

- [23] HAVEN, Y. und VERKERK, B.: Diffusion and electrical conductivity of sodium ions in sodium silicate glasses. *Phys. and Chem. Glasses* **6** (1965) S. 38–45. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 226.]
- [24] SKOV, C. P. und PEARLSTEIN, E. A.: Nonlinear ionic conductivity in alkali halide crystals. *Phys. Rev.* **137** (1965) S. A 1483–1495.
- [25] BEAN, C. P., FISHER, J. C. und VERMILYEA, D. A.: Ionic conductivity of tantalum oxide at very high fields. *Phys. Rev.* **101** (1956) S. 551–554.
- [26] MYULLER, R. L.: Beweglichkeit der Kationen und Dissoziationsgrad der polaren Gruppen als Funktion der ionalatomaren Zusammensetzung von Glas. (Orig. russ.) In: *Stekloobraznoe Sostojanie*. Moskau: Verlag AN SSSR 1959. S. 245.
- [27] OWEN, A. E.: Electric conduction and dielectric relaxation in glass. In: BURKE, J. E. (Hrsg.): *Progress in ceramic science*. Vol. 3. New York und Paris: Pergamon Press 1963. S. 77. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 405.]
- [28] URNES, S.: X-ray diffraction studies on alkali distribution in silicate glasses. Vortrag auf dem 8. Internationalen Glaskongreß 1. bis 6. Juli 1968 in London. (48210)

DK 539.213.1:666.11.01:537.311.3:666.113.31'273:666.113.31'185

## Struktur und Eigenschaften von Gläsern und glasbildenden Schmelzen

### Teil II. Elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate und -phosphate — Strukturmodell und Deutung\*)

Von KLAUS-PETER MÜLLER, Clausthal

(Auszugsweise vorgetragen auf der 42. Glastechnischen Tagung am 16. 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)

Die elektrische Leitfähigkeit von Alkaliboratschmelzen mit 15 bis 50 Mol-% Alkalioxid steigt bei konstanter Temperatur mit wachsendem Alkalioxidgehalt stark an. Die elektrische Leitfähigkeit von Alkaliphosphatschmelzen dagegen ändert sich bei konstanter Temperatur im Konzentrationsintervall von 50 bis 66,7 Mol-% Alkalioxid nicht. Es wird gezeigt, daß das unterschiedliche Verhalten nicht durch Änderungen der Viskosität der Schmelzen erklärt werden kann. Für Alkaliboratschmelzen wird das Strukturmodell eines Polyelektrolyten mit atomar inhomogener Ladungsverteilung entwickelt, das quantitativ den Verlauf der Leitfähigkeitsisothermen von Alkaliboratschmelzen beschreibt. Es wird gezeigt, daß in Alkaliboratschmelzen die Bildung von Ionen-Ionen-Assoziaten angenommen werden muß.

Bei Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Alkaliboraten und -phosphaten zeigte es sich, daß beträchtliche Unterschiede im Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate und -phosphate als Funktion von der Temperatur und der Schmelzzusammensetzung aufgefunden wurden [31]. Während die Äquivalentleitfähigkeit geschmolzener Alkaliphosphate praktisch von der Zusammensetzung unabhängig ist und die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Alkaliphosphatschmelzen durch einen Formalismus entsprechend einer Gleichung vom Arrhenius-Typ beschrieben werden kann, zeigen Alkaliboratschmelzen eine stark von der Schmelzzusammensetzung abhängige Äquivalentleitfähigkeit und im Temperaturverlauf bei konstanter Schmelzzusammensetzung Abweichungen von der Arrhenius-Geraden. Ihrem Leitfähigkeitsverhalten nach kann man in Analogie zur Terminologie wäßriger Elektrolyte die Alkaliphosphatschmelzen als praktisch sich ideal verhaltende Elektrolyte auffassen. Dann sollte man jedoch die Leitfähigkeitseigenschaften von Alkaliboratschmelzen und ihre Abweichungen vom idealen Verhalten durch die Eigenschaften realer Elektrolyte erklären. Im folgenden wird daher eine Interpretation der Leitfähigkeitseigenschaften von Alkaliboratschmelzen durch Eigenschaften realer, geschmolzener Elektrolytsysteme gegeben. Zum Vergleich werden Eigenschaften von Alkaliphosphatschmelzen zusammengefaßt. Die der Betrachtung zugrunde liegenden Meßergebnisse sind Teil I dieser Untersuchungen entnommen [31].

#### 1. Struktur geschmolzener Alkaliborate und -phosphate

Die Struktur geschmolzener Alkaliborate ist umstritten. Während BOCKRIS und MELLORS [9] und

SOLOMIN [38] in Boratschmelzen die Existenz diskreter Anionen annehmen, betrachten andere Verfasser die Existenz diskreter Boratanionen als zweifelhaft [42, 52]. BOCKRIS und MELLORS [9] entwerfen ein Bild für die von ihnen angenommenen Boratanionen, wonach deren aufbauende Struktureinheiten B–O-Sechs-, Acht- und Zwölfringe darstellen. Oberhalb 50 Mol-% Alkalioxidgehalt sollen dann in zunehmendem Maße kettenförmige Anionen mit der Struktureinheit  $B_nO_{2n+1}^{(n+2)-}$  entstehen. Ähnliche Anschauungen vertritt KROGH-MOE [23 bis 27] über die Struktur von Alkaliboratgläsern.

Für die Struktur von Alkaliphosphaten wird im allgemeinen der Aufbau als kettenförmiges Polymer angenommen, wenn der Alkalioxidgehalt 50 Mol-% überschreitet [34 bis 36, 40, 43, 48, 50, 51]. Diese Vorstellung, die auf papierchromatografischen Untersuchungen an abgeschreckten Schmelzproben beruht, ist nach MEADOWCROFT und RICHARDSON [29] unterhalb von etwa 2000 °K auch auf geschmolzene Phosphate anwendbar. Von infrarotspektroskopischen Untersuchungen über die Struktur von Alkaliborat- und -phosphatgläsern wird in Teil III dieser Arbeit berichtet.

##### 1.1. Struktur geschmolzener Alkaliborate auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen

BOCKRIS und MELLORS [9] vergleichen die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Bleiborate und -silicate. Sie werten ihre Untersuchungen entsprechend einer Gleichung vom Arrhenius-Typ aus. Die sich ergebende Aktivierungswärme  $\Delta H_{\ddagger}^*$  zeigt in Abhängigkeit vom PbO-Gehalt der Schmelzen für Bleiborate und Blei-

\*) 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 am 9. Februar 1968.

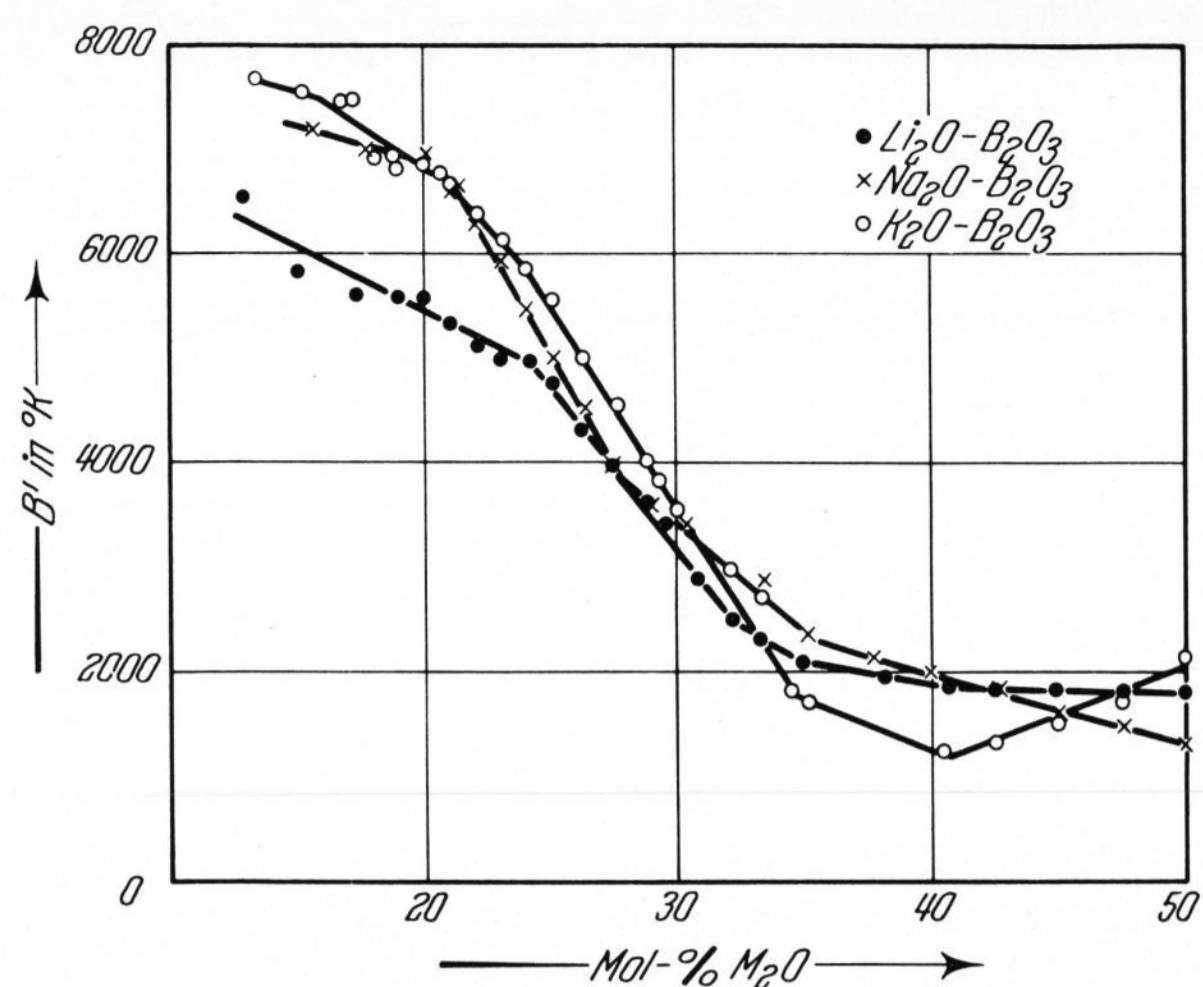


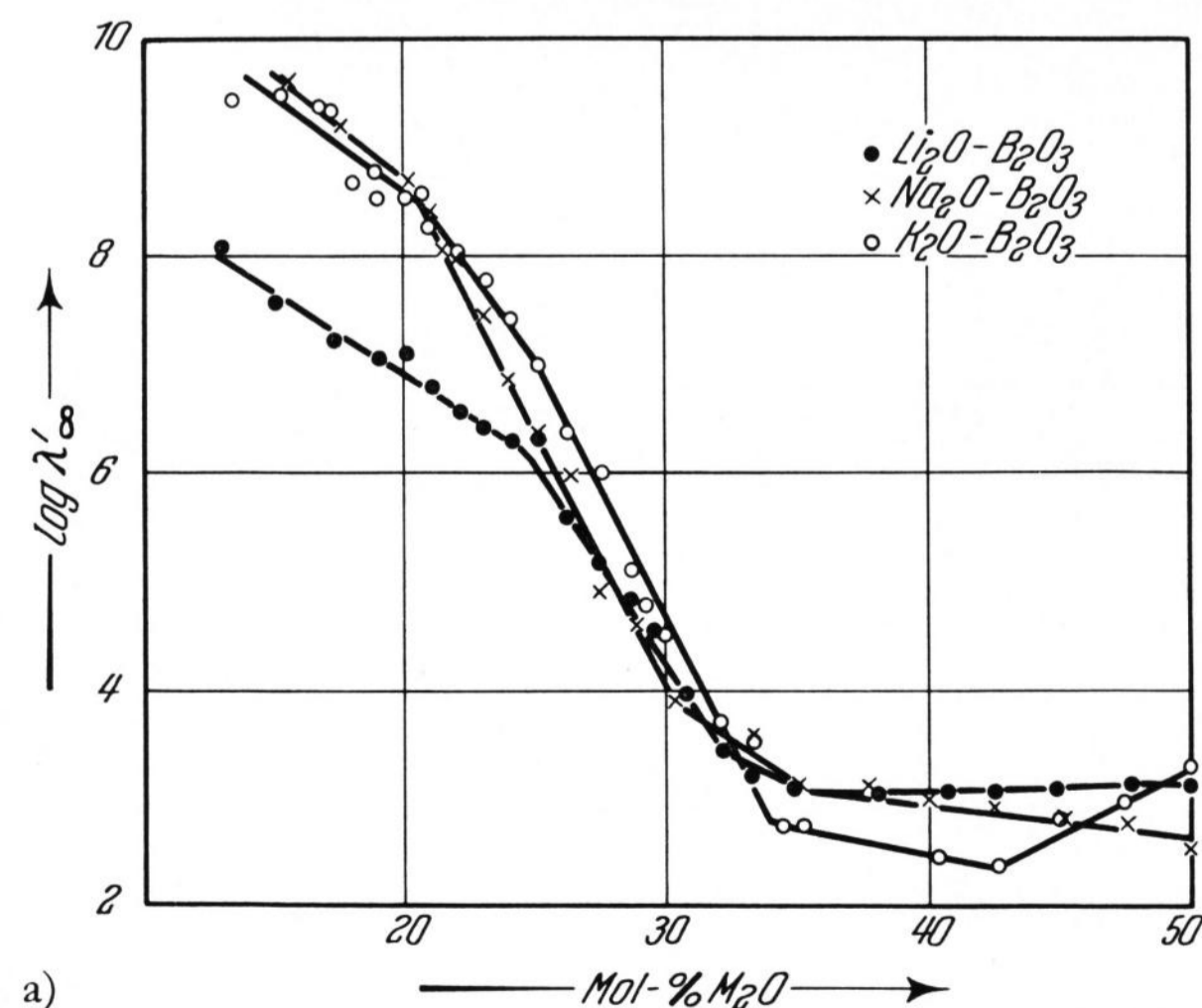
Bild 1. Abhängigkeit der Konstanten  $B'$  von der Zusammensetzung der Alkaliboratschmelzen nach MÜLLER [31].

silicate einen gleichartigen Kurvenverlauf. BOCKRIS und MELLORS schließen daraus, daß Boratschmelzen aus ähnlichen Struktureinheiten aufgebaut werden wie Silicatschmelzen, deren diskrete Ionenstruktur BOCKRIS in vielen Publikationen beschreibt [3 bis 9]. Zur Beschreibung eigener Meßwerte wurde die empirische Gleichung verwendet

$$\log \lambda_{\text{exp.}} = \log \lambda'_{\infty} - C_{\lambda} \cdot T - B'/T. \quad (1)$$

Der Summand  $B'/T$  besitzt hierin die Bedeutung einer relativen Aktivierungswärme. Trägt man die Werte  $B'$  gegen die Zusammensetzung der Alkaliboratschmelzen auf, so entsteht ein mit steigendem Alkalioxidgehalt stetig abnehmender Kurvenverlauf. Der von BOCKRIS und MELLORS [9] erhaltene Verlauf, in dem nur eine sehr geringe Änderung von  $B'$  mit dem  $\text{PbO}$ -Gehalt der Schmelzen im untersuchten Konzentrationsbereich gefunden wird, läßt sich nicht bestätigen<sup>1)</sup>. Bild 1 zeigt die Abhängigkeit von  $B'$  von der Schmelzzusammensetzung. Bilder 2a und b zeigen, daß auch die Konstanten  $\log \lambda'_{\infty}$  und  $C_{\lambda}$  stark mit dem Alkalioxidgehalt variieren.

<sup>1)</sup> Im Bereich von etwa 10 bis 40 Mol-%  $\text{PbO}$  finden BOCKRIS und MELLORS [9] eine Variation von  $B'$  von etwa 3300 bis 3700 °K.



a) Bilder 2a und b. Abhängigkeit der Konstanten  $\log \lambda'_{\infty}$  und  $C_{\lambda}$  von der Zusammensetzung der Alkaliboratschmelzen nach MÜLLER [31].

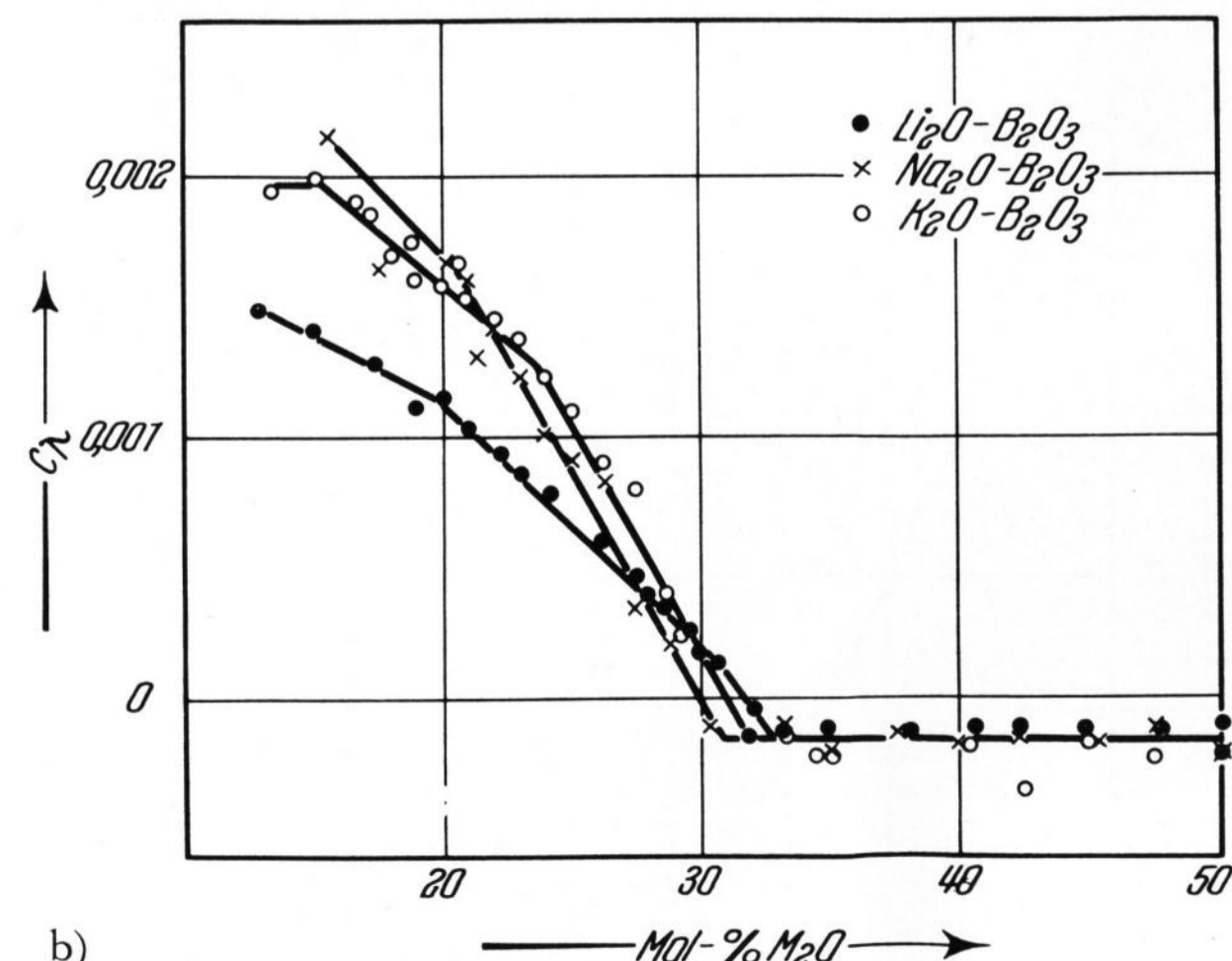
Nimmt man jedoch an, daß die geschmolzenen Alkaliborate diskrete Boratanionen enthalten, die nur in bestimmten Konzentrationsintervallen beständig sind [9], so sollten sich ähnliche Erscheinungen beobachten lassen, wie sie im idealisierten Fall durch die Leitfähigkeitstypen von KLOTSCHKO [2, 28] für Gemische geschmolzener Salze dargestellt werden. Selbst wenn man jedoch die Äquivalentleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schmelzzusammensetzung aufträgt, sind keine Kurvenänderungen zu verzeichnen, die die Annahme diskreter Ionen in Alkaliboratschmelzen rechtfertigen. Aus dem eigenen Befund muß daher geschlossen werden, daß aus Leitfähigkeitsmessungen keine Gründe abzuleiten sind, die zwingend zur Annahme diskreter Ionen führen.

### 1.2. Elektrische Leitfähigkeit und Viskosität

Wie MÜLLER [31] zeigt, besteht ein grundsätzlicher Unterschied im Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zwischen Alkaliborat- und Alkaliphosphatschmelzen. Die Diskussion in Abschnitt 1.1. zeigt jedoch, daß kein zwingender Grund vorhanden ist, für geschmolzene Alkaliborate eine Struktur aus diskreten Ionen anzunehmen, über die in der Literatur berichtet wird. Man kann mit SHARTSIS [37] argumentieren, daß der Leitungsmechanismus von Alkaliboratschmelzen ein Grothuss-Mechanismus ist. Dann müssen aber auch die stöchiometrischen Bedingungen für einen Grothuss-Mechanismus erfüllt sein. Man kann weiterhin annehmen, daß der Leitfähigkeits-Konzentrationsverlauf als Folge der sich ändernden Viskosität gedeutet werden kann. Dann sollte jedoch das Walden-Produkt, das sich formal aus dem STOKES-EINSTEINSCHEN und dem NERNST-EINSTEINSCHEN Gesetz ergibt, Auskunft darüber geben, ob die Änderung der Viskosität die Äquivalentleitfähigkeit genügend korrigiert. In den Bildern 3a und b wurde zu Vergleichszwecken der Konzentrationsverlauf des Walden-Produktes für Natriumphosphat- und Alkaliboratschmelzen unter Verwendung der Viskositätsangaben von VAN WAZER [10] und SHARTSIS [37] eingetragen. Verwendet wird hier das verallgemeinerte Walden-Produkt nach EVSTROPJEV [14]

$$\lambda^n \eta = \text{const.},$$

wobei  $n$  willkürlich 1 gesetzt wird.  $\eta$  stellt hierin die



a)  $\log \lambda'_{\infty}$ , b)  $C_{\lambda}$ .

Viskosität dar. Wie die Bilder 3a und b zeigen, ist der Kurvenverlauf für Borat- und Phosphatschmelzen unterschiedlich. Die Äquivalentleitfähigkeit der Alkaliborat-schmelzen läßt sich nicht durch Änderung der Viskosität der Schmelzen deuten. Eine andere Argumentation ergibt sich, wenn man die unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit der Alkaliborat- und Alkaliphosphatschmelzen auf strukturelle Eigenheiten der polymeren Schmelzen zurückführt.

### 1.3. Strukturmodell

Eine einheitliche Beschreibung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit geschmolzener Alkaliborate und Alkaliphosphate kann vorgenommen werden, wenn man das schon von MYULLER [32, 33] und von KATCHALSKY [21] verwendete Modell eines Polyelektrolyten mit atomar inhomogener Ladungsverteilung anwendet. MYULLER [32, 33] verwendet dieses Modell zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit von Boratgläsern. KATCHALSKY [21] beschreibt mit seiner Hilfe Eigenschaften von polymeren Elektrolyten. Man kann vereinfachend die einzelnen Bausteine des anionischen Polyelektrolyten durch Kugeln ersetzen und annehmen, daß die Ladung brückenbildender Sauerstoffionen durch benachbarte  $B^{3+}$ - oder  $P^{5+}$ -Ionen kompensiert wird. Dann sind nur solche Kugeln nach außen hin negativ geladen, die ein nicht-brückenbildendes Sauerstoffion beinhalten. Eine Vielzahl von Kugeln baut jeweils ein Molekül des anionischen Polyelektrolyten auf. Man muß dann innerhalb des Moleküls zwischen Kugeln, die elektrisch neutral sind, und solchen, die eine wirksame elektrische Ladung tragen, unterscheiden. Die Ladungsverteilung in einem derartigen Polyelektrolyten ist atomar inhomogen. Die Kugeln sind miteinander innerhalb eines Polyelektrolytmoleküls verbunden. Das Modell aus einzelnen ungeladenen Kugeln von COHEN und TURNBULL [11] wird damit durch ein Modell aus miteinander verbundenen, sich durch ihre elektrische Ladung unterscheidenden Kugeln ersetzt. Dieses Modell ist jedoch sperrig. Man kann daher voraussetzen, daß das freie Volumen nicht mehr entscheidend für die Mög-

lichkeit ist, daß ein gegenüber den Kugeln des Modells kleines Kation einen Platzwechsel vollzieht.

### 2. Auswirkung der Modellvorstellung auf den theoretischen Verlauf der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit

Die Diskussion über die Auswirkungen der Modellvorstellung wird in den folgenden Abschnitten auf eine Diskussion der aus der EYRINGSchen Anschauung folgenden Beziehung (7), (8) und (9) im Teil I dieser Arbeit [31] begrenzt. Auf eine theoretische Berechnung von  $\lambda'_{\infty}$  muß verzichtet werden, da die theoretische Bedeutung der Aktivierungsentropie bisher ungeklärt ist [4].

Den aus der EYRINGSchen Ableitung folgenden Beziehungen

$$\log \lambda_{\text{ideal}} = \log \lambda'_{\infty} - B'_\lambda/T, \quad (2)$$

(vgl. Gleichung (7) nach [31])

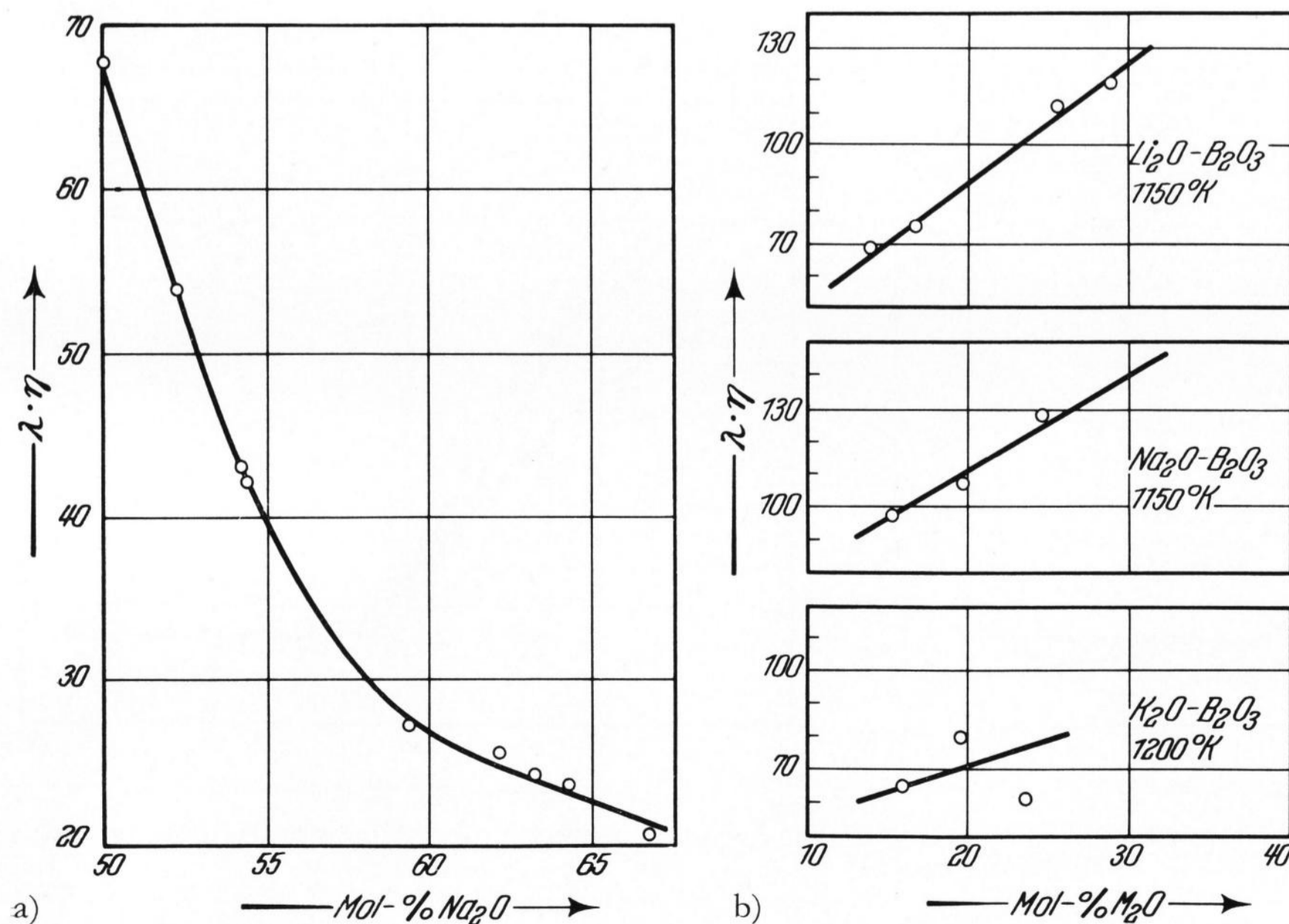
$$\log \lambda'_{\infty} = \log \lambda_{\infty} + \Delta S^*/2,3 R, \quad (3)$$

(vgl. Gleichung (8) nach [31])

$$B'_\lambda = \Delta H^*/2,3 R, \quad (4)$$

(vgl. Gleichung (9) nach [31]),

in denen  $\lambda_{\infty}$  eine Konstante,  $\Delta S^*$  die Aktivierungsentropie,  $\Delta H^*$  die Aktivierungsenthalpie,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $\lambda_{\text{ideal}}$  die Äquivalentleitfähigkeit bedeuten, liegt zugrunde, daß sich das Potential für zwei Gleichgewichtspositionen für das platzwechselnde Partikel nicht sehr unterscheidet [15]. Für das Modell des Platzwechsels eines Kations in der Umgebung eines polymeren Anions mit atomar inhomogener Ladungsverteilung wird jedoch die in Bild 4 gezeigte Potentialkurve 1 ungünstig und muß durch die in Bild 4 gezeigte Potentialkurve 2 ersetzt werden. Im ungestörten Gleichgewicht werden sich die Kationen überwiegend dort aufhalten, wo das Potentialminimum tiefer ist, das heißt an Positionen, in denen auch die negative Gegenladung am größten ist. Diese Positionen sind modellmäßig durch die Anwesenheit



Bilder 3a und b. Walden-Produkt für verschiedene Schmelzen, a) Natriumphosphatschmelzen, b) Alkaliboratschmelzen.

eines elektrisch geladenen Kugelbausteins des anionischen Polyelektrolyten gekennzeichnet. Ihr entspricht Position I in Bild 4 (Kurve 2). Die Beweglichkeit eines Kations ist aber in Position II (Kurve 2) größer als in Position I. Die elektrische Leitfähigkeit einer Substanz wird überwiegend durch die Beweglichkeit des am leichtesten beweglichen Ions bestimmt. Man kann diesem Umstand, daß zwei unterschiedliche Positionen zur Aufnahme der Kationen in einer glasbildenden Schmelze zur Verfügung stehen, durch Berechnung des im thermischen Gleichgewicht vorhandenen Besetzungsverhältnisses für die Positionen I und II Rechnung tragen. Die zu lösende Aufgabe entspricht damit der Berechnung des Dissoziationsgrades  $\alpha$  der Kationen aus Position I, wobei der Potentialunterschied zwischen beiden Positionen durch ein Coulomb-Potential näherungsweise ausgedrückt werden kann.

Wenn sich zwei Gleichgewichtspositionen in der Potentialkurve auf Grund der atomar inhomogenen Ladungsverteilung im Polyelektrolyten unterscheiden, so unterscheidet sich auch der Aktivitätskoeffizient  $f_a$  in beiden Positionen. Der experimentell ermittelte Transportkoeffizient ist dann kein reiner Transportkoeffizient mehr sondern das Produkt aus einem Transportkoeffizienten und einem „thermodynamischen Faktor“ [17]. Dies bedeutet, daß die elektrische Leitfähigkeit als ein irreversibler Prozeß beschrieben wird [17, 47]. Ebenso wie der Selbstdiffusionskoeffizient muß dann die zu ihm proportionale Größe  $\lambda_i$  mit einem thermodynamischen Faktor multipliziert werden, für den der Ausdruck  $(1 + d \ln f_a / d \ln c_i)$  geschrieben wird [15, 19, 20, 46]:

$$\lambda_{i, \text{Modell}} = \lambda_{i, \text{ideal}} (1 + d \ln f_a / d \ln c_i). \quad (5)$$

$\lambda_{i, \text{Modell}}$  ist noch nicht identisch mit dem experimentell ermittelten Wert  $\lambda_{\text{exp.}}$ , weil den Besetzungsverhältnissen für unterschiedliche Gleichgewichtspositionen noch nicht Rechnung getragen worden ist. Für  $\lambda_{i, \text{ideal}}$  kann der EYRINGSche Ausdruck eingesetzt werden. Die relative Zahl der Kationen, die im thermischen Gleichgewicht aus Position I in Position II (Bild 4, Kurve 2) übergehen, kann angegeben werden.

$$\alpha = \lambda_{\text{exp.}} / \lambda_{i, \text{Modell}}. \quad (6)$$

Beziehung (6) ist in der Literatur bekannt [22]. Den Dissoziationsgrad  $\alpha$  kann man berechnen, wenn man die Dissoziationskonstante  $K_D$  einführt:

$$K_D = \frac{\alpha^2 c_i}{1 - \alpha} \cdot f_a^2. \quad (7)$$

Aus (6) und (7) entsteht unter Vernachlässigung von  $\alpha$  gegenüber 1 die Gleichung (8):

$$\frac{\lambda_{\text{exp.}}}{\lambda_{i, \text{Modell}}} = (K_D / c_i)^{1/2} \cdot 1 / f_a. \quad (8)$$

Aus Gleichung (8) und (5) folgt der Ansatz zur Beschreibung der Äquivalentleitfähigkeit von Alkaliboratschmelzen:

$$\frac{\lambda_{\text{exp.}}}{\lambda_{i, \text{ideal}}} = (1 + d \ln f_a / d \ln c_i) (K_D / c_i)^{1/2} \cdot 1 / f_a. \quad (9)$$

Hierin bedeuten  $c_i$  die Äquivalentkonzentration (Val/l),  $f_a$  den Aktivitätskoeffizienten,  $\lambda_{\text{exp.}}$  die ermittelte Äquivalentleitfähigkeit in  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Val}^{-1}$ ,  $\lambda_{i, \text{ideal}}$  den gegebenen EYRINGSchen Ausdruck und  $K_D$  eine Konstante. Zur praktischen Anwendung müssen  $f_a$  und  $K_D$  berechnet werden.

### 2.1. Aktivitätskoeffizient $f_a$

Für verdünnte wäßrige Elektrolytlösungen schreibt man für den Aktivitätskoeffizienten  $f_a$  eine Reihenentwicklung von  $c_i^{1/2}$  [22]. Schon bei mäßig konzentrierten Elektrolytlösungen wird besser die auf VAN LAAR zurückgehende Beschreibung des Aktivitätskoeffizienten gewählt [22]:

$$-\log f_a = \frac{A'_M N_L e_0^2 z_i^2 (2 N_L / 1000)^{1/3}}{2 \cdot 2,303 \epsilon RT} \cdot c_i^{1/3}. \quad (10)$$

Hierin bedeuten die Symbole:  $N_L$  = LOSCHMIDTSche Zahl,  $R$  = Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante,  $z_i$  = Wertigkeit des Ions  $i$ ,  $c_i$  = Konzentration in Val/l,  $e_0$  = Elementarladung,  $A'_M$  = eine der MADELUNGSchen Konstanten entsprechende Größe.

In kleinen Temperaturbereichen kann man für  $\epsilon$  als erste Näherung eine lineare Temperaturfunktion verwenden

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \beta_\epsilon T). \quad (11)$$

Aus (10) und (11) folgt nach Einsetzen der Konstanten und unter Verwendung von  $z_i = 1$  der numerische Wert für  $f_a$

$$-\log f_a = \frac{3,86 \cdot 10^3 A'_M c_i^{1/3}}{\epsilon_0 T (1 + \beta_\epsilon \cdot T)}. \quad (12)$$

Wegen  $d \ln f_a / d \ln c_i = d \log f_a / d \log c_i$  folgt damit der Ausdruck

$$d \ln f_a / d \ln c_i = -1,287 \cdot 10^3 A'_M c_i^{1/3} / \epsilon_0 T (1 + \beta_\epsilon T). \quad (13)$$

### 2.2. Konstante $K_D$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_D$  kann aus der freien Dissoziationswärme  $\Delta G_D$  ermittelt werden, die der COULOMBSchen Ablösungsarbeit aus Position I in Bild 4 (Kurve 2) gleichgesetzt werden kann:

$$\log K_D = -\Delta G_D / 2,303 RT.$$

Da der Potentialunterschied zwischen zwei Gleichgewichtspositionen für das Partikel auf COULOMBSchen

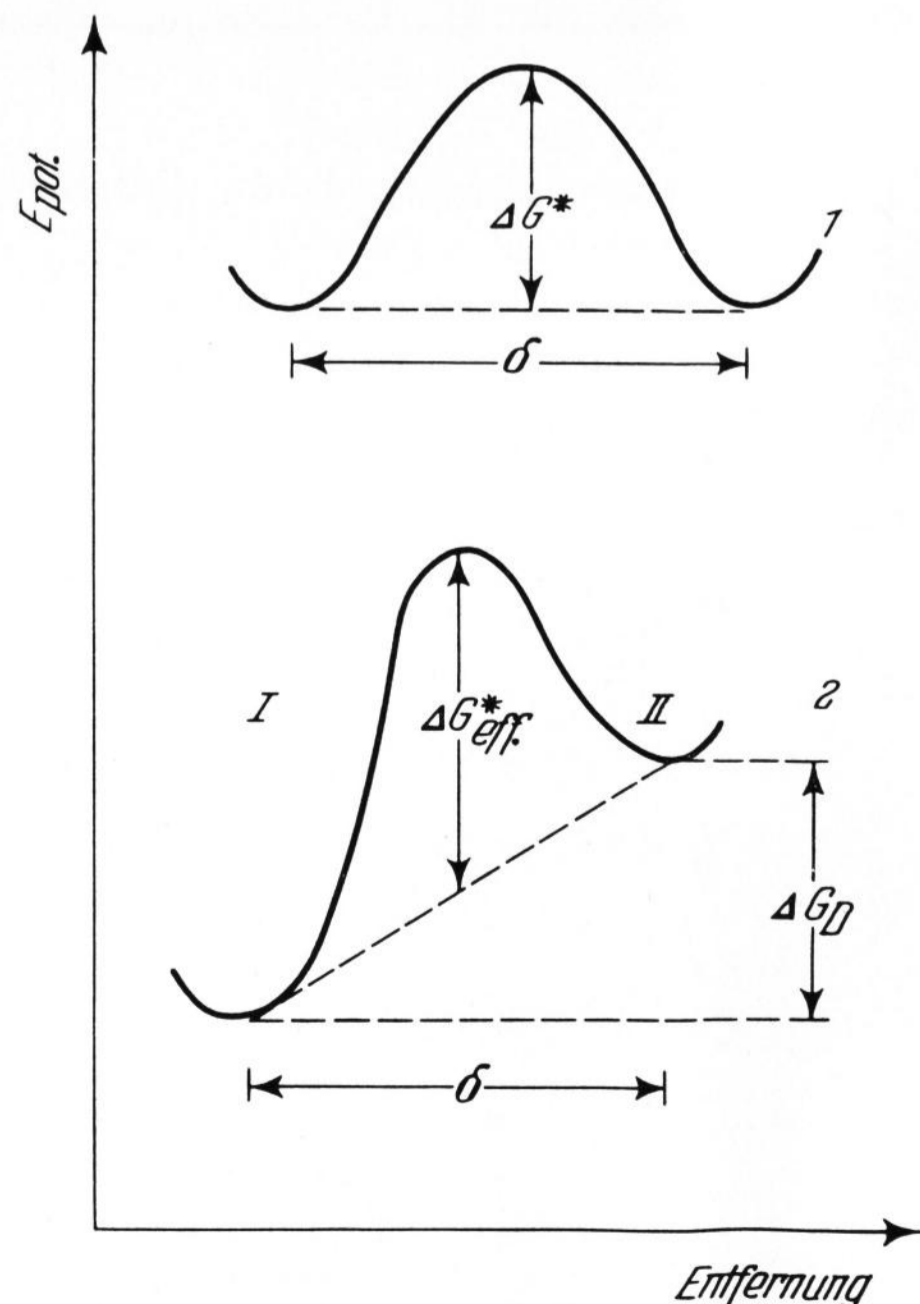
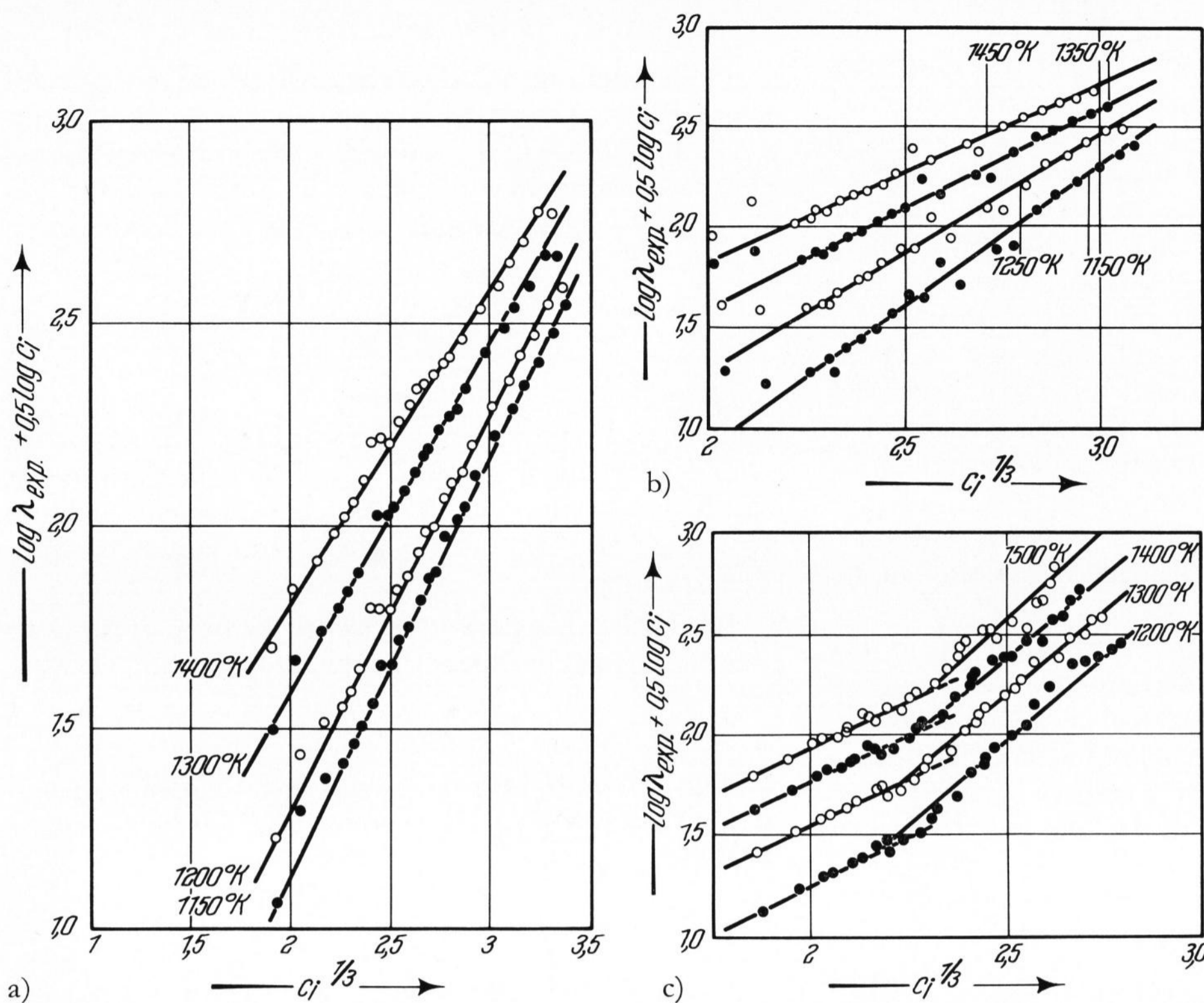


Bild 4. Potentialkurve für eine homogene (1) und für eine atomar inhomogene (2) Ladungsverteilung.



Bilder 5a bis c. Darstellung der Meßwerte entsprechend Gleichung (20) für verschiedene Schmelzen, a) Lithiumboratschmelzen, b) Natriumboratschmelzen, c) Kaliumboratschmelzen.

Kräften beruht, kann für  $\Delta G_D$  die COULOMBSche Wechselwirkungsenergie zwischen einem kugelförmigen Kation und dem kugelförmigen, negativ geladenen Anionenbaustein des verwendeten Modells eingesetzt werden [1, 18]:

$$\Delta G_D = \frac{A_M z_i^2 e_0^2 N_L}{\epsilon_0 (d_+ + d_-)} \quad (15)$$

Die Bedeutung der Symbole ist in Abschnitt 2.1. angegeben worden. Für  $d_+$  und  $d_-$  können die DIETZELschen Kationen-Sauerstoff-Abstände eingesetzt werden [13].

$A_M$  bedeutet eine der MADELUNGSchen Konstanten entsprechende Größe.  $z_i$  wird ebenfalls gleich 1 gesetzt. Auf die Einbeziehung der Temperaturabhängigkeit von  $\epsilon$  kann hier verzichtet werden, da die polarisierenden Kräfte für die betrachtete Position I (Kurve 2, Bild 4) groß sind und  $\beta_\epsilon$  in Gleichung (12) klein ist.

Nach Einsetzen der Konstanten folgt bei Berücksichtigung von (14) und (15):

$$\frac{1}{2} \log K_D = \frac{-3,63 \cdot 10^{-4} A_M}{\epsilon_0 T (d_+ + d_-)} \quad (16)$$

Gleichung (16) ist der für Gleichung (9) geforderte Ausdruck.

### 3. Anwendung der Modellrechnung

Für praktische Zwecke wird zunächst Gleichung (9) logarithmiert

$$\log \lambda_{exp.} = \log \lambda_{i,ideal} + \log (1 + d \ln f_a / d \ln c_i) - 0,5 \log c_i + 0,5 \log K_D - \log f_a \quad (17)$$

Entsprechend der Beziehung  $\log (1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \dots$  kann der zweite Summand der rechten Seite von Gleichung (17) durch Reihenentwicklung und Abbruch nach dem ersten Glied angenähert werden

$$\log (1 + d \ln f_a / d \ln c_i) \approx d \ln f_a / d \ln c_i \quad (18)$$

Der vollständige Ausdruck zur Beschreibung der Äquivalentleitfähigkeit geschmolzener Alkaliborate folgt, wenn man  $f_a$  nach Gleichung (12)  $d \ln f_a / d \ln c_i$  aus (13),  $0,5 \log K_D$  aus (16) und  $\log \lambda_{i,ideal}$  nach EYRING einsetzt

$$\log \lambda_{exp.} = \log \lambda'_{\infty} - 0,5 \log c_i - \frac{\Delta H^*}{2,3 RT} - \frac{3,63 \cdot 10^{-4}}{\epsilon_0 T (d_+ + d_-)} \cdot A_M + \frac{2,574 \cdot 10^3 A'_M c_i^{1/3}}{\epsilon_0 T (1 + \beta_\epsilon T)} \quad (19)$$

Hierin ist  $\log \lambda'_{\infty}$  eine Konstante.  $\Delta H^*$  ist die EYRINGsche Aktivierungsenthalpie. Die Symbole  $\epsilon_0$ ,  $\beta_\epsilon$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $A'_M$ ,  $A_M$ ,  $d_+$  und  $d_-$  werden in Abschnitt 2.1. und 2.2. beschrieben. Beziehung (19) sagt voraus, daß keine lineare Proportionalität zwischen  $\log \lambda_{exp.}$  und der reziproken Temperatur besteht. Die abgeleitete Beziehung sagt ferner voraus, daß bei einer atomar inhomogenen Ladungsverteilung im anionischen Polyelektrolyten ein starker Anstieg der isothermen Äquivalentleitfähigkeit mit steigendem Gehalt der Schmelzen an Alkalioxid entsteht.

#### 3.1. Anwendung der Modellrechnung zur Deutung der Äquivalentleitfähigkeit von Alkaliboratschmelzen

Zunächst wird Gleichung (19) durch Zusammenfassung der von  $c_i$  unabhängigen Summanden vereinfacht:

$$\log \lambda_{exp.} = \log \lambda'_{\infty} - 0,5 \log c_i + \frac{K_1 c_i^{1/3}}{T (1 + \beta_\epsilon T)} - \frac{K_2}{T} \quad (20)$$

$$\log \lambda'_{\infty} = \log \lambda_{\infty} + \frac{\Delta S^*}{2,3 R} \quad (21)$$

$$K_1 = 2574 A'_M / \epsilon_0 \quad (22)$$

$$K_2 = \frac{\Delta H^*}{2,3 R} + \frac{3,63 \cdot 10^{-4} A_M}{\epsilon_0 (d_+ + d_-)} \quad (23)$$

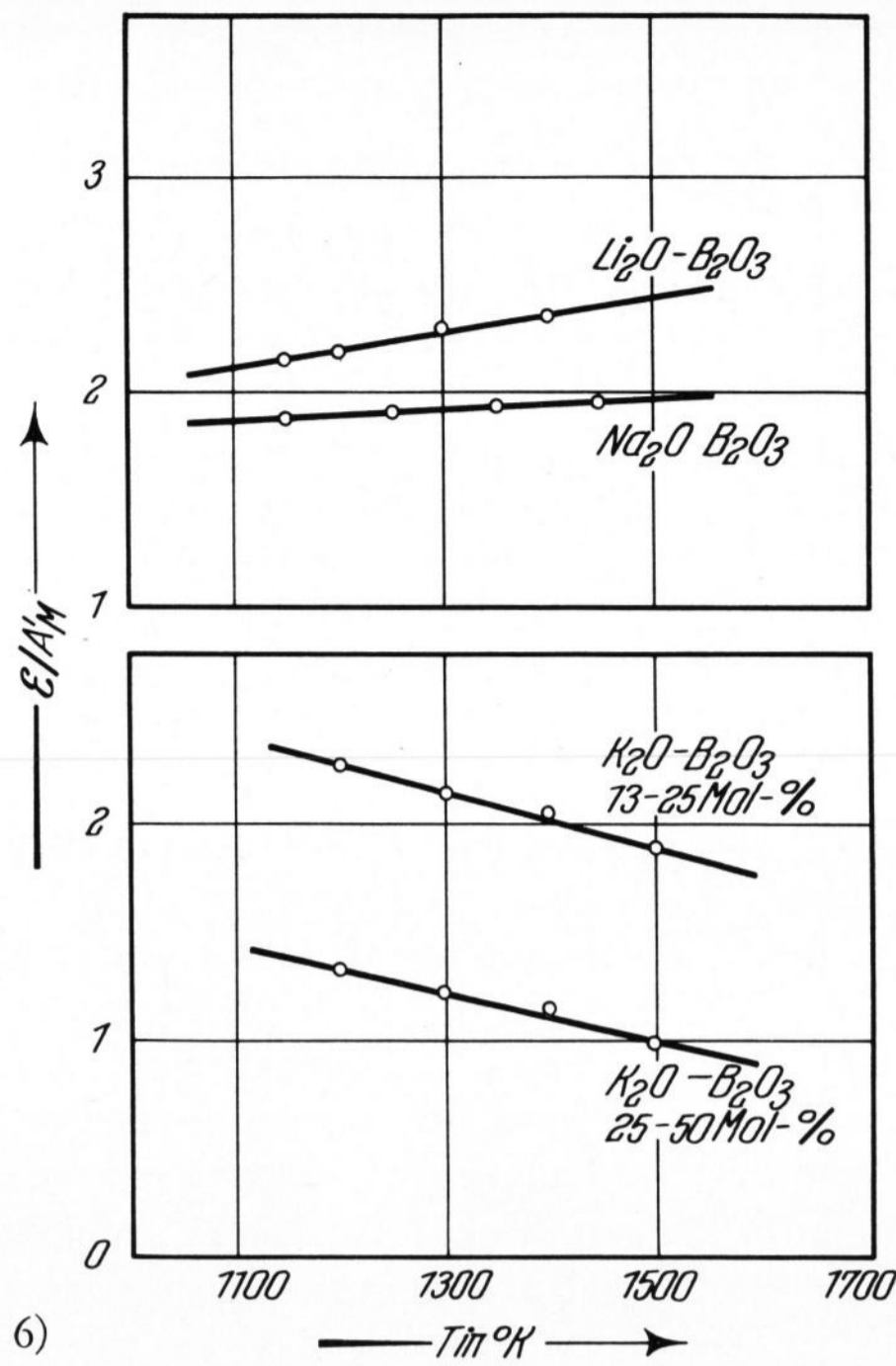
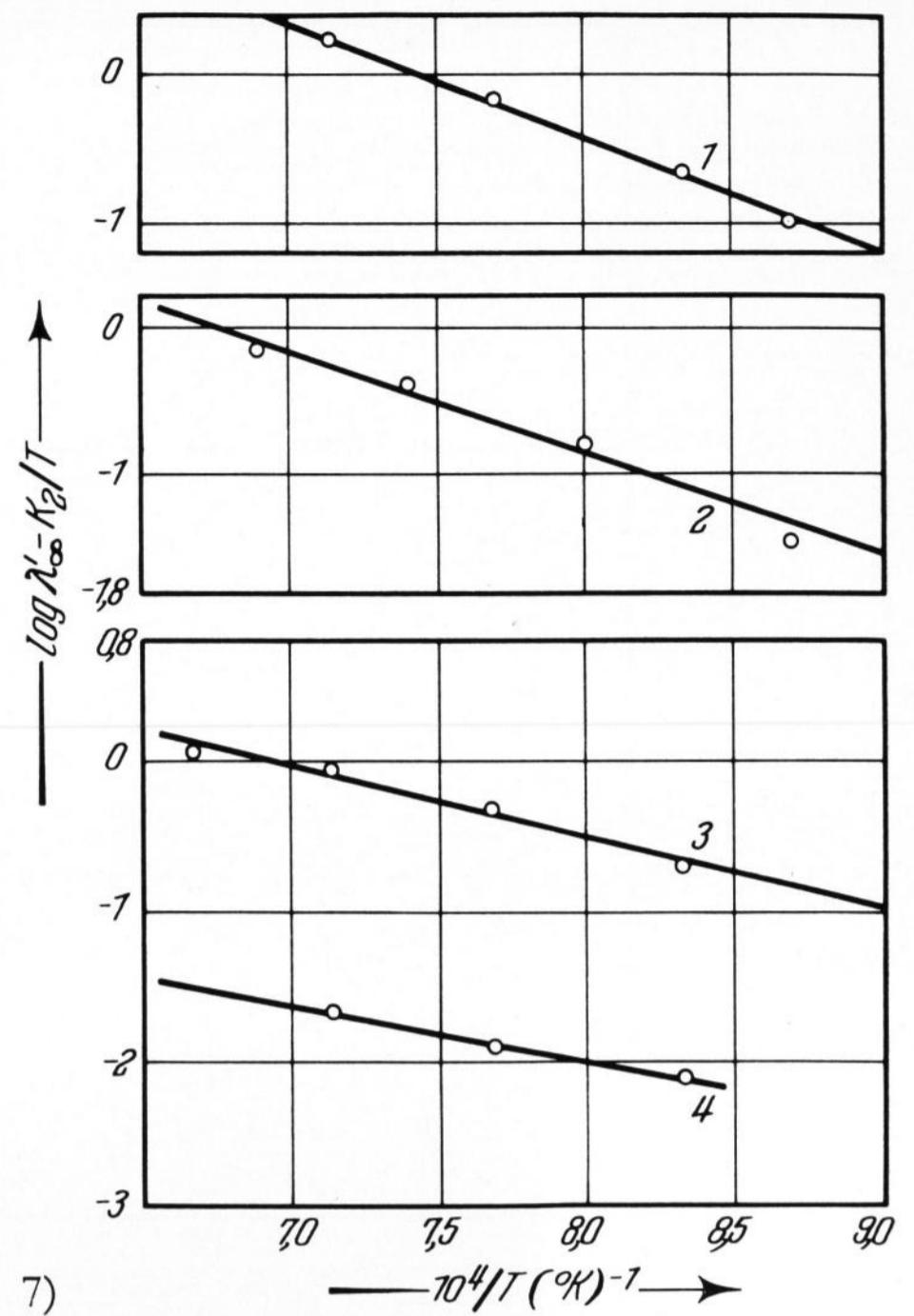


Bild 6. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses  $\epsilon/A'_M$  nach Gleichung (24) für Alkaliboratschmelzen.

Bild 7. Temperaturabhängigkeit der Differenz  $\log \lambda'_\infty - K_2/T$  für Lithium- (1), Natrium- (2) und Kaliumboratschmelzen mit 13 bis 25 Mol-% (3) und 25 bis 50 Mol-%  $K_2O$  (4).



Bei konstanter Temperatur soll die Auftragung von  $\log \lambda_{exp.} + 0,5 \log c_i$  gegen  $c_i^{1/3}$  nach Beziehung (20) eine Gerade ergeben, deren Neigungswinkel mit steigender Temperatur kleiner und deren Ordinatenabschnitt mit steigender Temperatur größer wird. Die Bilder 5a bis c zeigen die Darstellung der Meßwerte für Alkaliboratschmelzen von MÜLLER [31] entsprechend Gleichung (20). Während die Meßergebnisse für Lithium- und Natriumboratschmelzen im gesamten Konzentrationsbereich von etwa 15 bis 50 Mol-% Alkalioxid durch eine Gerade beschrieben werden können, werden zur Darstellung der Meßwerte für das System  $K_2O-B_2O_3$  zwei Geraden benötigt, die sich bei etwa 25 Mol-%  $K_2O$  schneiden. Beide Teilabschnitte genügen jedoch Gleichung (20). Bezeichnet man den Tangens des Neigungswinkels der Geraden mit  $K_{1,exp.}$ , so kann mit (20) und (22) das Verhältnis  $\epsilon/A'_M$  aus dem Neigungswinkel mehrerer Isothermen bestimmt werden

$$\frac{\epsilon}{A'_M} = \frac{\epsilon_0}{A'_M} (1 + \beta_\epsilon T) = 2574/K_{1,exp.} T. \quad (24)$$

Bild 6 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses  $\epsilon/A'_M$ . Die für Alkaliboratschmelzen erhaltenen Werte von  $\epsilon/A'_M$  nach den Meßwerten von MÜLLER [31] sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Der Ordinatenabschnitt der Geraden in den Bildern 5a bis c umfaßt nach Gleichung (19) die Differenz  $\log \lambda'_\infty - K_2/T$ . Die Auftragung der Ordinatenabschnitte verschiedener Isothermen gegen die reziproke Temperatur ergibt eine Gerade, aus deren Neigungswinkel  $K_2$  und aus deren Ordinatenabschnitt  $\log \lambda'_\infty$  ermittelt werden kann. Bild 7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Differenz  $\log \lambda'_\infty - K_2/T$ . Die nach den Meßwerten von MÜLLER [31] erhaltenen Werte für  $\log \lambda'_\infty$  und  $K_2$  werden in Tabelle 2 angegeben. Bei Vergleich der Werte in Tabelle 2 fällt auf, daß  $\log \lambda'_\infty$  sehr stark variiert. Da entsprechend der Beziehung (22) dieses Glied ein Entropieglied enthält, muß die Variation von  $\log \lambda'_\infty$  vorwiegend auf eine Variation von  $\Delta S^*$  zurückgeführt werden.

Mit Hilfe von Gleichung (23) kann der Einfluß der Aktivierungsenthalpie auf  $K_2$  abgeschätzt werden. Dazu wird  $\Delta H^* = 0$  gesetzt, Gleichung (23) nach  $A_M/\epsilon_0$  aufgelöst und für  $K_2$  der experimentelle Wert aus Tabelle 2 eingesetzt. In der Frage nach der Koordination des  $B^{3+}$ -Ions ist das Modell jedoch unempfindlich. In erster Näherung wird angenommen, daß der Kationen-Sauerstoff-Abstand für tetraedrisch koordiniertes Bor für  $d_-$  eingesetzt

Tabelle 1. Werte der Funktion  $\epsilon/A'_M$  und Verhältnis  $A'_M/\epsilon_0$

System	Konzentrationsbereich in Mol-%	$\epsilon/A'_M$	$A'_M/\epsilon_0$
$Li_2O-B_2O_3$	13-50 $Li_2O$	1,233 (1+0,000646 T)	0,810
$Na_2O-B_2O_3$	15-50 $Na_2O$	1,485 (1+0,000230 T)	0,673
$K_2O-B_2O_3$	13-25 $K_2O$	3,68 (1-0,000326 T)	0,272
$K_2O-B_2O_3$	25-50 $K_2O$	2,59 (1-0,000413 T)	0,387

Tabelle 2. Werte der Konstanten  $K_2$  und  $\log \lambda'_\infty$  für Alkaliboratschmelzen

System	Konzentrationsbereich in Mol-%	$\log \lambda'_\infty$	$K_2$ in °K
$Li_2O-B_2O_3$	13-50 $Li_2O$	5,765	7710
$Na_2O-B_2O_3$	15-50 $Na_2O$	4,485	6650
$K_2O-B_2O_3$	13-25 $K_2O$	3,293	4725
$K_2O-B_2O_3$	25-50 $K_2O$	1,030	3800

Tabelle 3. Werte der Konstanten  $A_M$  und  $A'_M$  und das Verhältnis  $A_M/\epsilon_0$  von Alkaliboratschmelzen für  $\Delta H^* = 0$  und  $\epsilon_0 = 3,2$

System	Konzentrationsbereich in Mol-%	( $d_+ + d_-$ )	$A_M/\epsilon_0$	$A_M$	$A'_M$
$Li_2O-B_2O_3$	13-50 $Li_2O$	3,54	0,747	2,39	2,59
$Na_2O-B_2O_3$	15-50 $Na_2O$	3,74	0,685	2,19	2,15
$K_2O-B_2O_3$	13-25 $K_2O$	4,20	0,547	1,75	0,87
$K_2O-B_2O_3$	25-50 $K_2O$	4,20	0,440	1,41	1,24

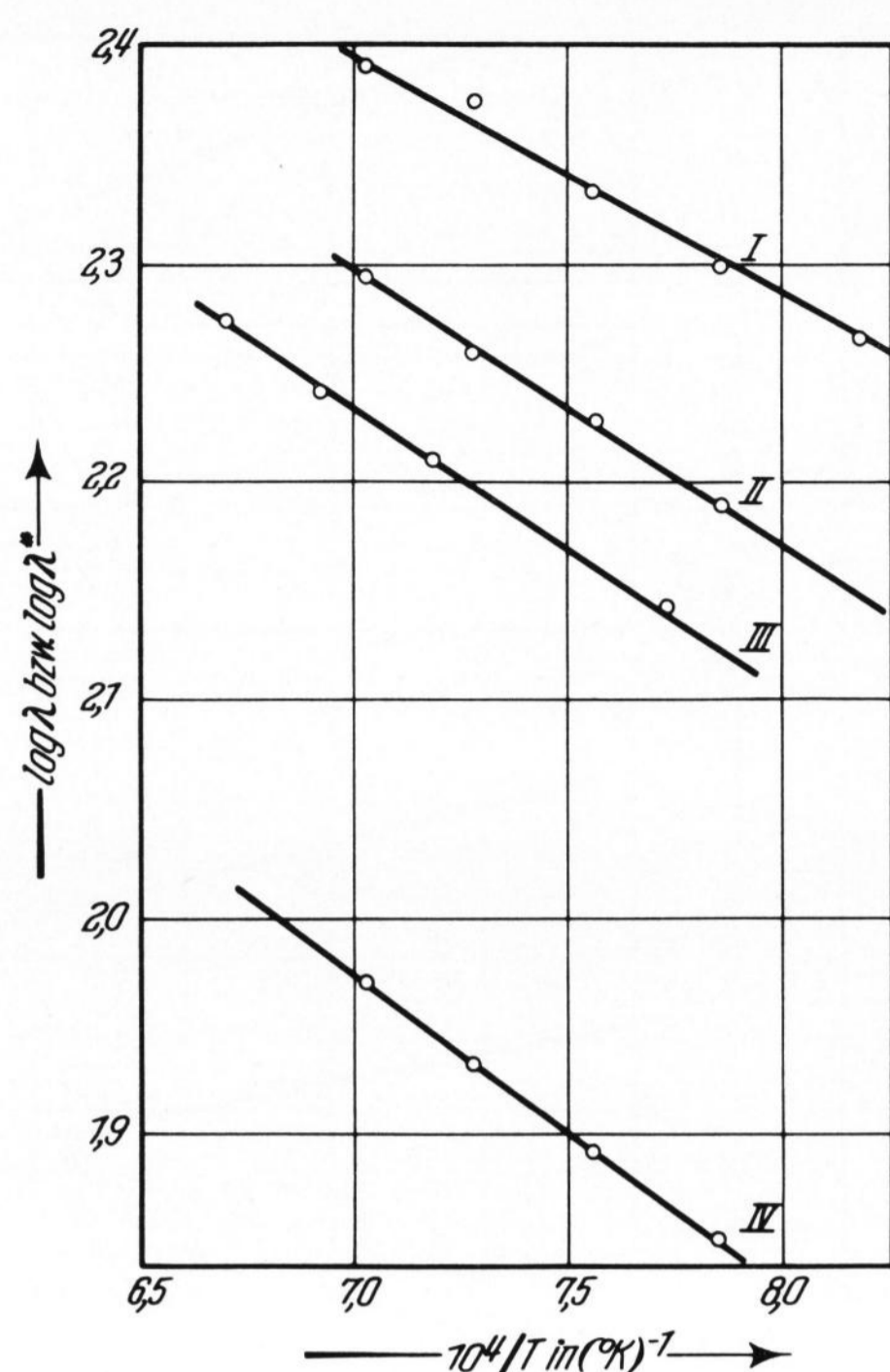


Bild 8. Temperaturabhängigkeit der mittleren Äquivalentleitfähigkeit geschmolzener Alkaliphosphate,

Kurve I:  $\log \lambda^* \text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , Kurve II:  $\log \lambda^* \text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ,  
Kurve III:  $\log \lambda^* \text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , Kurve IV:  $\log \lambda \text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ .

werden kann [13], der den B-O-Abstand für  $\text{BO}_3$ -Triangel bei hohen Temperaturen besser wiedergibt. Bei der Wahl der Werte für  $d_+$  wird für  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  die Koordinationszahl 6, für  $\text{K}^+$  die Koordinationszahl 8 angenommen. In Tabelle 3 werden unter der Voraussetzung von  $\Delta H^* = 0$  die sich ergebenden Werte für  $A_M/\epsilon_0$  angegeben. Für  $\epsilon_0$  kann man den von STERN [39] für reines geschmolzenes  $\text{B}_2\text{O}_3$  ermittelten Wert von 3,2 einsetzen, womit die Werte von  $A'_M$  und  $A_M$  aus den Angaben von Tabelle 1, 2 und 3 berechnet werden können. Die Übereinstimmung zwischen den Konstanten  $A'_M$  und  $A_M$  ist gut. Lediglich im Konzentrationsbereich von 13 bis 25 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$  des Systems  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  entsteht eine Abweichung um den Faktor 2. Tabelle 3 zeigt, daß die Konstante  $A'_M$  von Lithium- zu Kaliumboraten hin systematisch kleiner wird. Man kann diesen Effekt dadurch deuten, daß der Raumerfüllungsgrad in dieser Reihenfolge zunimmt. Dann fällt jedoch die Konstante  $A'_M$  für das System  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  im Bereich von 13 bis 25 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$  heraus. Dies bedeutet, daß der Aktivitätskoeffizient nicht genügend genau durch Gleichung (10) beschrieben wird. Tatsächlich enthält dieser Ansatz keine Angaben über den Einfluß der Deformation der Elektronenhülle und über die Wirkung einer Abstoßung zwischen zwei gleichartig geladenen Kationen bei ungenügender Abschirmung. Auf die Bedeutung beider Effekte weist STILLINGER [41] hin. Eine andere Argumentation ergibt sich, wenn man die Diskrepanz der Werte für  $A_M$  und  $A'_M$  der Tatsache zuschreibt, daß unterhalb von 25 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$   $\Delta H^*$  nicht vernachlässigt werden darf. Eine Entscheidung zugunsten einer der beiden Argumentationen erfordert jedoch Aussagen über  $A_M$ , über dessen Wert für glasbildende Schmelzen bisher keine Voraussagen getroffen werden können.

### 3.2. Deutung der elektrischen Leitfähigkeit von Alkaliphosphatschmelzen

Bezeichnet man das Leitfähigkeitsverhalten geschmolzener Alkaliborate als das eines realen Elektrolyten, so kann man das Verhalten von Alkaliphosphatschmelzen als annähernd ideal bezeichnen. Abgesehen von einem sehr geringen Anstieg der Äquivalentleitfähigkeit von Lithiumphosphatschmelzen ist die Äquivalentleitfähigkeit von Alkaliphosphatschmelzen im Konzentrationsbereich von 50 bis 66,7 Mol-% Alkali-oxid, wie MÜLLER zeigte [31], konzentrationsunabhängig. Ein sich ideal verhaltendes geschmolzenes Elektrolytsystem ist in der Literatur kaum bekannt [2, 12]. Wie MÜLLER [31] zeigt, ist auch die auf molale Konzentrationseinheiten bezogene Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda^*$  innerhalb des Experimentalfehlers konstant. An diesem Verhalten ändert sich nichts, wenn man auf die Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda$  übergeht. In Bild 8 werden die Mittelwerte aus den Experimentalwerten von MÜLLER [31] gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Der Verlauf der Geraden zeigt, daß die für ideales Verhalten gültige EYRINGSche Beziehung befolgt wird. Es muß also angenommen werden, daß die in Bild 4 gezeigte Potentialkurve 1 den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht. Die Struktur der Alkaliphosphate als lineare Kettenmoleküle sagt jedoch voraus, daß die Ladungsverteilung ebenfalls inhomogen ist. Zum Unterschied zu Alkaliboratschmelzen besteht hier lediglich ein Ladungsunterschied zwischen end- und mittelständigen  $\text{PO}_4$ -Tetraedern, wobei oberhalb 50 Mol-% Alkali-oxid keine neutralen Kettenbausteine angenommen werden können. Die mittelständigen  $\text{PO}_4$ -Tetraeder besitzen zwei nicht-brückenbildende Sauerstoffionen. Die endständigen  $\text{PO}_4$ -Tetraeder enthalten drei nicht-brückenbildende Sauerstoffionen, auf die stöchiometrisch zwei Alkalikationen entfallen. Wenn ein Kation durch Platzwechsel aus der Nähe eines endständigen  $\text{PO}_4$ -Tetraeders entfernt wird, wird das zweite Kation stärker festgehalten werden, wodurch die höhere negative Ladung des endständigen  $\text{PO}_4$ -Tetraeders teilweise kompensiert wird. Die Auswirkung des Ladungsunter-

Tabelle 4. Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von Alkaliborat- und Alkaliphosphatschmelzen

System	$\log \lambda$ bzw. $\log \lambda^*$
$\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 13 bis 50 Mol-% $\text{Li}_2\text{O}$	$\log \lambda = 5,765 - 0,5 \log c_1 + \frac{2086 c_1^{1/3}}{T(1 + 0,000646 T)} - \frac{7710}{T}$
$\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 15 bis 50 Mol-% $\text{Na}_2\text{O}$	$\log \lambda = 4,485 - 0,5 \log c_1 + \frac{1733 c_1^{1/3}}{T(1 + 0,000230 T)} - \frac{6650}{T}$
$\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 13 bis 25 Mol-% $\text{K}_2\text{O}$	$\log \lambda = 3,293 - 0,5 \log c_1 + \frac{699,5 c_1^{1/3}}{T(1 - 0,000326 T)} - \frac{4725}{T}$
$\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 25 bis 50 Mol-% $\text{K}_2\text{O}$	$\log \lambda = 1,030 - 0,5 \log c_1 + \frac{994,5 c_1^{1/3}}{T(1 - 0,000413 T)} - \frac{3800}{T}$
$\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 50 bis 66,7 Mol-% $\text{Li}_2\text{O}$	$\log \lambda = 3,150 - \frac{1080}{T}$
$\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 50 bis 66,7 Mol-% $\text{Na}_2\text{O}$	$\log \lambda^* = 3,188 - \frac{1270}{T}$
	$\log \lambda = 2,967 - \frac{1420}{T}$
$\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 50 bis 66,7 Mol-% $\text{K}_2\text{O}$	$\log \lambda^* = 3,137 - \frac{1290}{T}$

schiedes zwischen end- und mittelständigen  $\text{PO}_4$ -Tetraedern auf den elektrischen Transportvorgang wird gering. Die mathematische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit geschmolzener Alkaliphosphate kann der zusammenfassenden Tabelle 4 entnommen werden.

### 3.3. Kritik und Ausblick

Die abgeleiteten Beziehungen ermöglichen eine weitgehende Beschreibung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von Alkaliboratschmelzen mit Hilfe von vier Konstanten. Alkaliboratschmelzen stellen hierbei den Modellfall für Schmelzen mit einer atomar inhomogenen Ladungsverteilung dar. Die abgeleiteten Funktionen unterscheiden sich von den in der Literatur bekannten durch die Einführung des „thermodynamischen Faktors“. Erst durch diese Einführung ist es möglich, den Einfluß der EYRINGSchen Aktivierungsenthalpie abzuschätzen. Ungeklärt bleibt die Ursache für die Diskrepanz im System  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  bei 13 bis 25 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$ , zu deren Erklärung zwei Deutungsmöglichkeiten herangezogen werden können. Das vorgeschlagene Modell einer atomar inhomogenen Ladungsverteilung sollte auch für Silicat-schmelzen verwendet werden können, für die in der Literatur Hinweise für das Auftreten von Entmischungserscheinungen im glasig erstarrten Zustand gegeben werden [16, 30, 49]. Alkaliphosphatschmelzen dagegen stellen den Modellfall für ein sich nahezu ideal verhaltendes geschmolzenes Elektrolytssystem dar. Die Tatsache, daß ihr Leitfähigkeitsverhalten die von EYRING getroffenen Voraussagen erfüllt, läßt Korrekturen mit Hilfe der Theorie des freien Volumens und ihre Anwendung auf die elektrische Leitfähigkeit zweifelhaft erscheinen [44, 45]. Weitere Untersuchungen sollten auf

technische glasbildende Schmelzen ausgedehnt werden und auch solche Schmelzen beinhalten, in denen Kationen unterschiedlicher Wertigkeit enthalten sind. Auch sollte der Versuch unternommen werden, die Konstante  $A_M$  für glasbildende Schmelzen zu berechnen.

### 4. Zusammenfassung

Es wird über das anormale Leitfähigkeitsverhalten von Alkaliboratschmelzen im Vergleich zu Alkaliphosphatschmelzen berichtet und eine qualitative und quantitative Erklärung des Phänomens auf Grund der Annahme einer atomar inhomogenen Ladungsverteilung im anionischen Borat-Polyelektrolyten gegeben. Es wird gezeigt, daß aus Leitfähigkeitsmessungen kein zwingender Grund zur Annahme einer diskreten Ionenstruktur für Alkaliboratschmelzen abgeleitet werden kann, sondern daß vielmehr Alkaliboratschmelzen als polymere Schmelzen aufzufassen sind. Die Deutung der Meßergebnisse führt dann erstmals zu einer experimentellen Möglichkeit, die mittlere Größe der „MADELUNGSchen Zahl“ für geschmolzene Alkaliborate zu erhalten. Aus der Modellrechnung folgt ferner, daß die EYRINGSche Aktivierungswärme wesentlich kleiner ist, als man bisher annimmt, und daß die Bildung von Ionen-Ionen-Assoziaten in Alkaliboratschmelzen quantitativ für den anormalen Leitfähigkeitsverlauf der Alkaliborate verantwortlich gemacht werden kann.

Herrn Professor Dr. rer. nat. H. W. HENNICKE, Lehrstuhl für Steine und Erden (Glas und Keramik) der Technischen Universität Clausthal und Herrn Privat-Dozenten Dr.-Ing. R. BRÜCKNER, Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg, dankt der Autor für richtungsweisende Diskussionen. Herrn Privat-Dozenten Dr.-Ing. M. KOLTERMANN und Herrn Dr.-Ing. K. GRUNER sei für ihr lebhaftes Interesse, das sie der Arbeit entgegenbrachten, gedankt.

### 5. Literatur

- [1] ANDERSON, O. L. und STUART, D. A.: Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods. *J. Amer. ceram. Soc.* **37** (1954) S. 573—580. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 20.]
- [2] BELJAJEW, A. J., SHEMTSCHUSHINA, E. A. und FIRSANOVA, L. A.: *Physikalische Chemie geschmolzener Salze.* (Übers. aus d. Russ.) Leipzig: VEB Deutscher Verlag der Grundstoffind. 1964. S. 126—138.
- [3] BOCKRIS, J. O'M., KITCHENER, J. A., IGNATOWICZ, S. und TOMLINSON, J. W.: The electrical conductivity of silicate melts: systems containing Ca, Mn and Al. *Dis. Faraday Soc.* **4** (1948) S. 265—281.
- [4] BOCKRIS, J. O'M., KITCHENER, J. A. und DAVIS, A. E.: Ionic transport in liquid silicates. *J. Chem. Phys.* **19** (1951) S. 255.
- [5] BOCKRIS, J. O'M., KITCHENER, J. A., IGNATOWICZ, S. und TOMLINSON, J. W.: Electric conductance in liquid silicates. *Trans. Faraday Soc.* **48** (1952) S. 75—91. [Ref. *Glastechn. Ber.* **24** (1956) S. 223.]
- [6] BOCKRIS, J. O'M., KITCHENER, J. A. und DAVIS, A. E.: Electric transport in liquid silicates. *Trans. Faraday Soc.* **48** (1952) S. 536—548.
- [7] BOCKRIS, J. O'M., und LOWE, D. C.: Viscosity and the structure of molten silicates. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 226** (1954) S. 423—435.
- [8] BOCKRIS, J. O'M., MACKENZIE, J. D. und KITCHENER, J. A.: Viscous flow in silica and binary liquid silicates. *Trans. Faraday Soc.* **51** (1955) S. 1734—1748. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 98.]
- [9] BOCKRIS, J. O'M. and MELLORS, G. W.: Electric conductance in liquid lead silicates and borates. *J. phys. Chem.* **60** (1960) S. 1321—1328.
- [10] CALLIS, C. F., VAN WAZER, J. R. und METCALF, J. S.: Structure and properties of the condensed phosphates: IX, viscosity of molten sodium phosphates. *J. Amer. chem. Soc.* **77** (1955) S. 1471—1473.
- [11] 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.]
- [12] DELIMARSKII, J. K. und MARKOV, B. F.: *Electrochemistry of fused salts.* Aus dem Russ. übers. von A. PEIPERL. Washington: The Sigma Press 1961.
- [13] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. *Glastechn. Ber.* **22** (1948) S. 41—50, 81—86, 212—224.
- [14] EVSTROPJEV, K. S.: Über die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Gläser im Temperaturbereich von 600 bis 1400 °C. (Orig. russ.) *Ž. fiz. Khim.* **6** (1935) S. 454 bis 468.
- [15] GLASSSTONE, S., LAIDLER, K. J. und EYRING, H.: *The theory of rate processes.* New York, London: McGraw Hill 1941. S. 552—559.
- [16] GRUNER, K., KOLTERMANN, M. und MÜLLER, K.-P.: Quarzbildung und Kristallisation aus binären Lithiumsilicatschmelzen und -gläsern. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 185—194.
- [17] HAASE, R.: *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse.* Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1956. S. 281 bis 299.
- [18] ISARD, J. O.: Electrical conduction in the aluminosilicate glasses. *J. Soc. Glass Technol.* **43** (1959) S. 113 T bis 123 T.
- [19] JOST, W.: *Diffusion in solids, liquids, gases. Physical chemistry—a series of monographs.* Bd. 1. New York: Academic Press 1952. S. 156—160.
- [20] JOST, W.: *Diffusion. Methoden der Messung und Auswertung. Fortschritte der physikalischen Chemie.* Bd. 1. Darmstadt: Steinkopff 1957. S. 102—105. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 73.]

- [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.