K}$ . Die Untersuchungen werden unter Verwendung einer Kelvin-Brücke mit hochfrequentem Wechselstrom vorgenommen.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst über den experimentellen Befund berichtet. Eine theoretische Deutung der experimentellen Ergebnisse wird in einer folgenden Arbeit mitgeteilt.

\*) Auszug aus der Dissertation „Die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate und -phosphate in Abhängigkeit von der Temperatur und der Alkalioxidkonzentration“ des Autors, Fakultät für Bergbau, Hütten- und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal vom 9. Februar 1968.

## 1. Theoretische Grundlagen (Literaturübersicht)

Die elektrische Leitfähigkeit glasbildender Schmelzen ist im allgemeinen elektrolytischer Natur. Während WARBURG [48] die elektrolytische Natur des Leitungsvorganges in Gläsern schon 1884 nachweist, wird der Nachweis für die elektrolytische Natur des Leitungsvorganges in glasbildenden Schmelzen durch die Elektrolyseversuche von BOCKRIS [3, 4] erbracht. Halbleitung kann in Gläsern beobachtet werden, wenn in ihnen hohe Konzentrationen an Ionen vorliegen, die leicht ihren Valenzzustand ändern [14, 24, 35, 36]. Da die verwendeten Alkaliborat- und Alkaliphosphatschmelzen keine Ionen enthalten, die leicht einen Valenzwechsel eingehen, kann eine elektrolytische Natur des Leitungsvorganges angenommen werden. Überführungsmessungen an Alkaliboratschmelzen von 33,3 Mol-% Alkali-oxidgehalt zeigen, daß die Überföhrungszahl der Alkalikationen praktisch 1 beträgt [26]. Man kann daher den Leitungsmechanismus als unipolar bezeichnen. Unipolare Leitung wird auch für Phosphatschmelzen nachgewiesen [25]. Die zur Untersuchung verwendeten Modellschmelzen können somit als unipolare elektrolytische Leiter aufgefaßt werden, deren elektrische Leitfähigkeit praktisch ausschließlich durch die Beweglichkeit der Alkalikationen bedingt wird.

Während die theoretischen Kenntnisse über die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Elektrolytlösungen weitgehend auf die DEBYE-HÜCKELschen Vorstellungen über die Wirkung einer „Ionenwolke“ zurückgehen, wird zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit glasbildender Schmelzen im allgemeinen auf Ansätze zurückgegriffen, die von FRENKEL [9] oder EYRING [10] abgeleitet werden. Der Platzwechsel eines Ions wird als elementarer Vorgang angesehen. Eine kurze Darstellung der Platzwechseltheorie gibt STUART [11]. Man unterteilt das Gesamtvolumen einer Flüssigkeit in viele kleine Einheitsvolumina, die gerade so groß sind, daß sie ein einziges der die Flüssigkeit aufbauenden Partikel aufzunehmen vermögen. Die Zahl der Einheitsvolumina wird als größer als die Zahl der Partikel angenommen [20].

EYRING bezeichnet die von Partikeln besetzten Einheitsvolumina als „Zellen“ und die unbesetzten als „Höhlen“. Der Transport eines Partikels erfolgt durch Sprünge von einer Zelle in eine Höhle. Bei diesem als „Platzwechsel“ bezeichneten Vorgang legt das Partikel eine Wegstrecke  $\delta$  zurück. Beim Übergang von einer in eine andere Gleichgewichtsposition muß das Partikel eine Energieschwelle der Höhe  $E_a$  überschreiten.

Unter konsequenter Anwendung dieser Anschauung berechnet FRENKEL [9] die elektrische Leitfähigkeit eines sich ideal verhaltenden flüssigen Elektrolyten:

$$\lambda_i = \frac{\delta^2 j_0 z_i F^2}{6 RT} \exp[-E_a/RT]. \quad (1)$$

Die Symbole bedeuten:  $j_0 = 2\nu$ ,  $\nu$  = Oszillationsfrequenz,  $\delta$  = Sprungweglänge,  $F$  = FARADAYSche Konstante,  $z_i$  = Wertigkeit des Partikels,  $R$  = Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $E_a$  = Höhe der Potentialschwelle,  $\lambda_i$  = Äquivalentleitfähigkeit. Die Frequenz  $\nu$  kann mit Hilfe der Lindemann-Formel [28] berechnet werden und liegt in der Größenordnung von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

Die Anwendbarkeit der FRENKELschen Beziehung zur Deutung der elektrischen Leitfähigkeit von Gläsern

wird vor allem von MAZURIN [29] und MYULLER [31, 32, 33] diskutiert. EYRING [10] betrachtet ebenfalls Platzwechsel geladener Partikel als elementaren Vorgang, der die elektrische Leitfähigkeit einer Substanz bestimmt. EYRING bezeichnet die Höhe der Potentialschwelle als freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$ . Die Zahl der Platzwechsel, die in der Zeiteinheit erfolgen, wird nach EYRING durch die Zahl der Partikel, die sich im aktivierten Zustand befinden, und durch die Zerfallsgeschwindigkeit des aktivierten Zustandes bestimmt. Die Potentialschwelle hat eine bestimmte Breite und der aktivierte Zustand eine bestimmte Lebensdauer. Die Anwendung der EYRINGschen Theorie führt zu einer Beschreibung der Äquivalentleitfähigkeit gemäß Gleichung (2):

$$\lambda_i = \frac{z_i F^2 \delta^2}{N_L h} \exp[-\Delta G^*/RT]. \quad (2)$$

Die Symbole bedeuten:  $z_i$  = Wertigkeit des Partikels,  $F$  = FARADAYSche Konstante,  $\delta$  = Sprungweglänge,  $N_L$  = LOSCHMIDTSche Zahl,  $h$  = PLANCKSche Konstante,  $R$  = Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $\Delta G^*$  = freie Aktivierungsenthalpie.

Verwendet man den EYRINGschen Ansatz zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit einer Schmelze, so muß man annehmen, daß genügend „Höhlen“ in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem Partikel vorhanden sind, deren Größe zur Aufnahme eines Partikels geeignet ist. COHEN und TURNBULL [6] berechnen für ein Modell aus harten, ungeladenen Kugeln unter Berücksichtigung des Eigenvolumens der Kugeln die Wahrscheinlichkeit, in unmittelbarer Nachbarschaft eines platzwechselnden Partikels eine „Höhle“ genügender Größe zu finden. Sie zeigen, daß diese Wahrscheinlichkeit exponentiell vom Verhältnis aus dem Volumen des Partikels und dem mittleren freien Volumen abhängig ist, das für glasbildende Substanzen berechnet werden kann [49]. MACEDO und LITOVITZ [22] kombinieren die Ergebnisse der EYRINGschen Theorie mit den Ergebnissen von COHEN und TURNBULL [6] und erhalten eine „Hybrid-Gleichung“, die TICKLE [46, 47] zur Deutung der elektrischen Leitfähigkeit glasbildender Schmelzen heranzieht. Messungen von KRÖGER [18] und GRUNER [12] lassen jedoch den Schluß zu, daß die von TICKLE [46, 47] ermittelten Leitfähigkeitswerte systematische Meßfehler enthalten. Die von TICKLE [47] gegebene Interpretation seiner Meßwerte ist zweifelhaft.

Wählt man Gleichung (2) als Grundlage einer Betrachtung, so kann man einen Zusammenhang zwischen der Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda_i$  und der Temperatur in allgemeiner Form angeben:

$$\log \lambda_i = \log \lambda_\infty - B_\lambda/T. \quad (3)$$

Die Symbole bedeuten:

$$\lambda_\infty = \delta^2 z_i F^2 / N_L h, \quad B_\lambda = \Delta G^*/2,3 R. \quad (4), (5)$$

Die Bedeutung aller weiteren Symbole wurde schon erklärt.

Man kann die freie Aktivierungsenthalpie in einen Enthalpie- und einen Entropieanteil unterteilen:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (6)$$

mit  $\Delta H^*$  = Aktivierungsenthalpie und  $\Delta S^*$  = Aktivierungsentropie. Aus den Gleichungen (3) bis (6) folgen

Gleichung (7) bis (9):

$$\log \lambda_i = \log \lambda'_\infty - B'_\lambda/T, \quad (7)$$

$$\log \lambda'_\infty = \log \lambda_\infty + \Delta S^*/2,3 R, \quad (8)$$

$$B'_\lambda = \Delta H^*/2,3 R. \quad (9)$$

Ähnliche Zusammenhänge lassen sich entwickeln, wenn man die Beziehung (1) als Basis wählt.

### 2. Elektrische Leitfähigkeit von Alkaliborat- und Alkaliphosphatschmelzen

Die elektrische Leitfähigkeit von Schmelzen aus den Systemen  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  wird im Konzentrationsbereich von etwa 15 bis 50 Mol-% Alkalioxidgehalt bei einer mittleren Variation der Alkalioxidkonzentration um 2 Mol-% bei Temperaturen zwischen der Liquidustemperatur bei gegebener Zusammensetzung [21] und 1500 °K ermittelt. Der Untersuchungsbereich für Schmelzen aus den Systemen  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  erstreckt sich auf 50 bis 66,7 Mol-% Alkalioxid und den Temperaturbereich zwischen 1000 und 1500 °K.

#### 2.1. Experimentelles

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt mit Hilfe einer wechselstrombetriebenen Kelvinbrücke unter Anwendung der Impedanzanalyse von HOFFMANN [15]. Das Schaltbild ist in Bild 1 zu sehen.

Die Berechnung des Widerstandes  $R_x$  zwischen den Elektroden erfolgt mit Hilfe der Gleichung

$$R_x = \frac{R_4 (R_N + w^2 R_4 C_4 L_N)}{R_3 (1 + w^2 R_4^2 C_4^2)} - w^2 \frac{L_4 L_N}{R_3}. \quad (10)$$

Hierin bedeuten  $w$  die Kreisfrequenz,  $L_4$  und  $L_N$  Induktivitäten, deren Größe durch Eichmessungen ermittelt wurde. Die Bedeutung der weiteren Symbole ist Bild 1 zu entnehmen. Der Widerstand  $R_x$  wurde im Frequenzbereich von 10 bis 50 kHz ermittelt und nach dem von HOFFMANN [15] eingeführten und auch von WINTERHAGER [50] verwendeten Verfahren der frequenzkonstante Widerstandswert  $R_x$  aufgesucht. Den Frequenzverlauf des Widerstandes zeigt Bild 2 am Beispiel einiger Boratschmelzen.

Die Bestimmung der Zellkonstanten erfolgte unter Verwendung wäßriger 3,213 n KCl bei Raumtemperatur. Die spezifische Leitfähigkeit dieser Eichlösung wird durch die Gleichung

$$\kappa = 0,2810(1 + 0,0166(t - 18)) \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad (11)$$

nach [19] beschrieben.  $t$  wird hierin in °C angegeben. Die

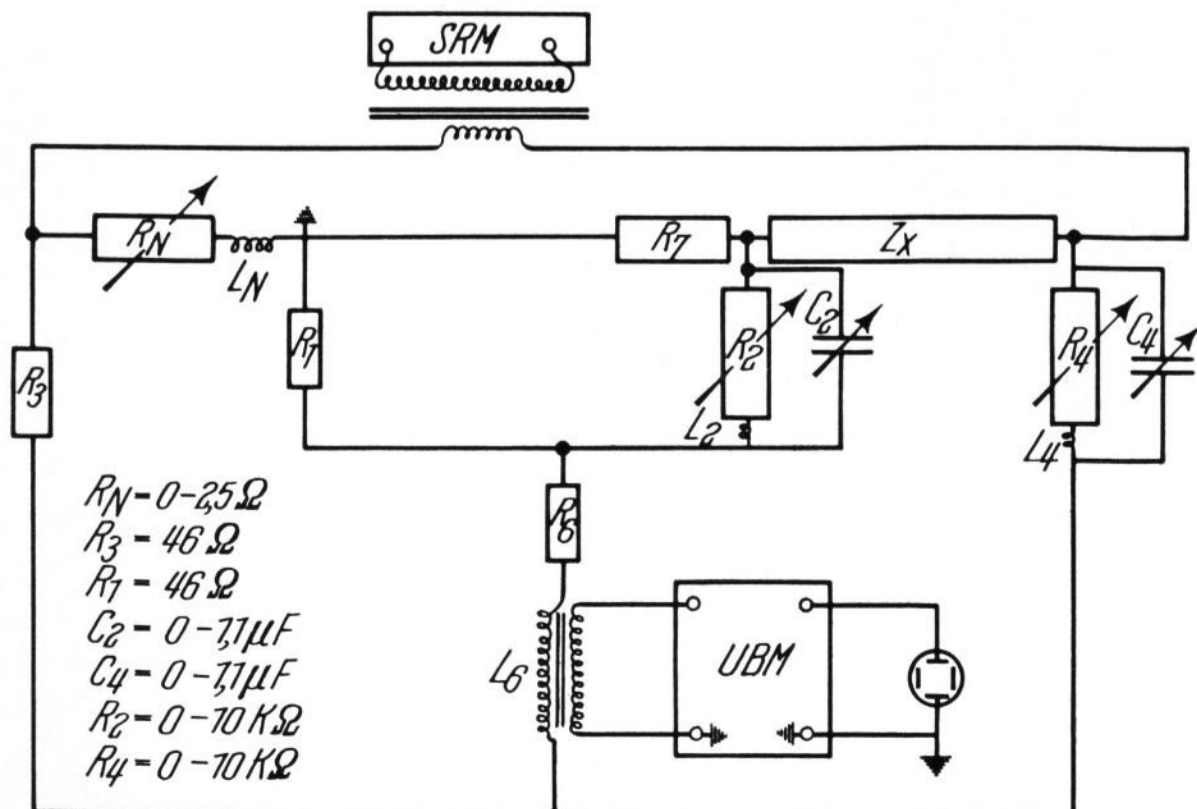


Bild 1. Schaltbild der Kelvin-Brücke.

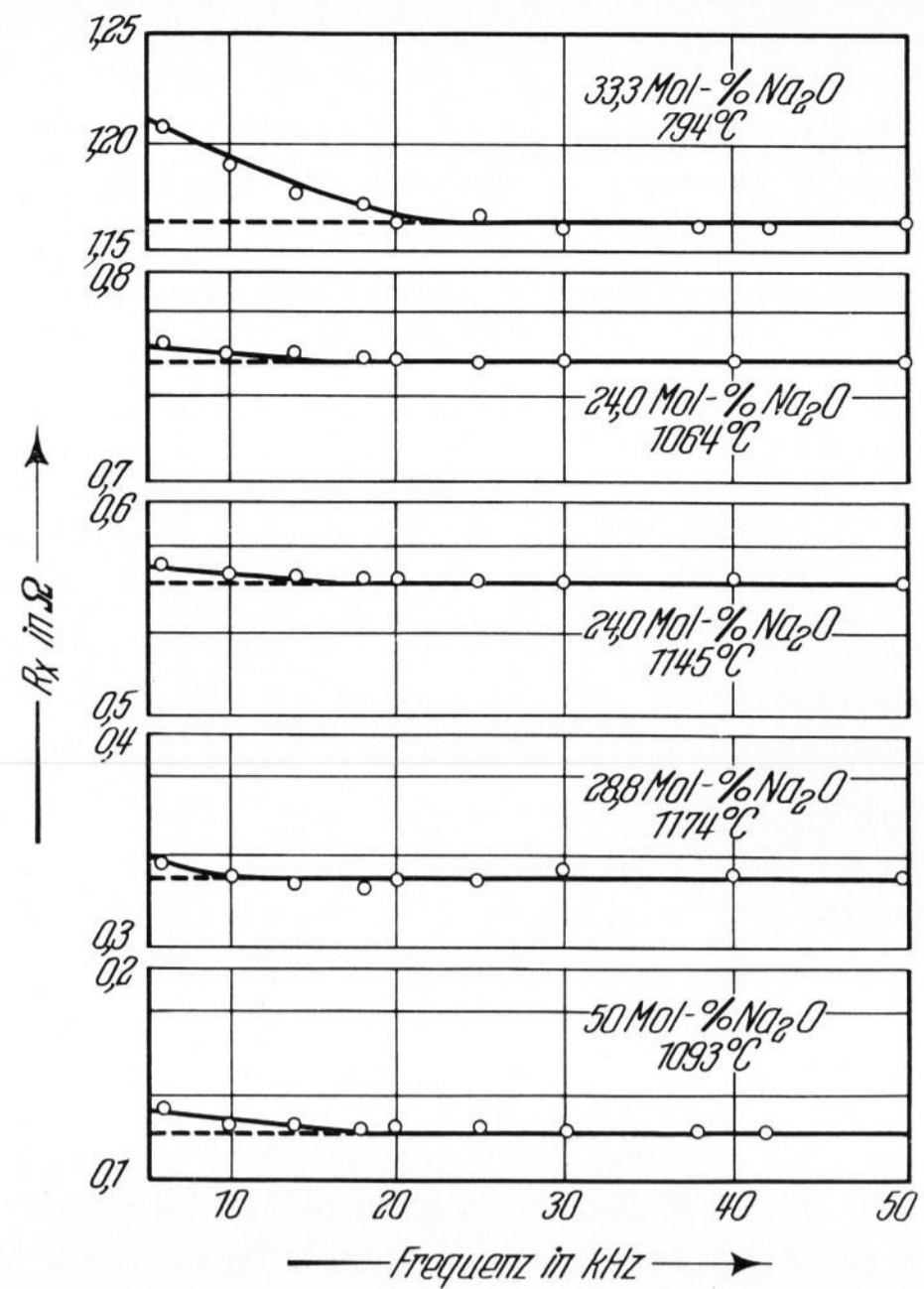


Bild 2. Frequenzabhängigkeit des Widerstandes  $R_x$  einiger Boratschmelzen.

Abhängigkeit der Zellkonstanten von der Temperatur des Ofensystems war vernachlässigbar klein. Im Mittel betrug die Zellkonstante etwa  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ . Die verwendete Meßanordnung bestand aus einem mit einer Pt-Wicklung versehenen elektrischen Ofen mit 50 mm Innendurchmesser, in dessen temperaturkonstante Zone ein Tiegel von 70 mm Höhe und 46 mm Außendurchmesser, bestehend aus Reinplatin, als Meßgefäß eingebracht wurde. Die Elektroden bestanden aus Platinblechen von etwas mehr als  $1 \text{ cm}^2$  Größe und wurden bei jeder Messung mit Hilfe einer Meßspindel mittig in die im Tiegel befindliche Schmelze eingetaucht. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Thermoelements unmittelbar an der Meßstelle zwischen den Elektroden. Bild 3 zeigt die

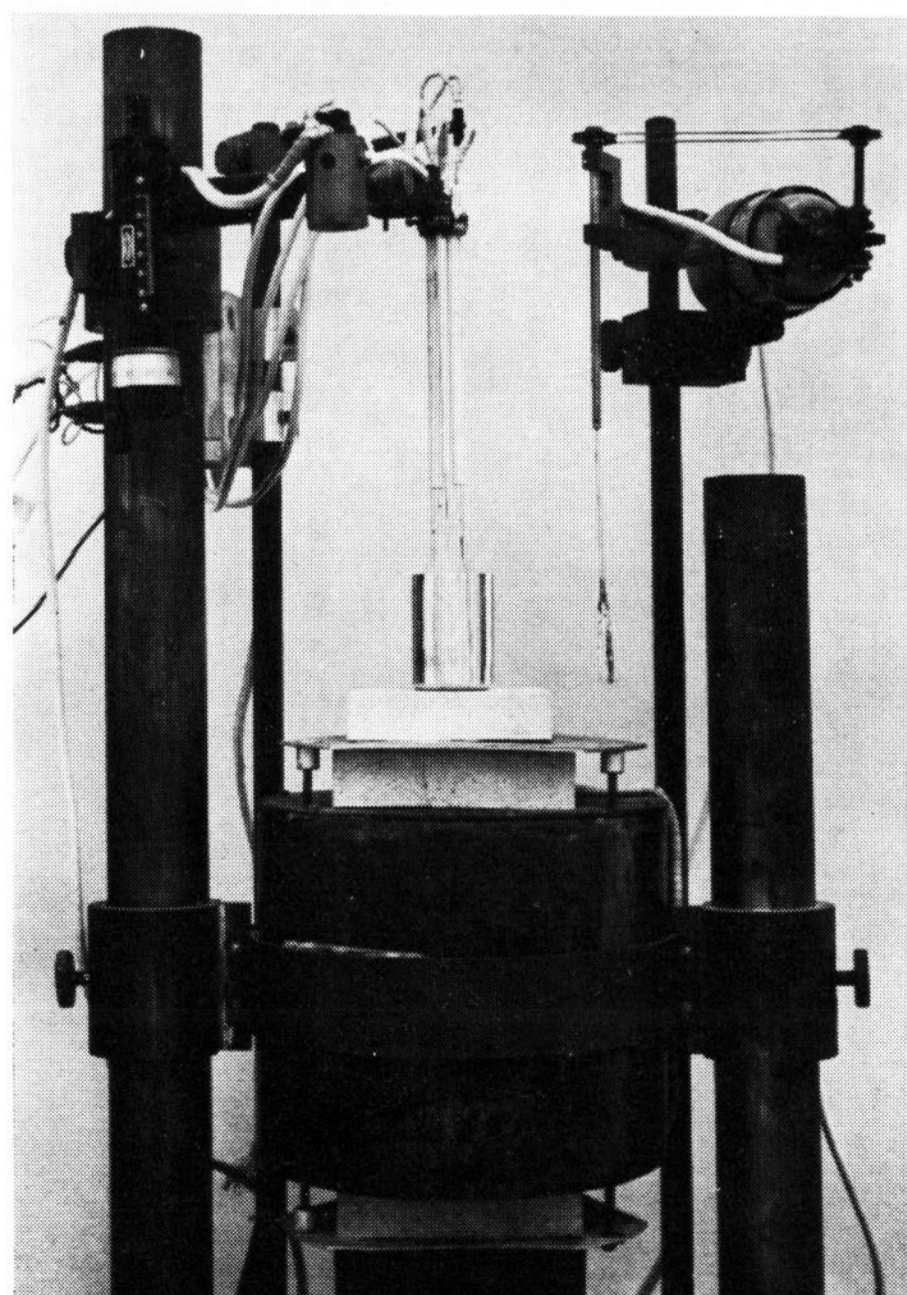


Bild 3. Meßanordnung.

Meßanordnung, Bild 4 die Elektroden und das Thermoelement. Zur Eichung des Thermoelementes wurde der Schmelzpunkt definiert schmelzender Salze bestimmt. Temperaturfehler durch Unzulänglichkeiten des Thermoelementes und der Temperaturmeßanordnung lagen bei  $\pm 1$  bis 2 grad. Die Genauigkeit der Widerstandsmessung war besser als  $\pm 1\%$ . Die Reproduzierbarkeit der Widerstandsmessung der untersuchten Schmelzen lag ebenfalls bei  $\pm 1\%$ .

Zum Erschmelzen der untersuchten Proben wurden analysenreine Substanzen verwendet, aus denen zunächst ein Grundglas hergestellt wurde, dessen Zusammensetzung durch Zugabe eines alkalioxidärmeren oder -reicheren Glases verändert werden konnte. Die Zugabe des Zusatzglases erfolgt unter kräftigem Rühren mit dem in Bild 3 zu erkennenden Pt-Rührer zum aufgeschmolzenen Tiegelinhalt. Eine Probennahme zur Kontrolle der Schmelzzusammensetzung auf analytischem Wege erfolgte stets nach 48 h Versuchsdauer. Es wurden im Rahmen der Analysengenauigkeit keine Abweichungen zwischen berechneter und analytisch ermittelter Schmelzzusammensetzung gefunden. Die chemische Analyse erfolgte acidimetrisch nach bekannten Verfahren [30].

## 2.2. Elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate

Über erste Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate aus dem System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  berichten STAHLHANE [41] und STEGMAIER und DIETZEL [42].

Weitere Ergebnisse über die elektrische Leitfähigkeit von Lithium-, Natrium- und Kaliumboratschmelzen werden von SHARTSIS [40] und von KOSTANYAN [17] mitgeteilt. Messungen bei Alkalioxidgehalten von mehr als 35 Mol-% sind unbekannt. Aus dem gemessenen Widerstand  $R_x$  in  $\Omega$  und der Zellkonstanten  $K$  in  $\text{cm}^{-1}$  berechnet sich die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  in  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  durch Division von  $K$  durch  $R_x$ . Aus dem jeweiligen Gehalt der Schmelzen an Alkalioxid und aus den von SHARTSIS [39] ermittelten Werten für die Dichte der untersuchten Alkaliboratschmelzen berechnet sich die Äquivalentkonzentration  $c_i$ , die in Val/l angegeben wird.

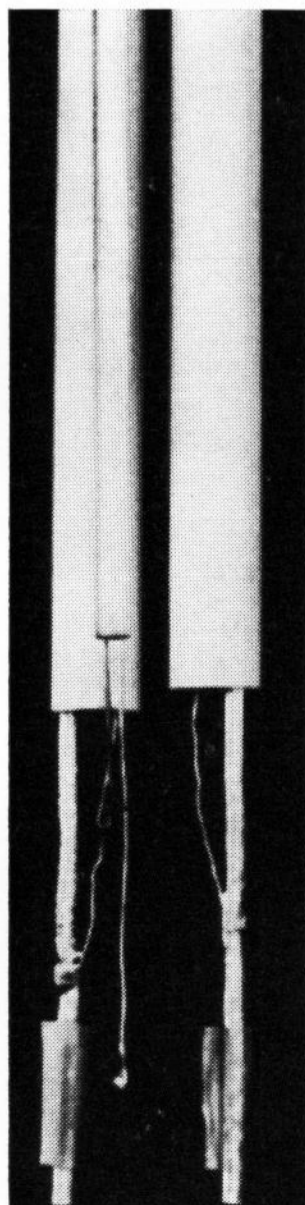


Bild 4. Elektroden.

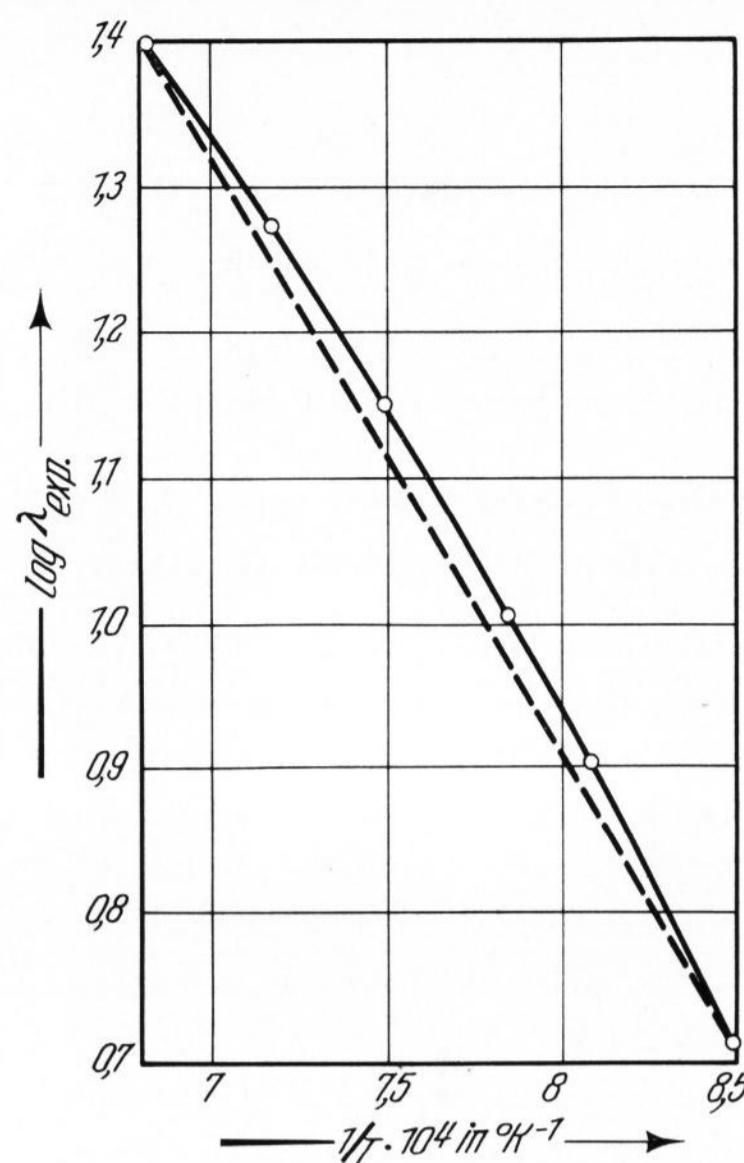


Bild 5. Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit einer Kaliumboratschmelze mit 15,1 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$ .

Aus  $c_i$  und  $\kappa$  läßt sich die Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda_{\text{exp}}$  in  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Val}^{-1}$  ermitteln:

$$\lambda_{\text{exp}} = 1000 \kappa / c_i. \quad (12)$$

### 2.2.1. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate

Eine Auswertung der Meßwerte für die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur kann mit Hilfe von Gleichung (7) erfolgen. Trägt man entsprechend Beziehung (7) die Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda_{\text{exp}}$  logarithmisch gegen die reziproke Temperatur auf, so entsteht eine systematisch gekrümmte Kurve. Bild 5 zeigt hierzu ein Beispiel. Die Abweichung von dem

Tabelle 1. Werte der Konstanten der Gleichungen (16) und (17) zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit von Schmelzen aus dem System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Mol-% $\text{Li}_2\text{O}$	$\log \kappa'_{\infty}$	$+C_x \cdot 10^3$ in $^{\circ}\text{K}^{-1}$	$B'$ in $^{\circ}\text{K}$	$\log \lambda'_{\infty}$	$+C_{\lambda} \cdot 10^3$ in $^{\circ}\text{K}^{-1}$
50,0	1,8754	0,0	1833	3,1515	— 0,11
47,7	1,8368	0,0	1812	3,1318	— 0,12
44,9	1,7479	0,0	1815	3,0857	— 0,12
42,4	1,6911	0,0	1840	3,0641	— 0,12
40,6	1,6553	0,0	1870	3,0430	— 0,12
38,1	1,6408	0,0	1950	3,0488	— 0,13
34,9	1,6443	0,0	2095	3,1022	— 0,12
33,2	1,7335	0,0	2300	3,2260	— 0,12
32,1	1,9555	0,07	2510	3,4644	— 0,05
30,7	2,4074	0,23	2890	3,9786	0,14
29,5	2,9646	0,36	3460	4,5273	0,25
28,6	3,2521	0,46	3690	4,8363	0,35
27,5	3,5390	0,57	3950	5,1509	0,47
26,2	3,9327	0,70	4320	5,5757	0,60
25,0	4,6450	1,03	4770	6,3215	0,93
25,0	4,6450	1,03	4770	6,3215	0,93
24,1	4,6230	0,89	5000	6,3116	0,79
23,0	4,6988	0,98	5010	6,4175	0,86
22,1	4,8316	1,06	5150	6,5506	0,94
21,0	5,0410	1,15	5350	6,8109	1,05
20,0	5,2704	1,22	5600	7,0988	1,15
19,0	5,3072	1,29	5610	7,0381	1,12
17,3	5,3640	1,39	5620	7,2329	1,29
15,0	5,5880	1,50	5870	7,5486	1,41
12,9	6,0142	1,57	6580	8,0700	1,49

Tabelle 2. Werte der Konstanten der Gleichungen (16) und (17) zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit von Schmelzen aus dem System Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Mol-% Na <sub>2</sub> O	log κ'∞	+C <sub>κ</sub> · 10 <sup>3</sup> in °K <sup>-1</sup>	B' in °K	log λ'∞	+C <sub>λ</sub> · 10 <sup>3</sup> in °K <sup>-1</sup>
50,0	1,3022	0,0	1330	2,5632	-0,22
47,5	1,3777	0,0	1500	2,8124	-0,11
45,1	1,4497	0,0	1660	2,8275	-0,17
42,5	1,5145	0,0	1825	2,9275	-0,16
39,9	1,5945	0,0	1995	3,0060	-0,17
37,6	1,6305	0,0	2145	3,1165	-0,14
35,0	1,7060	0,0	2350	3,1395	-0,20
33,3	2,0440	0,0	2890	3,6120	-0,11
30,3	2,4010	0,03	3430	3,9280	-0,11
28,8	2,9355	0,36	3625	4,5980	0,21
27,4	3,5250	0,65	3980	4,8970	0,34
26,3	4,1760	0,85	4540	5,9660	0,84
25,0	4,7470	1,07	5000	6,3810	0,91
24,0	5,2700	1,22	5500	6,8480	1,01
23,0	5,7590	1,37	5940	7,4580	1,23
22,0	6,1545	1,50	6310	7,9370	1,41
21,0	6,5450	1,63	6660	8,4280	1,60
20,1	6,8455	1,73	6950	8,6930	1,66
21,3	6,2270	1,40	6660	8,0150	1,30
17,5	6,2440	1,25	7010	8,1540	1,17
15,5	7,4035	2,06	7195	9,5930	2,16

Tabelle 3. Werte der Konstanten der Gleichungen (16) und (17) zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit von Schmelzen aus dem System K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Mol-% K <sub>2</sub> O	log κ'∞	+C <sub>κ</sub> · 10 <sup>3</sup> in °K <sup>-1</sup>	B' in °K	log λ'∞	+C <sub>λ</sub> · 10 <sup>3</sup> in °K <sup>-1</sup>
50,0	1,8840	0,0	2140	3,2955	-0,22
47,5	1,5745	0,0	1785	2,9800	-0,23
45,0	1,2958	0,0	1515	2,7770	-0,18
42,5	1,1084	0,0	1321	2,3940	-0,35
40,3	0,9645	0,0	1235	2,4550	-0,19
34,5	1,2575	0,0	1790	2,7560	-0,22
29,2	3,3485	0,57	3835	4,7896	0,24
35,1	1,2830	0,0	1700	2,7580	-0,22
33,3	1,9022	0,0	2715	3,5160	-0,15
32,0	2,0960	0,07	2982	3,6930	-0,15
29,9	2,8550	0,31	3560	4,5090	0,17
28,7	3,5775	0,65	4015	5,0915	0,40
27,5	4,1995	0,85	4565	5,9905	0,80
26,2	4,6730	1,03	5009	6,3840	0,90
25,0	5,2505	1,19	5565	7,0270	1,09
24,0	5,6030	1,32	5870	7,3975	1,23
23,0	5,9270	1,44	6170	7,7745	1,38
22,0	6,1835	1,55	6395	8,0170	1,46
20,9	6,5930	1,73	6690	8,3120	1,53
18,8	6,8660	1,84	6920	8,7730	1,75
20,6	6,7250	1,74	6790	8,6110	1,67
20,0	6,7700	1,74	6870	8,5500	1,57
18,9	6,8030	1,83	6850	8,5180	1,60
18,0	6,8825	1,89	6925	8,6720	1,70
17,2	7,3525	1,94	7495	9,3100	1,86
16,7	7,3539	1,97	7487	9,3400	1,90
15,1	7,4130	2,05	7545	9,4530	1,99
13,3	7,4460	2,10	7673	9,4280	1,95

durch Gleichung (7) gegebenen geradlinigen Verlauf wird mit steigendem Alkalioxidgehalt geringer. Die systematische Krümmung der Kurven wird auch gefunden, wenn man die spezifische Leitfähigkeit nach der Gleichung (7) entsprechenden Beziehung (13) aufträgt:

$$\log \kappa = \log \kappa'_{\infty} - B'_{\kappa}/T, \quad (13)$$

$$\log \kappa'_{\infty} = \log \lambda'_{\infty} + \log (c_i/1000), \quad (14)$$

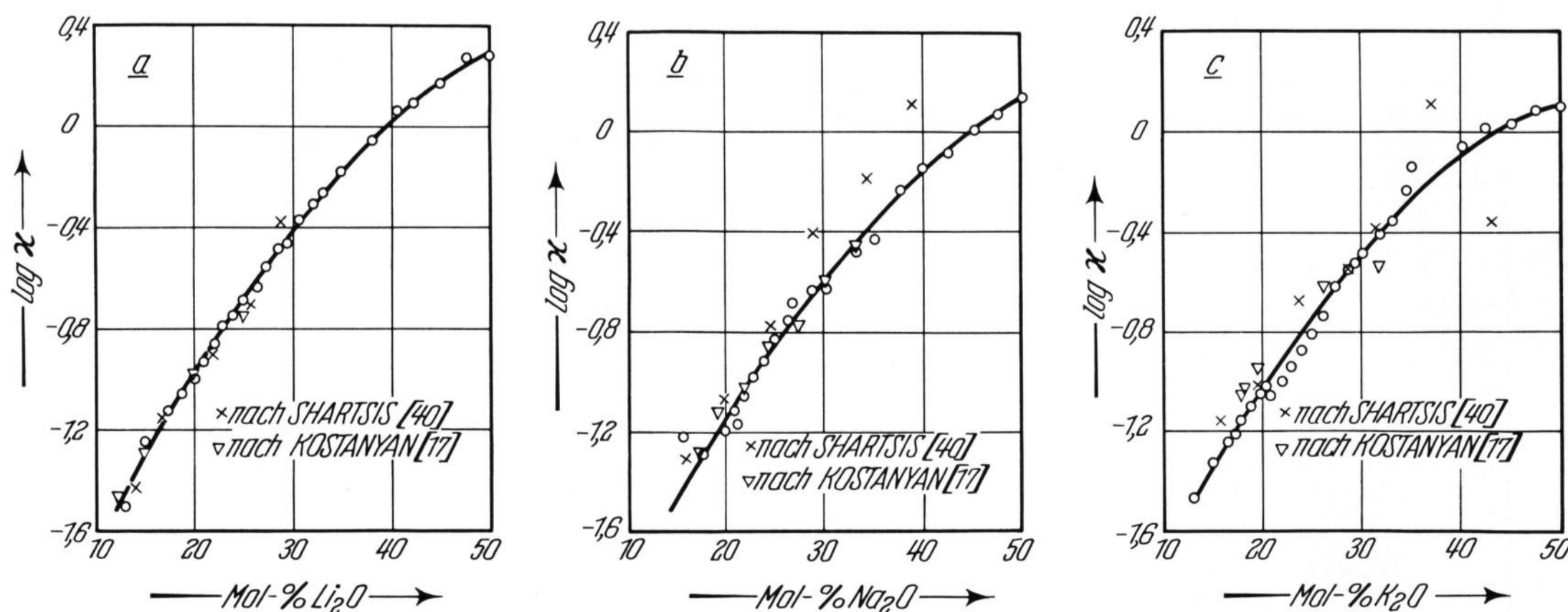
$$B'_{\kappa} = \Delta H_{\kappa}^*/2,3 R. \quad (15)$$

Die Bedeutung der Konstanten von Gleichung (13) wird in den Beziehungen (14), (15), (8) und (4) erklärt.

Bei hohem Alkalioxidgehalt folgen die Meßwerte jedoch Gleichung (13). Beispiele hierzu werden bei den Phosphatschmelzen im Abschnitt 2.3.1. gezeigt. Zur Darstellung der Meßwerte in Abhängigkeit von der Temperatur werden daher die Gleichungen (7) und (13) um einen zusätzlichen Summanden erweitert:

$$\log \kappa = \log \kappa'_{\infty} - C_{\kappa}T - B'_{\kappa}/T, \quad (16)$$

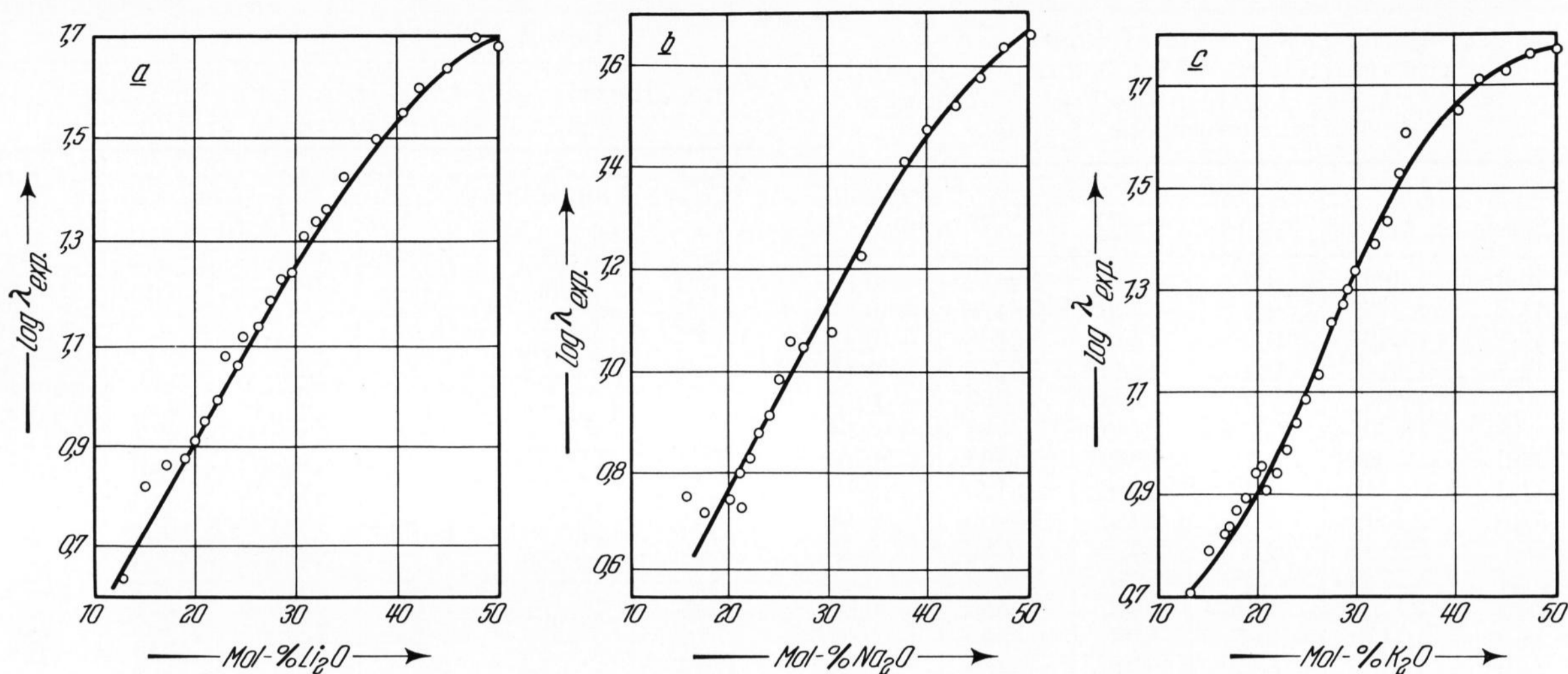
$$\log \lambda_{\text{exp}} = \log \lambda'_{\infty} - C_{\lambda}T - B'_{\lambda}/T. \quad (17)$$



Bilder 6a bis c. Spezifische Leitfähigkeit einiger Schmelzen, a) Lithiumboratschmelzen bei 1150 °K, b) Natriumboratschmelzen bei 1150 °C, c) Kaliumboratschmelzen bei 1200 °C.

Die verwendeten Interpolationsformeln (16) und (17) sind damit den von STUART und ANDERSON [45] vorgeschlagenen Beziehungen ähnlich. Die Konstanten κ'∞, λ'∞ und B' können durch die Beziehungen (14), (8) und (9) beschrieben werden. Die Bedeutung der Konstanten C<sub>κ</sub> in °K<sup>-1</sup> und C<sub>λ</sub> in °K<sup>-1</sup> wird in einer späteren Veröffentlichung diskutiert. Auf eine Unterscheidung der Konstanten B', wie sie in Gleichung (7) und (13) durchgeführt wird, kann verzichtet werden, weil die Differenz zwischen B'<sub>κ</sub> und B'<sub>λ</sub> ebenfalls durch ein zu T proportionales Glied ausgedrückt [27] und damit in den Summanden CT erfaßt wird.

Die Werte der Konstanten der Interpolationsformeln (16) und (17) sind in den Tabellen 1 bis 3 angegeben. Oberhalb von etwa 30 Mol-% Alkalioxid ist die Konstante C<sub>κ</sub> vernachlässigbar klein. Die Konstante C<sub>λ</sub> zeigt dagegen oberhalb 30 Mol-% Alkalioxid eine Vorzeichenumkehr auf Grund der Umrechnung von κ in λ<sub>exp</sub> [27].



Bilder 7a bis c. Äquivalentleitfähigkeit einiger Schmelzen,

a) Lithiumboratschmelzen bei 1150 °C, b) Natriumboratschmelzen, bei 1150 °C, c) Kaliumboratschmelzen bei 1200 °C.

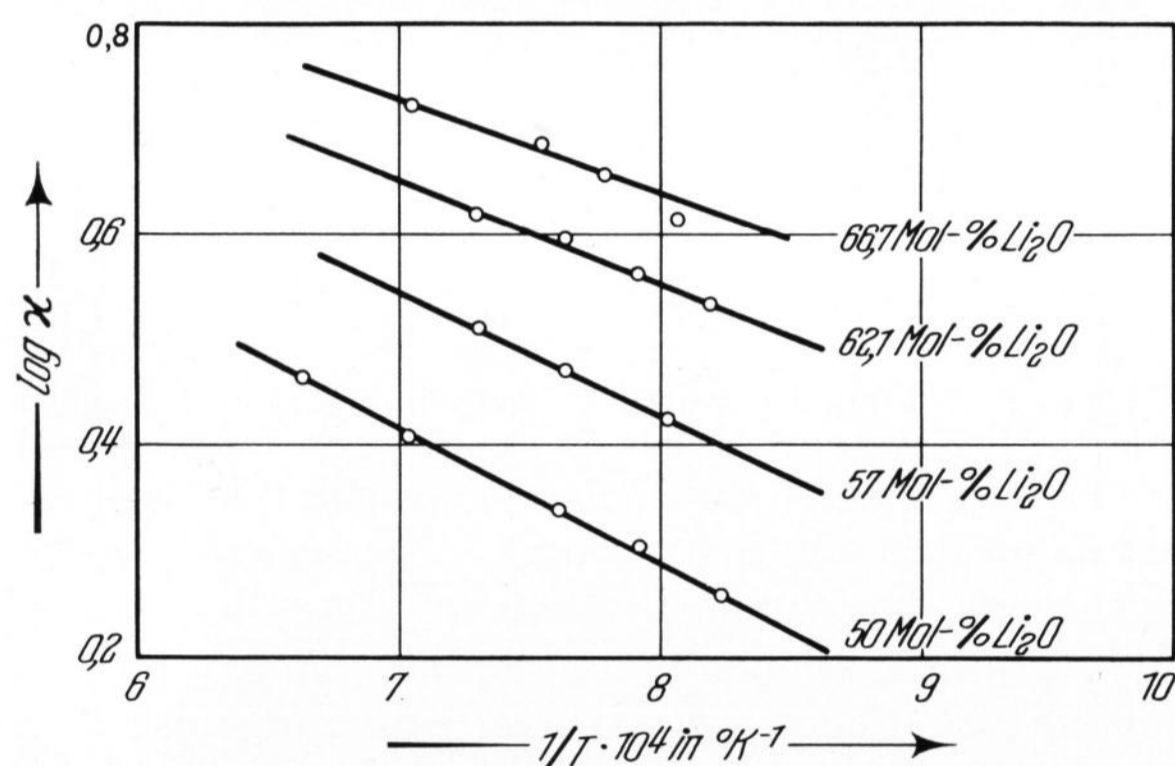


Bild 8. Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Lithiumphosphatschmelzen.

2.2.2. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate von der Zusammensetzung der Schmelzen

Unter Verwendung der Werte aus den Tabellen 1 bis 3 und mit Hilfe von Gleichung (16) wird die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur erhalten, deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelzen in den Bildern 6a bis c eingezeichnet worden ist. Ebenfalls eingezeichnet sind die sich aus den Meßwerten von SHARTSIS [40] und von

KOSTANYAN [17] ergebenden Werte, die durch grafische Interpolation aus den von den Verfassern angegebenen Werten ermittelt worden sind. Wie Bild 6a zeigt, stimmen die Meßwerte im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  gut überein.

Größere Abweichungen treten im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  gegenüber den Meßwerten von SHARTSIS [40] auf (Bild 6b). Abweichungen in den Ergebnissen treten auch im System  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  auf (Bild 6c). Für die Bilder 6a bis c sind unterschiedliche Temperaturen gewählt worden, um zum Vergleich innerhalb des Meßbereichs von SHARTSIS [40] und von KOSTANYAN [17] zu bleiben. Wie die Bilder 6a bis c zeigen, nimmt die spezifische elektrische Leitfähigkeit mit steigender Alkalioxidkonzentration sehr stark zu. Bei der Auftragung von  $\log \kappa$  gegen den Gehalt der Schmelzen an Alkalioxid entsteht ein gekrümmter Kurvenverlauf. Der Vergleich der Meßwerte miteinander ergibt folgende Reihenfolge abnehmender spezifischer Leitfähigkeit:

$$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3 > \text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3.$$

Um die Größe der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit zu verdeutlichen, kann man unter Verwendung von Gleichung (17) und mit Hilfe der Werte der Konstanten aus Tabelle 1 bis 3 die Äquivalentleitfähigkeit von Alkaliboratschmelzen bei konstanter Temperatur berechnen. In den Bildern 7a bis 7c ist die Äquivalent-

Tabelle 4. Werte der Konstanten von Gleichung (16) mit  $C_x = \text{O}$  für das System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

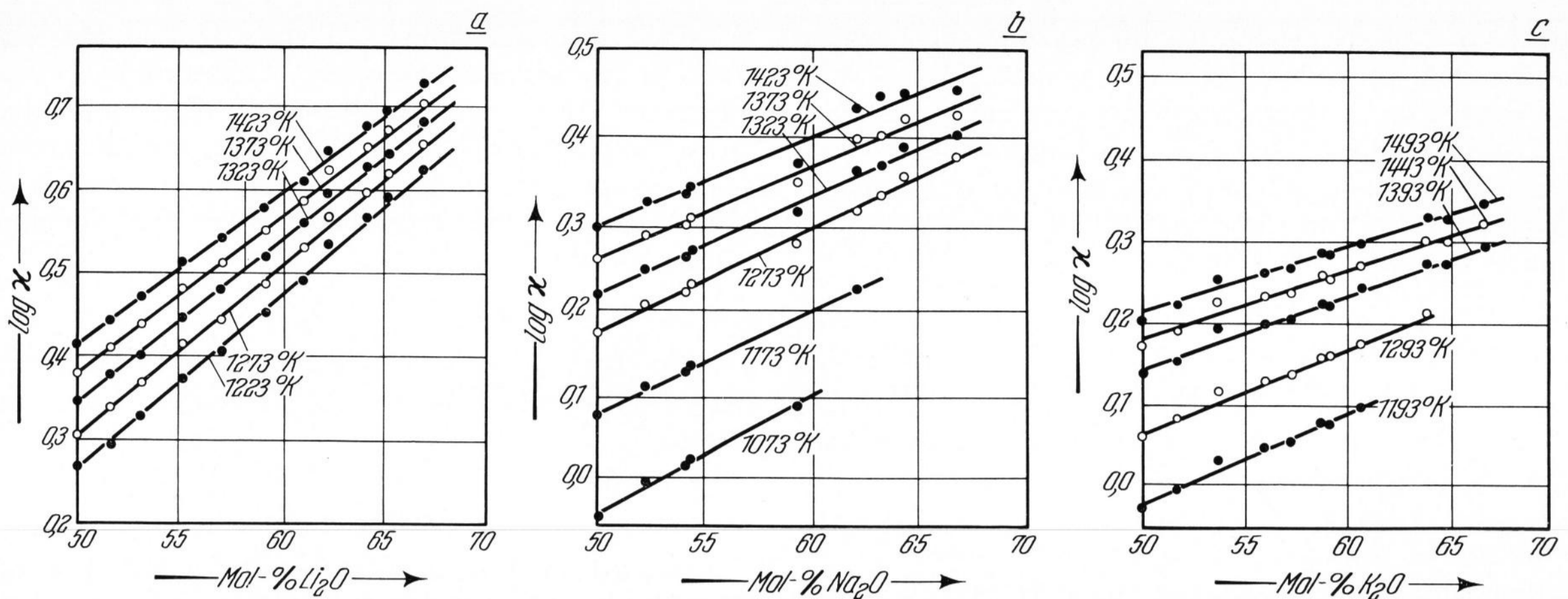
Mol-% $\text{Li}_2\text{O}$	$\log \kappa'_\infty$	$B'$ in °K
50,0	1,3182	1285
51,6	1,3405	1275
53,1	1,3494	1249
55,1	1,3503	1194
57,0	1,3535	1155
59,1	1,3225	1060
60,9	1,3275	1015
62,1	1,3382	980
64,0	1,3373	940
65,0	1,3342	910
66,7	1,3474	880

Tabelle 5. Werte der Konstanten von Gleichung (16) mit  $C_x = \text{O}$  für das System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

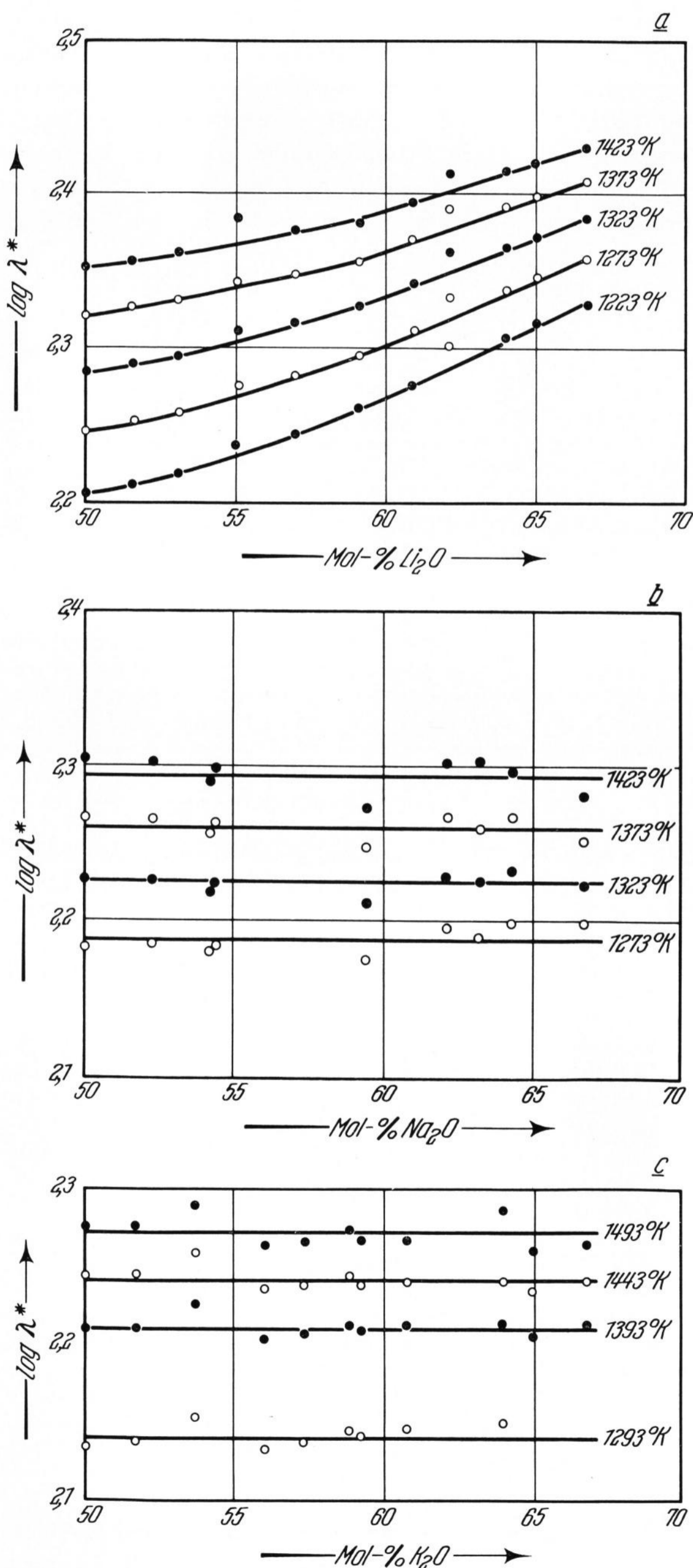
Mol-% $\text{Na}_2\text{O}$	$\log \kappa'_\infty$	$B'$ in °K
50,0	1,3251	1465
52,3	1,3105	1409
54,2	1,2930	1366
54,4	1,3030	1370
59,4	1,2675	1264
62,1	1,2850	1227
63,2	1,2800	1208
64,3	1,2790	1180
66,7	1,2700	1153

Tabelle 6. Werte der Konstanten von Gleichung (16) mit  $C_x = \text{O}$  für das System  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

Mol-% $\text{K}_2\text{O}$	$\log \kappa'_\infty$	$B'$ in °K
50,0	1,1352	1390
51,7	1,1327	1360
53,7	1,1382	1320
56,0	1,1230	1283
57,3	1,1085	1257
58,8	1,1115	1233
59,2	1,1031	1222
60,7	1,1010	1196
63,9	1,0909	1140
64,9	1,0750	1117
66,7	1,0697	1080



Bilder 9a bis c. Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit einiger Schmelzen von der Schmelzzusammensetzung, a) Lithiumphosphatschmelzen, b) Natriumphosphatschmelzen, c) Kaliumphosphatschmelzen.



leitfähigkeit von Schmelzen aus den Systemen  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  dargestellt.

Wie die Bilder zeigen, steigt auch die Äquivalentleitfähigkeit von Alkaliboratschmelzen sehr stark an, wenn der Gehalt der Schmelzen an Alkalioxid zunimmt. Der Anstieg der in den Bildern 6a bis c dargestellten spezifischen Leitfähigkeit von Alkaliboratschmelzen kann daher nicht nur durch die Zunahme von  $\kappa$  mit der Konzentration  $c_i$  entsprechend Gleichung (12) erklärt werden [37].

### 2.3. Elektrische Leitfähigkeit von Alkaliphosphatschmelzen

Die elektrische Leitfähigkeit von Schmelzen aus den Systemen  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  ist weitgehend unbekannt. Lediglich die elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem  $\text{NaPO}_3$  wird in der Literatur mitgeteilt [1]. Die Dichte ist nur von Schmelzen des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  bekannt [5], so daß an Schmelzen dieses Systems der Einfluß der Dichte diskutiert werden kann.

#### 2.3.1. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Alkaliphosphatschmelzen

Zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliphosphate wird Gleichung (16) verwendet. Hier zeigt es sich

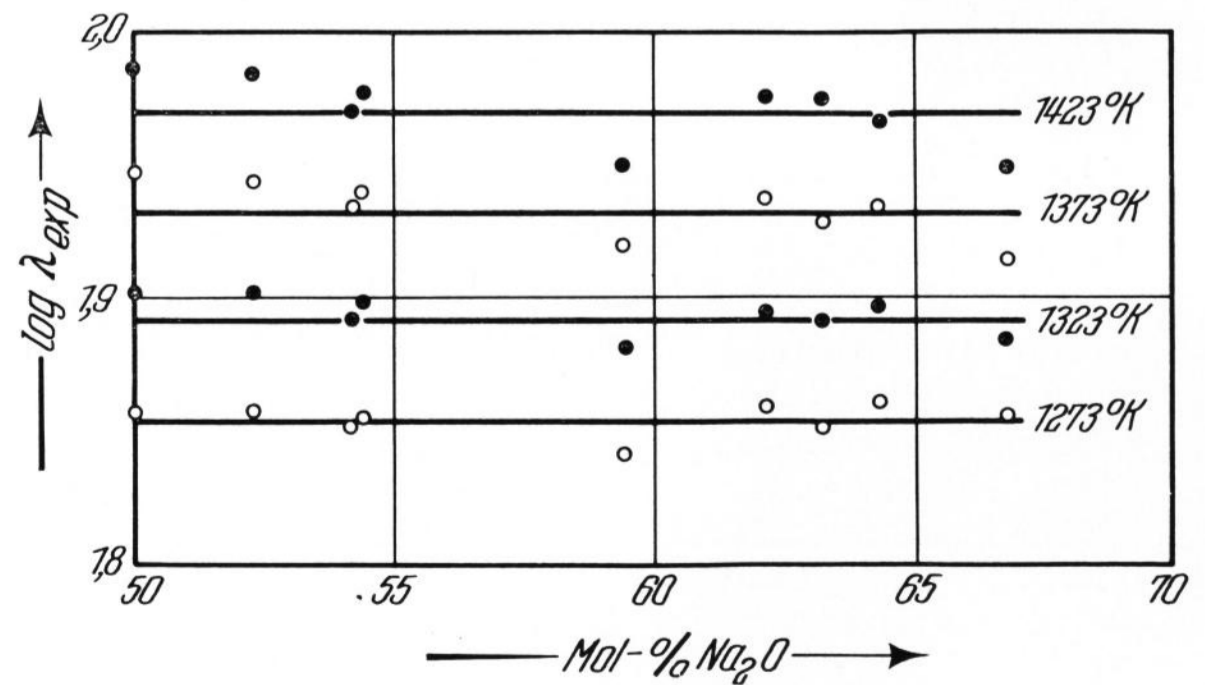


Bild 11. Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda$  von der Schmelzzusammensetzung bei Natriumphosphatschmelzen.

◀ Bilder 10a bis c. Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda^*$  einiger Schmelzen von der Schmelzzusammensetzung, a) Lithiumphosphatschmelzen, b) Natriumphosphatschmelzen, c) Kaliumphosphatschmelzen.

jedoch, daß die Konstante  $C_x$  im gesamten Konzentrationsbereich vernachlässigt werden kann. Bild 8 zeigt als Beispiel die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit einiger Schmelzen des Systems  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ . Die ermittelten Werte der Konstanten in Gleichung (16) für die untersuchten Alkaliphosphatschmelzen sind in den Tabellen 4 bis 6 verzeichnet.

### 2.3.2. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliphosphate von der Zusammensetzung der Schmelzen

Die Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliphosphate mit 50 bis 66,7 Mol-% Alkalioxid von der Zusammensetzung der Schmelzen ist geringer als die der Alkaliboratschmelzen in einem entsprechenden Konzentrationsintervall. In den Bildern 9a bis c wird die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von Alkaliphosphatschmelzen von der Schmelzzusammensetzung dargestellt.

Die zugehörigen Werte errechnen sich mit Gleichung (16) und den Angaben in den Tabellen 4 bis 6. Verwendet man die Konzentrationsangabe in molalen Einheiten  $c_i^*$  (Val/kg), so kann man den Einfluß des zunehmenden Alkalioxidgehaltes auf die elektrische Leitfähigkeit der Alkaliphosphatschmelzen berücksichtigen, auch wenn die Dichte der Schmelzen unbekannt ist [13]. Die so erhaltenen Äquivalentleitfähigkeiten werden zur Unterscheidung mit  $\lambda^*$  in  $\text{kg } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ Val}^{-1}$  bezeichnet. In den Bildern 10a bis c wird die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda^*$  gezeigt. Es ist ersichtlich, daß die Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda^*$  bei geschmolzenen Alkaliphosphaten im Konzentrationsbereich von 50 bis 66,7 Mol-% Alkalioxid konstant ist. Erst bei großer Maßstabdehnung läßt sich im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  eine geringe Zunahme der Äquivalentleit-

fähigkeit mit steigendem Alkalioxidgehalt feststellen. Aus der Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda^*$  kann durch Division durch die Dichte  $\rho$  die Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda$  berechnet werden. Für das System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  wird die Dichte  $\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) im geschmolzenen Zustand als Funktion von der Temperatur und dem molaren  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis angegeben [5]:

$$\rho = 2,372 + 0,089 (\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5) - 0,000338 (T - 273).$$

Wie Bild 11 zeigt, ist die Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda$  von Natriumphosphatschmelzen konzentrationsunabhängig.

### 3. Zusammenfassung

Es wird zunächst über die Problemstellung berichtet, die den Anlaß zur Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen an zwei Arten von glasbildenden Schmelzen gab. Die Durchführung der Messungen wird kurz geschildert. Die Meßergebnisse für die elektrische Leitfähigkeit von Lithium-, Natrium- und Kaliumborat- und -phosphatschmelzen werden zusammengestellt und mit Hilfe einer empirisch ermittelten mathematischen Funktion in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur beschrieben. Die Meßergebnisse an Alkaliboratschmelzen bestätigen einige der in der Literatur bekannten Werte. Hier wird jedoch der Bereich des Alkalioxidgehaltes bis auf 50 Mol-% ausgedehnt.

Herrn Professor Dr.-Ing. H. LEHMANN, Direktor des Instituts für Steine und Erden der Technischen Universität Clausthal, dankt der Autor für die Förderung der Arbeit und wertvolle Anregungen. Die Arbeit wurde vom Fonds für Forschung und Lehre der Deutschen Keramischen Gesellschaft und von der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie finanziell unterstützt.

### 4. Literatur

- [1] ARNDT, K. und GESSLER, A.: Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen. *Z. Elektrochem.* **14** (1908) S. 662–665.
- [2] BLOOM, H. und BOCKRIS, J. O'M.: Molten electrolytes. In: BOCKRIS, J. O'M. (Hrsg.): *Modern aspects of electrochemistry*. London: Butterworths 1959. S. 160–261.
- [3] BOCKRIS, J. O'M., KITCHENER, J. A., IGNATOWICZ, S. und TOMLINSON, J. W.: Electric conductance in liquid silicates. *Trans. Farad. Soc.* **48** (1952) S. 75–91. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 223.]
- [4] BOCKRIS, J. O'M., KITCHENER, J. A. und DAVIS, A. E.: Electric transport in liquid silicates. *Trans. Farad. Soc.* **48** (1952) S. 536–548.
- [5] CALLIS, C. F., VAN WAZER, J. R. und METCALF, J. S.: Structure and properties of the condensed phosphates: VIII, density and surface tension of molten sodium phosphates. *J. Amer. chem. Soc.* **77** (1955) S. 1468 bis 1470.
- [6] COHEN, M. H. und TURNBULL, D.: Molecular transport in liquids and glasses. *J. Chem. Phys.* **31** (1959) S. 1164 bis 1169. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 256.]
- [7] CORBETT, J. D.: Fused salt chemistry. In: SCOTT, A. F. (Hrsg.): *Survey of progress in chemistry*. Vol. 2. New York, London: Academic Press 1964. S. 91–151.
- [8] FLOOD, H. und FÖRLAND, T.: The acidic and basic properties of oxides. *Acta chem. Scand.* **1** (1947) S. 592 bis 604.
- [9] FRENKEL, J.: *Kinetic theory of liquids*. Oxford: Clarendon Press 1946. S. 439–445.
- [10] GLASSTONE, S., LAIDLER, K. J. und EYRING, H.: *The theory of rate processes*. New York, London: McGraw Hill 1941. Internat. stud. ed., Tokyo: Kogakusha Co. S. 552–559.
- [11] GRIMSEHL: *Lehrbuch der Physik*. Bd. 4. Leipzig: Teubner 1959. S. 423–426.
- [12] GRUNER, K.: Untersuchungen an binären Alkalisilicatschmelzen und -gläsern im Bereich zwischen metasilicatischer und disilicatischer Zusammensetzung. Diss. TH Clausthal, Fak. für Bergbau, Hütten- und Masch.-Wes. v. 9. 2. 1968.
- [13] HAASE, R.: Gleichgewichts- und Transporteigenschaften konzentrierter Elektrolytlösungen. *Angew. Chem.* **77** (1965) S. 517–529.
- [14] HANSEN, K. W.: Semiconduction in iron phosphate glasses. *J. electrochem. Soc.* **112** (1965) S. 994–997.
- [15] HOFFMANN, K.: Eine Impedanzanalyse bei Leitfähigkeitsmessungen. *Forschungsber. d. Landes Nordrhein-Westf.* Nr. 867. Köln, Opladen: Westdeutscher Verlag 1960.
- [16] KLEMM, A.: Transport properties of molten salts. In: BLANDER, M. (Hrsg.): *Molten salt chemistry*. New York, London, Sidney: Interscience Publ. 1964. S. 535–606.
- [17] KOSTANYAN, K. A.: Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate (Systeme  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ). (Orig. russ.) *Izv. Akad. Nauk Armensk. SSR, Ser. Khim. Nauk* **11** (1958) S. 65–73.
- [18] KRÖGER, C. und WEISGERBER, P.: Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Natriumsilicatschmelzen. *Z. phys. Chem. N. F.* **18** (1958) S. 90–109.
- [19] LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen*. 6. Aufl. 2. Bd., 7. Teil. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1960. S. 87–89, 116.
- [20] LEVELT, J. M. H. und COHEN, E. G. D.: A critical study of some theories of the liquid state including a comparison with experiment. *Stud. Statist. Mech.* **2** (1964) S. 111–239.
- [21] LEVIN, E. M., ROBBINS, C. R. und McMURDIE, H. F.: *Phase diagrams for ceramists*. Columbus (Ohio): Amer. ceram. Soc. 1964. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 222.]

- [22] MACEDO, P. B. und LITOWITZ, T. A.: On the relative roles of free volume and activation energy in the viscosity of liquids. *J. Chem. Phys.* **42** (1965) S. 245–256.
- [23] MACKENZIE, J. D.: The physical chemistry of simple molten glasses. *Chem. Rev.* **56** (1956) S. 455–470.
- [24] MACKENZIE, J. D.: Semiconducting oxide glasses: general principles for preparation. *J. Amer. ceram. Soc.* **47** (1964) S. 211–214. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 375.]
- [25] MALKIN, V. I.: Messung der Überführungszahl der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ -Schmelzen. (Orig. russ.) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **102** (1955) S. 961–963.
- [26] MALKIN, V. I. und MOGUTNOV, B. M.: Measurement of the transfer number of cations in an  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ -melt. *Russ. J. Inorg. Chem.* **7** (1962) S. 1180.
- [27] MARTIN, R. L.: The activation energy of electrical conductivity in fused electrolytes. *J. Chem. Soc.* 1954, S. 3246–3247.
- [28] MATSEN, J. M. und JOHNSTON, E. F.: Extension of the Andrade equation for viscosity at the normal melting point. *J. Chem. Eng. Data* **5** (1960) S. 531–533.
- [29] MAZURIN, O. V.: Glass in a direct electric field. In: MAZURIN, O. V. (Hrsg.): The structure of glass. Vol. 4. Electric properties and structure of glass. New York: Consultants 1965. S. 5–55. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 33.]
- [30] MÜLLER, G. O.: Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. Leipzig: Hirzel 1957. S. 361.
- [31] MYULLER, R. L.: Die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern mit Ionen-Atom-Bindung. Teil I. (Orig. russ.) *Ž. tekhn. Fiz.* **25** (1955) S. 236–245.
- [32] MYULLER, R. L.: Die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern mit Ionen-Atom-Bindung. Teil II. (Orig. russ.) *Ž. tekhn. Fiz.* **25** (1955) S. 246–255.
- [33] MYULLER, R. L.: Cation mobilities and degree of dissociation of polar groups as functions of the ionic and atomic composition of glass. In: O. Verf.: The structure of glass. Vol. 2. New York: Consultants 1960. S. 215 bis 219. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 400.]
- [34] PEYCHES, I.: Verres et architecture moléculaires. *Mem. Soc. Ing. Civ. France* **109** (1946) S. 143–150. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 128.]
- [35] RAO, B. V. J.: Structure and mechanism of conduction of semiconductor glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **48** (1965) S. 311–319.
- [36] ROE, D. W.: New glass compositions possessing electronic conductivities. *J. electrochem. Soc.* **112** (1965) S. 1005–1009.
- [37] SCHOLZE, H.: Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften. Braunschweig: Vieweg 1965. S. 185, 122. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 435.]
- [38] SCHULZ, I. und HINZ, W.: Über die Konstitution des Glases. *Silikattechn.* **6** (1955) S. 235–241. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 255.]
- [39] SHARTSIS, L., CAPPS, W. und SPINNER, S.: Density and expansivity of alkali borates and density characteristics of some other binary glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **36** (1953) S. 35–43. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 23.]
- [40] 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.]
- [41] STAHLHANE, B.: Über die Systeme aus Boraten und Halogensalzen der Alkalimetalle im Schmelzfluß. II. *Z. Elektrochem.* **36** (1930) S. 404–408.
- [42] STEGMAIER, W. und DIETZEL, A.: Die Bedeutung der Basizität von Glasschmelzen und Versuche zu deren Messung. *Glastechn. Ber.* **18** (1940) S. 297–308, 353–362.
- [43] STEVELS, J. M.: The electric properties of glass. In: FLÜGGE, S.: Handbuch der Physik. Bd. 20. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957. S. 350–391.
- [44] STILLINGER, F. H.: Equilibrium theory of fused salts. In: BLANDER, M. (Hrsg.): Molten salt chemistry. New York, London, Sidney: Interscience Publ. 1964. S. 1–108.
- [45] STUART, D. A. und ANDERSON, O. L.: Application of rate process theory to glass — electrical conductivity. *J. Amer. ceram. Soc.* **36** (1953) S. 27–30. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 419.]
- [46] TICKLE, R. E.: The electrical conductance of molten alkali silicates. I. Experiments and results. *Phys. and Chem. Glasses* **8** (1967) S. 101–112. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 98.]
- [47] TICKLE, R. E.: The electrical conductance of molten alkali silicates. II. Theoretical discussion. *Phys. and Chem. Glasses* **8** (1967) S. 113–124. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 98.]
- [48] WARBURG, E.: Über die Elektrolyse des festen Glases. *Wied. Ann.* **21** (1884) S. 622. Ref. von FULDA, M.: *Sprechsaal* **60** (1927) S. 769–772.
- [49] WILLIAMS, M. L., LANDEL, R. F. und FERRY, J. D.: The temperature dependence of relaxations mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids. *J. Amer. chem. Soc.* **77** (1955) S. 3701–3707.
- [50] WINTERHAGER, H., GREINER, L. und KAMMEL, R.: Untersuchungen über die Dichte und die elektrische Leitfähigkeit von Schmelzen der Systeme  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  und  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *Forschungsber. d. Landes Nordrh.-West. Nr. 1630*. Köln, Opladen: Westdt. Verl. 1966. (47839)

DK 532.731:666.192:541.8:666.1.031.13:546.41'33'284-142

## Auflösung von Kieselglas in einer $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ -Schmelze

Von MARIE TRUHLÁŘOVÁ und OTAKAR VEPŘEK, Prag (Tschechoslowakei)

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

(Eingegangen am 29. April 1968)

Es wird die Auflösungsgeschwindigkeit von Kieselglas in einer Glasschmelze der Zusammensetzung in Gew.-%: 16  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10  $\text{CaO}$  und 74  $\text{SiO}_2$  im Temperaturbereich von 1200 bis 1500 °C bei freier Konvektion untersucht. An Hand der Werte für die Auflösungsgeschwindigkeit wird der Diffusionskoeffizient berechnet, wobei eine Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten festgestellt wird; der Diffusionskoeffizient variiert im Bereich von 1200 bis 1400 °C von  $D = 2,11 \cdot 10^{-8}$  bis  $10,75 \cdot 10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Die Aktivierungsenergie beträgt 39,4 kcal/Mol. Es wird gefunden, daß die Auflösung von Kieselglas in einer Glasschmelze in zwei Schritten verläuft: Bildung von Cristobalit und anschließende Auflösung des Cristobalits. Die Herkunft des Kieselglases hat keinen Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit.

### 1. Experimentelles

#### 1.1. Auflösung von Kieselglas

Mit Hilfe des in [1] beschriebenen Verfahrens wurde die Auflösung von Kieselglas in einer Glasschmelze der Zusammensetzung in Gew.-%: 16  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10  $\text{CaO}$  und 74  $\text{SiO}_2$  bei Temperaturen von 1200, 1300, 1400 und 1500 °C bei freier Konvektion bestimmt. Als sich auf-

lösende Festphase wurden Kieselglasstifte französischer und tschechoslowakischer Herkunft mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet. Der Ofen war im Gegensatz zu dem in [1] verwendeten vertikal angeordnet, er wurde mit einem Silitstab beheizt (Durchmesser 40 mm), wobei die Temperatur mit einem Pt/PtRh-Thermoelement auf  $\pm 1$  grad genau eingestellt werden konnte. In die temperaturkonstante Zone wurde ein Platin-