

# Komplexe Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Strukturparametern von Elektrodengläsern

K. Scholz und B. Thomas

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Analytische Chemie, D-09596 Freiberg

## Complex Relations of Properties and Structural Parameters of Electrode Glasses

**Summary.** Cluster Analysis has been shown to be partially suitable for the classification of glasses. The expansion of the clusters on the *Seger's* diagram allows an investigation of the influence of the different glass components. Variation of the  $\text{SiO}_2$  content results in a smaller change of properties than variation of the  $\text{Na}_2\text{O}/\text{RO}$  relationship. Principal Component Analysis is convenient for showing correlations between the composition of the examined glasses, the glass structure parameters, and the different electrode properties.

Properties of electrodes are mostly influenced by the content of  $\text{Na}_2\text{O}$  and by the kind of the divalent cations. In contrast thereto structure parameters become basically determined by the content of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{RO}$ . The field strength of the divalent cations plays the decisive roll again.

**Keywords.** Electrode glasses; Principal Component Analysis; Cluster analysis.

## Einleitung

Für die Eignung eines Glases [1] zur Herstellung von Glaselektroden sind mehrere, z.T. auf den ersten Blick voneinander völlig unabhängige Eigenschaften von Bedeutung. Das sind neben den Elektrodeneigenschaften [2] (Elektrodenfunktion, Meßkettenwiderstand, Wasserlöslichkeit und linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient) auch quantifizierbare Strukturparameter [3]. Die genannten Glaseigenschaften sind auf den unterschiedlichen Einfluß der einzelnen Glaskomponenten zurückzuführen [4] und stehen somit alle in einem zunächst nicht ersichtlichen Zusammenhang.

Mit Hilfe von multivariaten Methoden, z.B. Hauptkomponentenanalyse und Clusteranalyse, ist es möglich, Aussagen über die komplexen Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften zu gewinnen [5, 6]. Die Grundlage für die Klassifizierung bilden Ergebnisse der systematischen Untersuchung von Gläsern des ternären Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$  (siehe Tabellen 1 und 2). Die Zusammensetzungen der Gläser sind im *Seger*-Diagramm dargestellt (Abb. 1). Gemäß der *Seger*-Formel werden die Oxide in Netzwerkandler und Netzwerkbildner so eingeteilt, daß ein quasibinäres System angenommen werden kann, das sich in einem zweidimensionalen Koordinatensystem darstellen läßt. Die gewählten Zusammensetzungen liegen innerhalb der für Elektroden geeigneten Bereiche, d.h.

**Tabelle 1.** Ergebnisse der systematischen Untersuchung der Elektrodeneigenschaften (Zusammensetzung, Meßkettenwiderstand, Wasserlöslichkeit, linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient, Kationenfeldstärke der zweiwertigen Ionen) von Gläsern des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2^a$

Nr.	$\text{Na}_2\text{O}$	RO	$\text{SiO}_2$	RM (M $\Omega$ )	WL (ml 0.1 M HCl/g Glasgrieß)	$a_{\text{ber}}$ ( $10^{-7} \text{ K}^{-1}$ )	H ( $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )
<b>CaO</b>							
22	0.90	0.10	2.30	0.2	9.1	136	0.33
23	0.90	0.10	2.75	14.0	5.5	121	0.33
24	0.90	0.10	3.20	6.0	2.8	110	0.33
26	0.90	0.10	3.88	102.0	13.0	96	0.33
33	0.80	0.20	2.75	63.0	10.4	114	0.33
43	0.65	0.35	2.75	132.0	2.4	103	0.33
52	0.45	0.55	2.30	> 11000.0	0.9	100	0.33
46	0.65	0.35	3.88	> 11000.0	1.1	82	0.33
42	0.65	0.35	2.30	5370.0	2.9	116	0.33
<b>SrO</b>							
22	0.90	0.10	2.30	106.0	427.0	137	0.28
26	0.90	0.10	3.88	0.1	27.0	96	0.28
43	0.65	0.35	2.75	2090.0	3.1	106	0.28
<b>CdO</b>							
22	0.90	0.10	2.30	> 11000.0	402.5	136	0.32
26	0.90	0.10	3.88	170.0	18.5	96	0.32
43	0.65	0.35	2.75	1300.0	4.3	102	0.32
52	0.45	0.55	2.30	> 11000.0	0.5	98	0.32
<b>ZnO</b>							
26	0.90	0.10	3.88	23.3	11.7	94	0.42
43	0.65	0.35	2.75	22.5	9.5	96	0.42
<b>BaO</b>							
26	0.90	0.10	3.88	107.0	30.0	97	0.24
24	0.90	0.10	3.20	39.0	112.0	111	0.24
23	0.90	0.10	2.75	9.0	299.0	123	0.24
22	0.90	0.10	2.30	1.0	517.0	138	0.24
33	0.80	0.20	2.75	276.0	49.0	118	0.24
43	0.65	0.35	2.75	> 11000.0	5.3	110	0.24
56	0.45	0.55	3.88	2.4	0.7	80	0.24
52	0.45	0.55	2.30	> 11000.0	2.3	112	0.24
<b>BeO</b>							
22	0.90	0.10	2.30	> 11000.0	149.0	134	0.86
26	0.90	0.10	3.88	55.0	14.0	139	0.86
43	0.65	0.35	2.75	93.0	0.8	96	0.86
52	0.45	0.55	2.30	206.0	0.1	86	0.86
56	0.45	0.55	3.88	4280.0	0.3	62	0.86
13	1.00	0.00	2.75	3.8	505.0	129	0.00

(fortgesetzt)

**Tabelle 1.** (Fortsetzung)

Nr.	Na <sub>2</sub> O	RO	SiO <sub>2</sub>	RM (MΩ)	WL (ml 0.1 M HCl/g Glasgrieß)	a <sub>ber</sub> (10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	H (10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup> )
13 <sub>1</sub>	1.00	0.00	2.70	3.8	704.0	129	0.00
16	1.00	0.00	3.76	2.5	109.0	104	0.00
18	1.00	0.00	4.55	5.0	32.0	90	0.00
MgO							
33	0.80	0.20	2.75	2.0	20.0	100	0.45
43	0.65	0.35	2.75	3.0	2.4	97	0.45
52	0.45	0.55	2.30	2.0	10.0	88	0.45
56	0.45	0.55	3.88	2.0	0.7	63	0.45
22	0.90	0.10	2.30	1.0	191.0	134	0.45
23	0.90	0.10	2.75	2.0	85.0	110	0.45
24	0.90	0.10	3.20	3.0	46.0	101	0.45
33 <sub>1</sub>	0.80	0.20	2.50	10.0	21.0	110	0.45

<sup>a</sup> Zu den aufgeführten Ergebnissen ist eine Veröffentlichung in Vorbereitung

**Tabelle 2.** Ergebnisse der NMR-MAS-Strukturuntersuchung (Zusammensetzung, Q-Gruppengehalt, chemische Verschiebung) von Gläsern des Systems Na<sub>2</sub>O–RO–SiO<sub>2</sub><sup>a</sup>

Nr.	Na <sub>2</sub> O	RO	SiO <sub>2</sub>	Q <sup>4</sup> (%)	Q <sup>3</sup> (%)	Q <sup>2</sup> (%)	Q <sup>4</sup> (chV)	Q <sup>3</sup> (chV)	Q <sup>2</sup> (chV)
CaO									
22	0.90	0.10	2.30	24	66	9	−102.7	−90.2	−78.7
23	0.90	0.10	2.75	33	59	8	−104.3	−91.8	−78.5
24	0.90	0.10	3.20	40	54	6	−106.1	−92.9	−80.9
26	0.90	0.10	3.88	48	48	3	−104.4	−90.8	−78.1
33	0.80	0.20	2.75	36	57	7	−104.7	−91.9	−80.3
43	0.65	0.35	2.75	34	56	10	−102.9	−91.7	−79.4
52	0.45	0.55	2.30	30	55	15	−102.5	−91.5	−82.2
46	0.65	0.35	3.88	49	48	3	−107.3	−93.5	−79.7
42	0.65	0.35	2.30	24	60	14	−102.2	−90.5	−80.7
SrO									
22	0.90	0.10	2.30	18	76	6	−101.4	−89.7	−80.3
26	0.90	0.10	3.88	46	47	7	−105.9	−93.0	−82.7
43	0.65	0.35	2.75	33	57	10	−103.6	−91.9	−81.7
CdO									
22	0.90	0.10	2.30	17	76	7	−102.9	−88.7	−79.6
26	0.90	0.10	3.88	50	48	2	−104.6	−91.3	−82.7
43	0.65	0.35	2.75	39	56	5	−102.6	−89.7	−81.6
52	0.45	0.55	2.30	34	57	9	−102.6	−89.7	−81.6
ZnO									
26	0.90	0.10	3.88	51	47	2	−104.5	−91.3	−77.3
43	0.65	0.35	2.75	34	57	9	−102.6	−90.2	−81.5

(fortgesetzt)

**Tabelle 2.** (Fortsetzung)

Nr.	Na <sub>2</sub> O	RO	SiO <sub>2</sub>	Q <sup>4</sup> (%)	Q <sup>3</sup> (%)	Q <sup>2</sup> (%)	Q <sup>4</sup> (chV)	Q <sup>3</sup> (chV)	Q <sup>2</sup> (chV)
<b>BaO</b>									
26	0.90	0.10	3.88	48	45	7	−106.3	−93.2	−84.1
24	0.90	0.10	3.20	40	52	7	−104.2	−90.5	−78.1
23	0.90	0.10	2.75	30	64	3	−102.2	−90.2	−74.9
22	0.90	0.10	2.30	20	72	8	−99.0	−88.6	−76.8
33	0.80	0.20	2.75	30	60	10	−103.2	−91.8	−83.2
43	0.65	0.35	2.75	30	63	7	−103.8	−91.8	−78.9
56	0.45	0.55	3.88	47	50	3	−103.9	−90.7	−77.3
52	0.45	0.55	2.30	29	61	10	−102.0	−90.8	−80.9
<b>BeO</b>									
22	0.90	0.10	2.30	33	67	0	−100.4	−89.5	—
26	0.90	0.10	3.88	60	40	0	−107.4	−93.8	—
43	0.65	0.35	2.75	80	20	0	−102.7	−92.8	—
52	0.45	0.55	2.30	100	0	0	−104.4	—	—
56	0.45	0.55	3.88	100	0	0	−107.3	—	—
<b>MgO</b>									
13	1.00	0.00	2.75	43	55	2	−104.4	−91.3	−83.8
13 <sub>1</sub>	1.00	0.00	2.70	32	65	3	−101.9	−90.1	−80.2
16	1.00	0.00	3.76	49	50	1	−106.4	−93.2	−86.5
18	1.00	0.00	4.55	57	40	3	−106.2	−92.2	−85.5
33	0.80	0.20	2.75	31	64	5	−104.0	−92.0	−81.0
43	0.65	0.35	2.75	34	59	7	−104.0	−93.0	−82.0
52	0.45	0.55	2.30	31	57	12	−104.0	−92.9	−82.4
56	0.45	0.55	3.88	54	41	7	−105.5	−94.6	−83.7
22	0.90	0.10	2.30	34	57	9	−104.2	−93.6	−84.5
23	0.90	0.10	2.75	35	51	14	−106.5	−95.1	−85.9
24	0.90	0.10	3.20	46	53	1	−104.7	−91.8	−82.7
33 <sub>1</sub>	0.80	0.20	2.50	32	64	4	−102.9	−90.7	−83.7

<sup>a</sup> Zu den aufgeführten Ergebnissen ist eine Veröffentlichung in Vorbereitung

alle untersuchten Gläser zeichnen sich durch eine gute Elektrodenfunktion aus. Auf eine Untersuchung der Abhängigkeit dieser Funktion von anderen Eigenschaften mußte aus diesem Grund verzichtet werden.

Die Nummern im *Seeger*-Diagramm entsprechen den Systemnummern (gleiche Zusammensetzung, aber unterschiedliches zweiwertiges Kation).

## Methoden

Um Aussagen über den Einfluß der einzelnen Glaskomponenten erzielen zu können, muß eine Klassifizierung der Gläser erfolgen. Für die Berechnungen wurde das Programm STATGRAPHICS Plus 5.5D genutzt. Bei einer Darstellung der Systeme im Star-Diagramm können Ähnlichkeiten auf Grund ähnlicher Strahllängen erkannt werden (Abb. 2). In dieser Abbildung sind folgende Eigenschaften der Gläser dargestellt: Zusammensetzung (Na<sub>2</sub>O, RO, SiO<sub>2</sub>), Q-Gruppengehalt (Q<sup>4</sup>%,

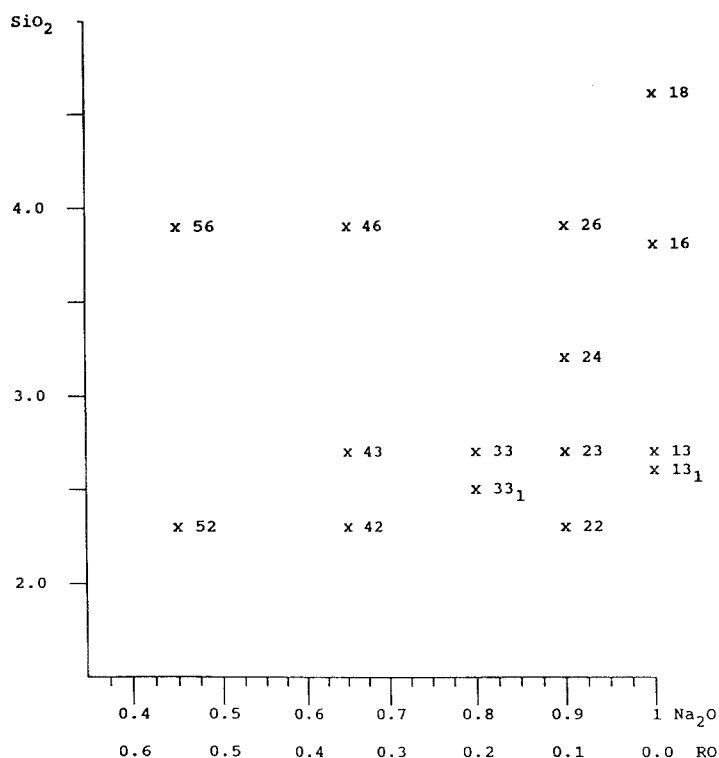


Abb. 1. Darstellung der Zusammensetzung der untersuchten Gläser im Segger-Diagramm

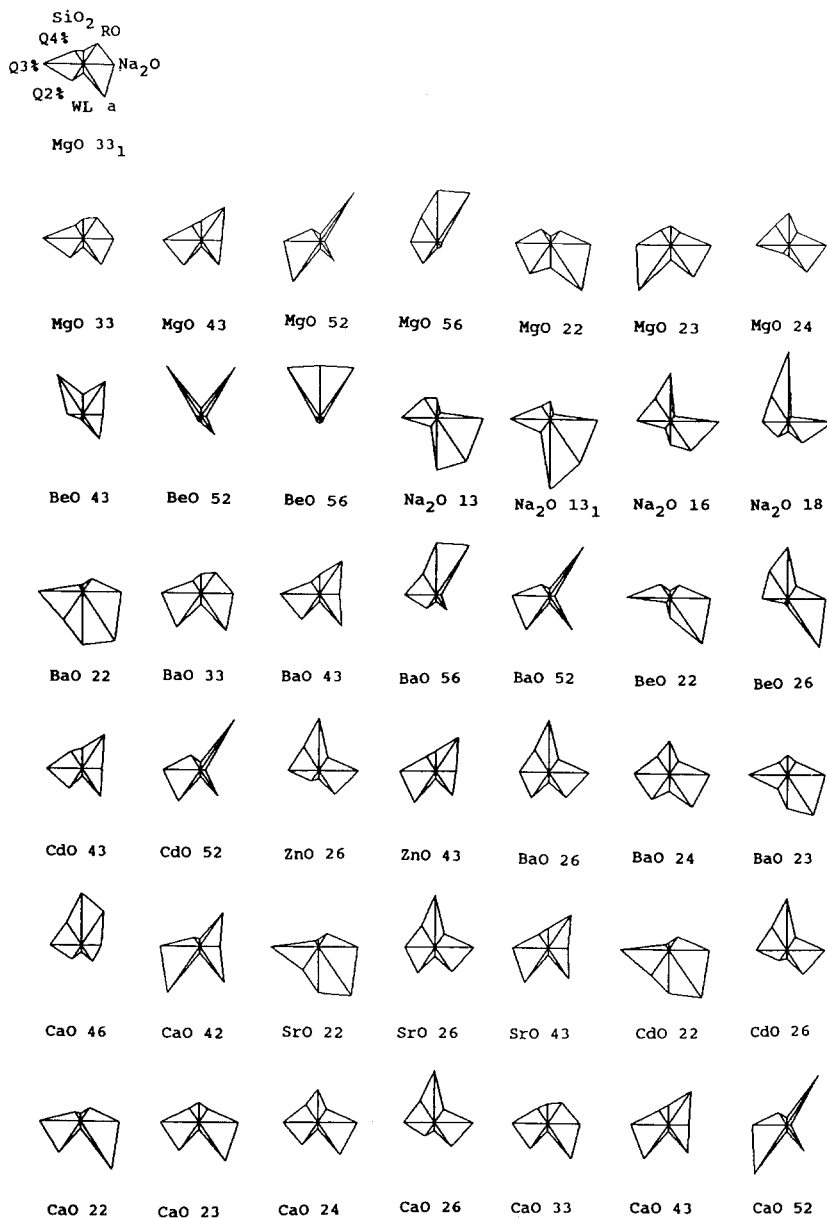
$Q^3\%$ ,  $Q^2\%$ ), Wasserlöslichkeit ( $WL$ ) und linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient ( $\alpha$ ). Gläser mit der Systemnummer 52 fallen z.B. durch den gleich großen Gehalt an RO auf. Die Be-haltigen Gläser erkennt man am Fehlen der  $Q^2$ -Gruppen.

Schon beim ersten Hinsehen kann klar erkannt werden, daß große Unterschiede zwischen den einzelnen Darstellungen bestehen. Durch die großen Unterschiede im Aussehen der abgebildeten Eigenschaften wird deutlich, daß eine Einteilung der Gläser in einzelne Klassen nicht ohne Probleme möglich sein kann. Eine Vorentscheidung über die Klassenanzahl für eine nachfolgende Clusteranalyse ist auf der Grundlage dieser Star-Diagramme nicht möglich.

Zur Klassifizierung der untersuchten Systeme wurde eine hierarchische Clusteranalyse angewandt. Sämtliche Eingabedaten wurden standardisiert; damit konnte eine Wichtung auf Grund der Größenunterschiede der Eigenschaftswerte ausgeschlossen werden. Um die unterschiedlichen zweiwertigen Kationen bei der Clusterung zu berücksichtigen, wurde zusätzlich zu den schon genannten Eigenschaften die Kationenfeldstärke der zweiwertigen Ionen einbezogen.

In der Hauptkomponentenanalyse werden beobachtete Merkmale (Variablen) als Funktion einer Anzahl von hypothetischen Variablen, den Hauptkomponenten, dargestellt. Der Grundgedanke besteht darin, daß die Variablenvektoren als Koordinatenachsen im  $n$ -dimensionalen Raum aufgefaßt werden können. Gesucht wird ein neues Koordinatensystem im  $n$ -dimensionalen Raum, dessen Achsen dem Modell der Hauptkomponenten genügen. Dieses wird durch Drehung des Koordinatensystems im Variablenraum gefunden. Es besteht die Forderung, daß die Hauptkomponenten ein Maximum der gesamten Merkmalsvarianz ausschöpfen sollen. Es wird also die Gesamtvarianz aller Merkmalsvariablen analysiert.

Im Variablendisplay werden Linien, die bei (0,0) beginnen, abgebildet. Sie entsprechen den Richtungsvektoren der Gewichte und repräsentieren die originalen Merkmale. Der Winkel zwischen zwei Linien ist invers proportional zur Korrelation zwischen den Linien (spitzer Winkel: pos. Korrelation; gestreckter Winkel: neg. Korrelation). Im Objektdisplay sind Ähnlichkeiten von Objekten sehr einfach aus deren Anordnung in der Darstellung erkennbar. Eine Überlagerung von Objekt- und Variablendarstellung liefert folgende zusätzliche Information: Merkmale, die bezogen auf



**Abb. 2.** Star-Diagramm (Zusammensetzung,  $Q$ -Gruppengehalt, Wasserlöslichkeit und linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient)

den Koordinatenursprung in derselben Richtung liegen wie eine bestimmte Objektgruppe, zeigen überdurchschnittliche Werte dieser Objekte in den betreffenden Merkmalen an (gegenüberliegende Objekte: kleine Werte).

## Ergebnisse und Diskussion

### Clusteranalyse

Zunächst wurde für das vorliegende Problem die Annahme von 4 Clustern getroffen. Die vorher gezeichneten Star-Diagramme hatten dazu ja keine Hinweise geliefert.

An der Clusterausdehnung kann allerdings schon erkannt werden, daß eine Klassifizierung der Gläser mittels 4 Clustern ungenügend ist. Ca. 80% der Objekte befinden sich im großen Cluster, die restlichen 20% sind auf die drei weiteren Klassen aufgeteilt. Um doch noch Aussagen treffen zu können, wurde die Anzahl der Cluster so erhöht, bis nur noch ca. 50% der Objekte in einem Cluster vereinigt werden. Um das zu erreichen, mußte eine Einteilung in 7–12 Klassen erfolgen. Der Cluster mit der größten Objektmenge befindet sich in der Mitte des untersuchten Zusammensetzungsbereiches. Oberhalb eines  $\text{Na}_2\text{O}$ -*Segger*-Anteils von ca. 0.6 bleibt die dargestellte Verteilung nahezu unverändert.

Als Klassifizierung ist dieses Ergebnis natürlich nicht befriedigend, jedoch können so einige Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften erkannt werden. Die Ausdehnung der Cluster im Zusammensetzungsdiagramm erlaubt Hinweise darauf, welche Glaskomponenten entscheidend für die Eigenschaftsveränderungen sind. Hinsichtlich des  $\text{Na}_2\text{O}/\text{RO}$ -Verhältnisses ist eine Abgrenzung des Clusters zwischen ca. 0.6–0.7 und 0.9 in *Segger*-Anteilen erkennbar, während in Richtung  $\text{SiO}_2$  die Cluster fast alle den Bereich von 2.0–3.0  $\text{SiO}_2$  in *Segger*-Anteilen überstreichen. Folglich bringt eine Erhöhung bzw. Verringerung des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes viel geringere Eigenschaftsänderungen mit sich als eine Veränderung des  $\text{Na}_2\text{O}/\text{RO}$ -Verhältnisses. Die Art der zweiwertigen Kationen scheint bei der Clusterausdehnung eine untergeordnete Rolle zu spielen.

### Hauptkomponentenanalyse

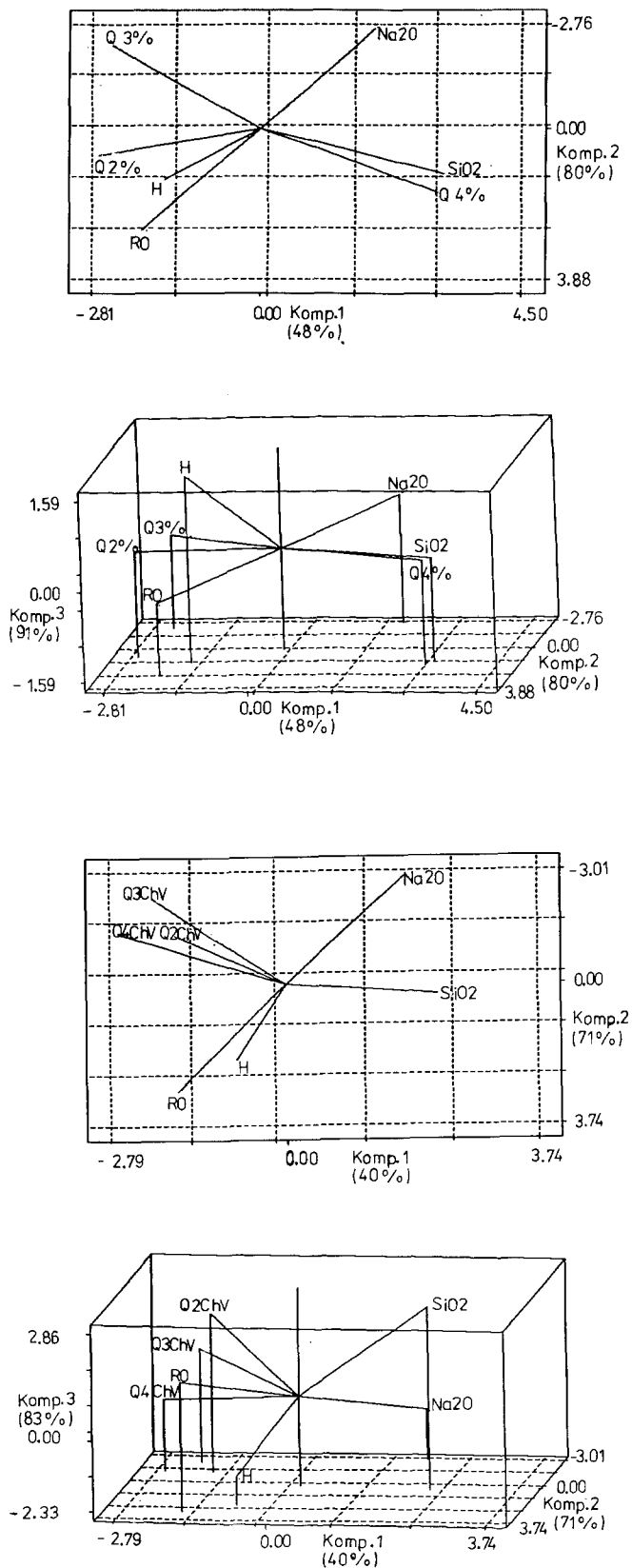
Die Hauptkomponentenanalyse soll zunächst eingesetzt werden, um komplexe Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung, Struktur und Elektrodeneigenschaften an einigen ausgewählten Beispielen aufzuzeigen.

Bei Darstellungen mit Strukturparametern mußte auf die Be-haltigen Gläser verzichtet werden.  $\text{Be}^{2+}$  zeichnet sich durch eine besonders hohe Kationenfeldstärke aus und wird auch teilweise mit in das Netzwerk der Gläser eingebaut. Es treten Be-modifizierte *Q*-Gruppen auf. Diese Gläser zeichnen sich durch extrem überdurchschnittliche Werte in den genannten Eigenschaften aus, so daß die gesamte Darstellung unübersichtlich wird. In den Abbildungen der Elektrodeneigenschaften sind die Gläser mit  $\text{Be}^{2+}$  enthalten.

In einem ersten Datensatz (Abb. 3) sollen die Beziehungen zwischen folgenden Glaseigenschaften und Parametern untersucht werden:  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), Gehalt an zweiwertigen Kationen (RO),  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ( $\text{SiO}_2$ ), prozentualer Anteil der einzelnen *Q*-Gruppen ( $Q^4\%$ ,  $Q^3\%$ ,  $Q^2\%$ ), Kationenfeldstärke der zweiwertigen Ionen (*H*).

Die Berechnung der Hauptkomponenten zeigt, daß mit den ersten beiden Komponenten 80% der Gesamtvarianz erklärt werden können; diese Darstellung ist einfach überschaubar, und einige Beziehungen können gut erkannt werden. Die dritte Hauptkomponente liefert zusätzlich nochmals 11% der Varianz, das System wird demzufolge genauer beschrieben, und die Aussagen sind zuverlässiger. Die Erläuterung der Ergebnisse erfolgt deshalb auch an der Darstellung der ersten drei Komponenten.

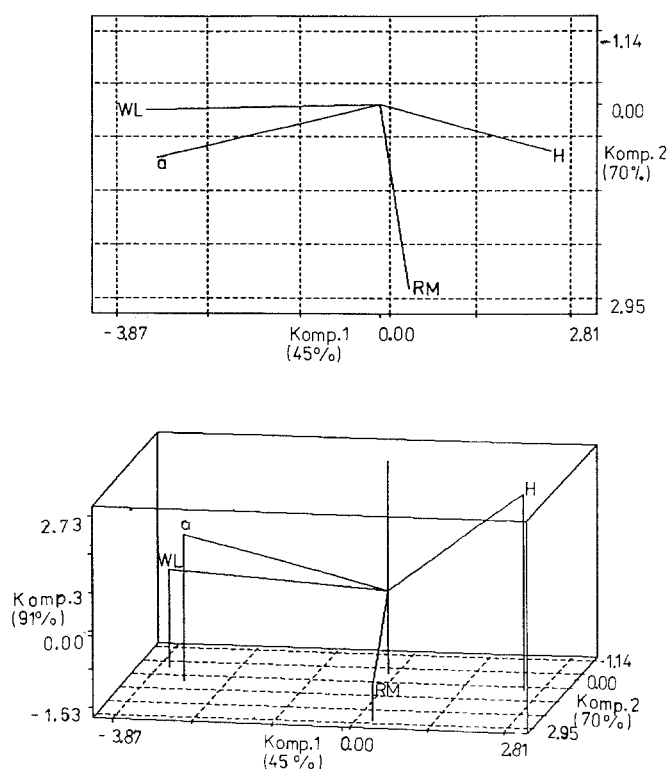
Stellt man die ursprünglichen Variablen in einer Abbildung der ersten drei Komponenten dar, ist folgendes erkennbar:



**Abb. 3.** Variablendarstellung der Abhängigkeit des  $Q$ -Gruppengehaltes von der Zusammensetzung der Gläser und der Kationenfeldstärke der zweiwertigen Ionen

**Abb. 4.** Variablendarstellung der Abhängigkeit der  $^{29}\text{Si}$  chemischen Verschiebung von der Zusammensetzung der Gläser und der Kationenfeldstärke der zweiwertigen Ionen



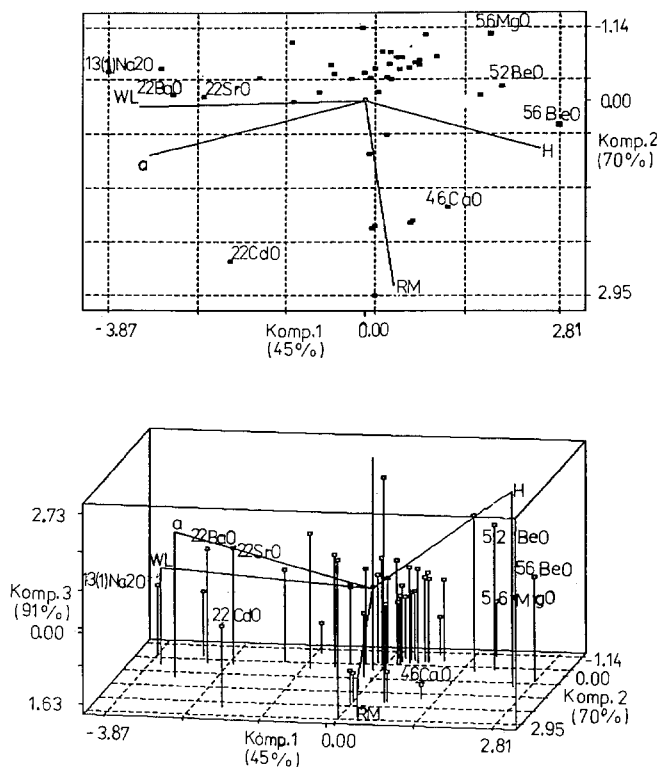


**Abb. 5.** Variablendarstellung des Zusammenhanges zwischen Elektrodeneigenschaften und Kationenfeldstärke der zweiwertigen Ionen

Der prozentuale Anteil an  $Q^4$ -Gruppen korreliert eng mit dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ( $\text{SiO}_2$  = Netzbildner). Die Linien der anderen  $Q$ -Anteile liegen gegenüber. Die Linie der  $Q^{2\%}$  befindet sich eng zwischen den Linien für RO-Gehalt und Kationenfeldstärke. Mit einer Erhöhung der RO-Menge und steigender Kationenfeldstärke kommt es zu einer zunehmenden Dismutation von  $Q^{3\%}$  zu  $Q^{4\%}$  und  $Q^{2\%}$ . Die Linien von RO und  $\text{Na}_2\text{O}$  liegen einander gegenüber (Summe der Netzwerk-wandler = 1).

In einem zweiten Datensatz (Abb. 4) werden Beziehungen zwischen folgenden Eigenschaften aufgezeigt: Zusammensetzung ( $\text{Na}_2\text{O}$ , RO,  $\text{SiO}_2$ ), chemische Verschiebung ( $Q4\text{ChV}$ ,  $Q3\text{ChV}$ ,  $Q2\text{ChV}$ ), Kationenfeldstärke ( $H$ ). Mit der Berechnung der Hauptkomponenten wird erkennbar, daß mit den ersten beiden Komponenten 71% der Gesamtvarianz erklärt werden können, die dritte liefert weitere 12%. Bei der Darstellung im Variablendisplay fällt die negative Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt auf. Mit steigendem Gehalt an  $\text{SiO}_2$  tritt eine Hochfeldverschiebung auf (kleinere Werte). Die Linien der einzelnen  $Q$ -Einheiten weisen spitze Winkel auf, es besteht eine positive Korrelation.

In einem dritten Datensatz (Abb. 5) werden die Elektrodeneigenschaften gesondert betrachtet: Wasserlöslichkeit ( $WL$ ), Meßkettenwiderstand ( $RM$ ), linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient ( $a$ ) und Kationenfeldstärke der zweiwertigen Ionen ( $H$ ). Mit den ersten beiden berechneten Hauptkomponenten können 70% der Gesamtvarianz erklärt werden, die dritte Komponente liefert zusätzlich nochmals 21%. Gut erkennbar in der Variablendarstellung ist der spitze Winkel zwischen  $WL$  und  $a$ ; beide Parameter sind vom Natriumgehalt der Gläser abhängig.

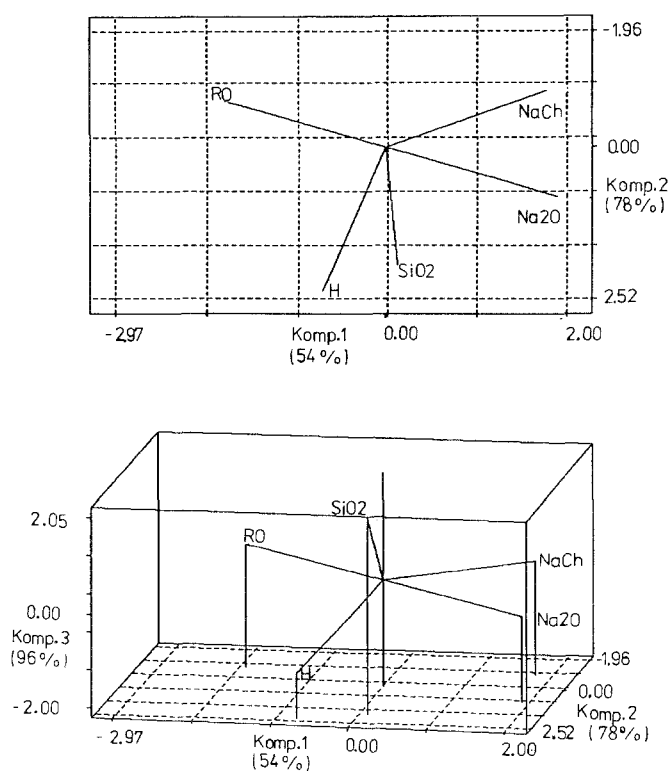


**Abb. 6.** Überlagerung von Objekt- und Variablendarstellung des Zusammenhanges zwischen Elektrodeneigenschaften und Kationenfeldstärke der zweiwertigen Ionen

Betrachtet man die dreidimensionale Darstellung, kann folgende Information zusätzlich gewonnen werden: *RM* und *H* weisen gegenüberliegende Linien auf. Das bedeutet, daß der Meßkettenwiderstand der Gläser mit abnehmender Kationenfeldstärke steigt. Anders gesagt, die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Kationenfeldstärke zu, sie wird nicht nur durch den Gehalt an Natriumionen bestimmt, sondern auch durch deren Beweglichkeit. Mit steigender Feldstärke der zweiwertigen Ionen wächst die Beweglichkeit der  $\text{Na}^+$ -Ionen. Das bedeutet, daß die polarisierende Wirkung der zweiwertigen Kationen groß genug ist, um über mehrere Bindungen ( $-\text{R}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ ) hinweg einen Einfluß auf die Bindung der Natriumionen auszuüben. *H* zeigt zu *WL* und *a* eine negative Korrelation. Anhand dieses Datensatzes soll ein Beispiel für die Aussagemöglichkeiten der Überlagerung von Variablen- und Objektdisplay aufgezeigt werden (Abb. 6).

In der Mitte des oberen Bereiches der Darstellung befindet sich der größte Teil der untersuchten Objekte. Sie sind sich in den dargestellten Eigenschaften sehr ähnlich. Die Richtungsvektoren von *WL* und *a* zeigen zur linken Seite der Darstellung. Dort befinden sich auch die Objekte, die sich durch besonders große Wasserlöslichkeit und einen großen Ausdehnungskoeffizienten auszeichnen. Das sind die binären Natriumgläser und Gläser mit der Systemnummer 22. Sie besitzen alle einen sehr großen Natriumgehalt. Die Be- und die Mg-haltigen Gläser befinden sich auf der rechten Seite der Darstellung, zu der der Richtungsvektor der Kationenfeldstärke zeigt.

In einem vierten Datensatz (Abb. 7) wurden die Beziehungen zwischen der  $^{23}\text{Na}$ -chemischen Verschiebung, der Zusammensetzung und der Kationenfeldstärke



**Abb. 7.** Variablendarstellung der Abhängigkeit der  $^{23}\text{Na}$  chemischen Verschiebung von der Zusammensetzung der Gläser und der Kationenfeldstärke der zweiwertigen Ionen

untersucht:  $^{23}\text{Na}$ -chemische Verschiebung (NaCh), Zusammensetzung ( $\text{Na}_2\text{O}$ , RO,  $\text{SiO}_2$ ), Feldstärke der zweiwertigen Kationen (H).

Die Berechnung der ersten beiden Hauptkomponenten liefert 78% der Gesamtvarianz, mit der dritten Komponente werden 96% beschrieben. Die Linien von NaCh und RO, bzw. NaCh und H liegen einander gegenüber. Das bedeutet, daß mit steigendem RO-Gehalt und steigender Kationenfeldstärke der zweiwertigen Ionen eine starke Verschiebung des Signals zu höherem Feld auftritt. Offensichtlich spiegelt sich auch hier die polarisierende Wirkung der zweiwertigen Kationen auf die Natriumionen wider.

Die negative Korrelation zwischen  $\text{Na}_2\text{O}$  und RO kommt dadurch zustande, daß die Summe der Netzwerkandler gleich 1 ist. Das verursacht auch die positive Korrelation zwischen NaCh und  $\text{Na}_2\text{O}$ .

### Schlußfolgerung

Die gemachten Ausführungen zeigen deutlich, daß keine speziellen Glaskomponenten für bestimmte Eigenschaften verantwortlich sind. Es bestehen komplexe Zusammenhänge. Der Einfluß einzelner Komponenten ist nur schwer erkennbar.

Die Clusteranalyse erwies sich als nur bedingt geeignet zur Klassifizierung der Elektrodengläser. Die Clusterausdehnung im Zusammensetzungsdiagramm erlaubt jedoch Hinweise darauf, welche Glaskomponenten entscheidend für Eigenschaftsveränderungen sind. Die Erhöhung bzw. Verringerung des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes bringt viel geringere Eigenschaftsveränderungen mit sich als eine Veränderung des

Na<sub>2</sub>O/RO-Verhältnisses. Im mittleren untersuchten Zusammensetzungsbereich spielt die Art des zweiwertigen Kations eine untergeordnete Rolle.

Die Berechnung der Hauptkomponenten ist sehr gut geeignet für die Aufdeckung komplexer Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung, Eigenschaften und Struktur.

Leitfähigkeit und demzufolge der Meßkettenwiderstand und die Wasserlöslichkeit werden durch die Natriumionen verursacht. Diese haben auch einen großen Einfluß auf den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die genannten Eigenschaften werden aber nicht nur durch den Gehalt an Na<sup>+</sup>-Ionen bestimmt, sondern zusätzlich durch deren Beweglichkeit. Diese wird entscheidend durch die Art der zweiwertigen Kationen (Kationenfeldstärke) bestimmt.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann gefolgert werden, daß die Elektrodeneigenschaften hauptsächlich durch den Natriumgehalt und durch die Art der zweiwertigen Kationen bestimmt werden.

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen sehen etwas anders aus. SiO<sub>2</sub> als Netzwerkbildner bewirkt die Bildung von Q<sup>4</sup>-Einheiten. Das Verhältnis Q<sup>3</sup>/Q<sup>2</sup> wird aber von Menge und Art des RO-Gehaltes beeinflusst. Das ist an der zunehmenden Abweichung vom binären Modell mit steigender Kationenfeldstärke der zweiwertigen Ionen erkennbar:

– ohne RO: binäres Modell;

– mit RO: zunehmende Dismutation mit steigender Kationenfeldstärke;

$2Q^3 \rightarrow Q^4 + Q^2$  = Annäherung an statistisches Modell.

Das erklärt die positive Korrelation zwischen RO-Gehalt und den Anteilen an Q<sup>2</sup>-Gruppen. Mit einer Abnahme der SiO<sub>2</sub>-Menge tritt eine Tieffeldverschiebung auf.

Diese Beobachtungen erlauben die Schlußfolgerung, daß die Strukturparameter (im Gegensatz zu den Elektrodeneigenschaften) im wesentlichen durch die Gehalte an SiO<sub>2</sub> und RO bestimmt werden. Die Kationenfeldstärke der zweiwertigen Ionen spielt aber auch hier eine entscheidende Rolle.

Über den Q<sup>2</sup>-Gruppengehalt müßte sich ein Zusammenhang zwischen Strukturparametern und Elektrodeneigenschaften herstellen lassen. Da aber gerade dieser Parameter am stärksten mit Fehlern behaftet ist, können keine befriedigenden Rückschlüsse auf die anderen Eigenschaften gezogen werden.

## Dank

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeit.

## Literatur

- [1] Vogel W (1992) Glaschemie. Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo
- [2] Schwabe K (1976) pH-Meßtechnik. Theodor Steinkopf, Dresden
- [3] Grimmer A-R, Thomas B, Seifert G, Sarv P (1990) Magn Res Chem **28**: 597
- [4] Ehrentreich F, Nofz M, Bartel H-G (1993) Monatsh Chem **124**: 659
- [5] Seifert G, Thomas B, Bartel H-G, Nofz M (1990) Z Chem **30**: 258
- [6] Nofz M, Himmel B, Gerber Th, Ehrentreich F (1992) J Non-Cryst Solids **143**: 191