GLASTECHNISCHE BERICHTE

ZEITSCHRIFT FÜR GLASKUNDE

Herausgegeben von der

DEUTSCHEN GLASTECHNISCHEN GESELLSCHAFT E.V.

Die Herstellung einzelner Fotokopien für wissenschaftliche Zwecke ist erlaubt.
Nachdruck nur mit ausdrücklicher Genehmigung der Schriftleitung gestattet.

44. Jahrgang | Juli 1971 | Heft 7

DK 666.11.01:537.311.3:541.57:539.213.1:539.196.6

Elektrische Leitfähigkeit von Gläsern auf Grund der Dissoziationstheorie von Myller

Von Ludvik Žagar, Aachen

(Mitteilung aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen)

(Eingegangen am 31. März 1971)

Auf Grund der Vorstellungen und Messungen von Myller [1] und eigenen Messungen von Papanikolau [9] wird von den strukturellen Besonderheiten der Gläser ausgehend die elektrische Leitfähigkeit der Gläser gedeutet und formelmäßig fixiert.

Electrical conductivity of glasses according to Myller's dissociation theory

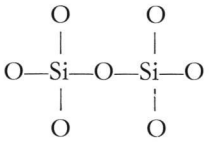
The concepts and measurements of Myller [1] and other data of Papanikolau [9] are used to examine the structural peculiarities of glasses and interpret their electrical conductivities which are formally defined.

La conductibilité électrique des verres sur base de la théorie de la dissociation de Myller

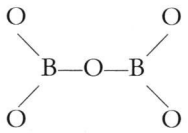
En se basant sur les théories et les mesures de Myller [1] et sur les mesures propres de Papanikolau [9], l'on explique et l'on détermine à l'aide de formules la conductibilité électrique des verres à partir de leurs caractéristiques structurelles.

1. Strukturelemente der Gläser

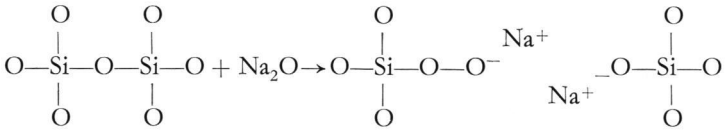
In reinem SiO_2-Glas kommen nur Si–O-Bindungen vor, deren Stärke auf etwa 100 kcal/mol geschätzt werden kann. Das Netzwerk besteht aus SiO_4-Tetraedern.



In reinem B_2O_3-Glas kommen nur B–O-Bindungen vor, deren Stärke mindestens so hoch wie beim SiO_2 liegt. Das Netzwerk besteht aus Sauerstoffdreiecken, in deren Mitte ein B-Atom sitzt.

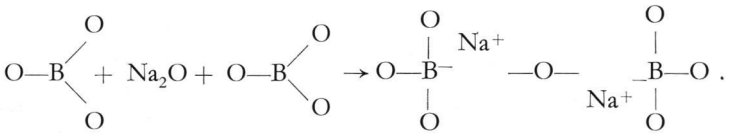


Wenn dem SiO_2-Glas Na_2O zugesetzt wird, so treten im Netzwerk Änderungen auf, die man sich wie folgt vorstellt:



Das Netzwerk wird gespalten und dadurch gelockert. Die nichtbrückenbildenden O-Atome sind negativ geladen, wodurch die Na^+-Ionen festgehalten werden. Während die Si–O-Bindungen mehr homöopolaren Charakter haben, handelt es sich bei der O^-–Na^+-Bindung um eine heteropolare Bindung, die auf etwa 50 kcal/mol geschätzt werden kann. Sie ist auf jeden Fall viel schwächer als die Si–O-Bindungen.

Wenn dem B_2O_3-Glas Na_2O zugesetzt wird, so treten im Netzwerk Änderungen auf, die etwas anders aussehen als beim SiO_2:



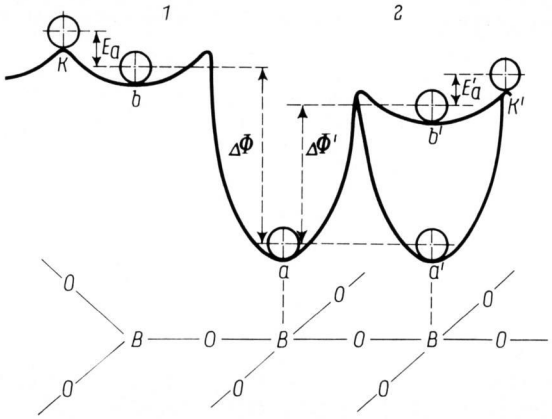


Bild 1. Schematische Darstellung des Dissoziationsvorganges.

Das Netzwerk wird nicht aufgespalten, sondern verfestigt. Bor ist von der Dreier- in die Viererkoordination übergegangen. Zum Unterschied befindet sich jedoch hier die negative Ladung nicht am Sauerstoff-, sondern am Boratom. Es handelt sich aber auch hier um eine viel schwächere heteropolare Bindung zwischen dem B- und Na-Atom.

Wegen der starken Bindungen Si–O und B–O sind die Si-, B- und O-Atome im Netzwerk räumlich nicht beweglich. Es ist bekannt, daß Si, B und O nicht als Ladungsträger auftreten. Auch eine Selbstdiffusion dieser Atome im Glasnetzwerk ist nicht bekannt. Dies gilt für den Bereich niedriger Temperaturen. Der kritische Punkt liegt für SiO_2 bei 150 bis 300 °C und für B_2O_3 bei 225 bis 275 °C. Der Zustand unterhalb der kritischen Temperatur wird als stabil und oberhalb als labil bezeichnet.

Da die Na^+-Ionen beweglich sind (Erfahrungstatsache), kommt es häufig vor, daß ein Na^+-Ion seinen Platz verläßt. Es bleibt eine „Leerstelle" zurück, die an ein polares Strukturelement gebunden ist. Das getrennte Na^+-Ion bewegt sich als ein „Zwischengitterion" im Netzwerk. Diesen Vorgang kann man als Dissoziation betrachten.

Je nach der Konzentration der Na^+-Ionen enthält das Netzwerk somit eine größere oder geringere Anzahl von polaren Gruppen, die zum Teil durch Na^+-Ionen besetzt sind oder auch Leerstellen darstellen. Entsprechend der Kationenkonzentration enthält dasselbe Glas auch eine Anzahl von nichtpolaren Strukturelementen. Es sind dies Tetraeder oder Dreiecke, die nur Brückensauerstoffe enthalten.

Verallgemeinert kann man somit sagen, daß die Glasstruktur aus polaren und nichtpolaren Elementen besteht. In chemischer Schreibweise kann man dies folgendermaßen ausdrücken:

$/SiO_{4/2}/_n$	unpolares, SiO_2-Medium	$/SiO_{3/2}O^-/_n$	polares
$/BO_{3/2}/_n$	unpolares B_2O_3-Medium	$/B^-O_{4/2}/_n$	polares

Das polare Strukturelement mit Si als Kern besitzt drei Potentialmulden, die dem Na^+-Ion zur Verfügung stehen. Das polare Strukturelement mit B als Kern besitzt vier Potentialmulden, in denen sich das Na^+-Ion aufhalten kann.

2. Dissoziation in Gläsern

Wenn die Konzentration der Na^+-Ionen groß ist oder wenn bei geringer Konzentration die Ionen nicht gleichmäßig verteilt sind, sondern in Schwärmen auftreten, dann bewegt sich ein Na^+-Ion nach seiner Dissoziation im polaren Medium. Wenn die Konzentration gering ist und eine gleichmäßige Verteilung herrscht, wird sich das abdissoziierte Ion vorwiegend im unpolaren Medium aufhalten.

Der Dissoziationsvorgang sowie die Bewegung des Ions im polaren oder unpolaren Medium erfordern Energiezuschüsse, die unterschiedlich groß sind, wie aus Bild 1 hervorgeht. Es handelt sich um B_2O_3-Glas. Mit 1 ist das unpolare, mit 2 das polare Medium angedeutet. Der Unterschied in der potentiellen Energie zwischen dem Zustand des Na^+-Ions in der Lage a und in der Lage b entspricht der Änderung der freien Dissoziationsenthalpie $\Delta\Phi$, wenn das Na^+-Ion in das unpolare Medium dissoziiert. Erfolgt die Dissoziation in das polare Medium, so ist die Differenz in der potentiellen Energie zwischen dem Zustand a und b' gleich der freien Dissoziationsenthalpie $\Delta\Phi'$. $\Delta\Phi'$ ist kleiner als $\Delta\Phi$, weil die potentielle Energie der Ionen in den Mulden b' geringer ist als in den Mulden b. Die dissoziierten Ionen sind an das unpolare Medium mit schwachen Polarisationskräften gebunden, so daß sie nur eine geringe zusätzliche Energie E_a benötigen, um sich im unpolaren Medium zu bewegen. Entsprechend benötigen die in das polare Medium abdissoziierten Kationen zur Fortbewegung eine Energie E_a'.

Den Vorgang der Dissoziation kann man in der üblichen chemischen Schreibweise folgendermaßen beschreiben:

Dissoziation in das unpolare Medium:

$$B^-O_{4/2}Na^+ + BO_{3/2} \rightleftarrows B^-O_{4/2} + Na^+BO_{3/2}$$

$$\underset{(n-n_d)}{SiO_{3/2}O^-Na^+} + \underset{(N-n_d)}{SiO_{4/2}} \rightleftarrows \underset{n_d}{SiO_{3/2}O^-} + \underset{n_d}{Na^+SiO_{4/2}}$$

Dissoziation in das polare Medium:

$$2\,(B^-O_{4/2}Na^+) \rightleftarrows B^-O_{4/2} + Na^+B^-O_{4/2}Na^+$$

$$\underset{2\,(n-n_d)}{2\,(SiO_{3/2}O^-)Na^+} \rightleftarrows \underset{n_d}{SiO_{3/2}O^-} + \underset{n_d}{Na^+SiO_{3/2}O^-Na^+}$$

Es werden folgende Bezeichnungen eingeführt: N = Anzahl der unpolaren Elemente in cm^3; n = Gesamtanzahl der Kationen in cm^3 des Glases und n_d = Anzahl der dissoziierten Kationen in cm^3.

Die Dissoziation ist schwach, so daß bei geringer Kationenkonzentration das Massenwirkungsgesetz angewendet werden kann:

$$\ln \frac{n_d^2}{(n-n_d)\,(N-n_d)} = -\frac{\Delta\Phi}{RT}\,.$$

Bei schwacher Dissoziation kann man annehmen, daß

$$n \gg n_d \text{ und } N \gg n_d$$

sind. Daraus folgt:

$$\ln \frac{n_d^2}{nN} = -\frac{\Delta\Phi}{RT} \ln e$$

$$n_d = \sqrt{nN}\,\exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{2\,RT}\right) \qquad (1)$$

für das unpolare Medium.

Für das polare Medium erhält man in gleicher Weise:

$$n_d = n \exp\left(-\frac{\Delta\Phi'}{2\,RT}\right). \qquad (2)$$

Mit der oben formulierten Massenwirkungskonstante hängt auch der Dissoziationsgrad α zusammen:

$$\alpha^2 = \frac{n_d^2}{n^2} = \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{RT}\right), \qquad (3)$$

wobei $n \simeq N$ gesetzt wurde.

Das bisher Gesagte gilt ganz allgemein für den Fall, daß die Bewegung der dissoziierten Kationen nur auf die Fluktuation der thermischen Energie zurückzuführen ist. Die Bewegung ist, was die Richtung anbelangt, völlig ungeordnet.

3. Dissoziation bei Anlegen eines elektrischen Feldes

3.1. Theoretische Ansätze

Das Bild ändert sich, wenn ein elektrisches Feld E in V/cm angelegt wird. Die Bewegung der Kationen erfolgt nun vorzugsweise in Richtung des Feldes. Die Theorie dieser Vorgänge wurde von SEITZ [2], MOTT und GURNEY [3] und FRENKEL [4] ausgearbeitet.

In Anlehnung an diese Theorie beträgt nach MYLLER [1] die Anzahl $\vec{\dot{n}}$ der dissoziierten Kationen, die in Richtung des Feldes von der Stärke 1 V/cm in der Zeiteinheit einen Querschnitt von 1 cm² durchdringen:

$$\vec{\dot{n}} = \frac{d^2 n_d z e \nu}{3\,kT} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \qquad (4)$$

Es bedeuten: d = Abstand zwischen zwei benachbarten Potentialmulden $\approx 10^{-8}$ cm; z = Wertigkeit des Kations; e = Elementarladung = $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C; ν = Schwingungsfrequenz des Kations in der Gleichgewichtslage $\approx 10^{13}\ s^{-1}$ und k = BOLTZMANNsche Konstante = $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Aus der Struktur der Elementarbausteine in SiO_2- und B_2O_3-Gläsern folgt für Boratgläser $d = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm und für Silicatgläser $d = 3{,}0 \cdot 10^{-8}$ cm.

Setzt man in Gleichung (4) den Ausdruck für n_d aus Gleichung (1) ein, so erhält man

$$\vec{\dot{n}} = \frac{d^2 z e \nu}{3\,kT} (nN)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2\,E_a}{2\,RT}\right).$$

Eine Multiplikation beider Seiten mit ze ergibt:

$$\vec{\dot{n}} z e = \frac{d^2 z^2 e^2 \nu}{3\,kT} (nN)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2\,E_a}{2\,RT}\right).$$

Nun ist $\vec{\dot{n}} \cdot zeE = j$ = Stromdichte in A/cm²

und

$$\frac{j}{E} = \varkappa = \text{spezifische Leitfähigkeit in } \Omega^{-1}\,cm^{-1}.$$

Es ist somit:

$$\varkappa = \frac{d^2 z^2 e^2 \nu}{3\,kT} (nN)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2\,E_a}{2\,RT}\right).$$

Setzt man in diese Gleichung Zahlenwerte und für $T = 5 \cdot 10^2$ K ein, so resultiert daraus:

$$\varkappa = 0{,}773 \cdot 10^{-20} z^2 (nN)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2\,E_a}{2\,RT}\right).$$

Um zur molaren Leitfähigkeit Λ_t überzugehen, wird die molare Konzentration der Kationen [M] in mol/ml eingeführt:

$[M] = n/N_0$ (n = Anzahl der einwertigen Kationen in cm³; N_0 = LOSCHMIDTsche Zahl = $6{,}023 \cdot 10^{23}$.

$n = N_0[M]$ und

$[\zeta] = N/N_0$ (N = Anzahl der unpolaren Gruppen in cm³; $[\zeta]$ = Konzentration der unpolaren Gruppen in mol/ml).

$N = N_0 \cdot [\zeta]$.

Daher ist

$$\varkappa = 0{,}773 \cdot 10^{-20} z^2 N_0 ([M] \cdot [\zeta])^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2\,E_a}{2\,RT}\right)$$

und die molare Leitfähigkeit:

$$\Lambda_t = \frac{\varkappa}{[M]} = 0{,}773 \cdot 10^{-20} \left(\frac{[\zeta] z^5}{z[M]}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2\,E_a}{2\,RT}\right).$$

Man setzt weiterhin

$$\frac{[\zeta]}{z[M]} = \gamma = \frac{[\zeta]}{[\zeta-]},$$

wobei γ das molare Verhältnis der unpolaren zu den polaren Strukturelementen im Glas bedeutet.

Wenn noch $\Delta\Phi + 2\,E_a = \psi_\Phi$ gesetzt wird, dann ergibt sich:

$$\Lambda_t = 4{,}4 \cdot 10^3 (\gamma \cdot z^5)^{1/2} \exp\left(-\frac{\psi_\Phi}{2\,RT}\right). \qquad (5)$$

Diese Beziehung gilt für das unpolare Medium.

Ausgehend von Gleichung (2) kann man auf gleiche Weise die Beziehung für Λ_t im polaren Medium ableiten:

$$\Lambda_t = 4{,}4 \cdot 10^3 z^2 \exp\left(-\frac{\psi_\Phi'}{2\,RT}\right). \qquad (6)$$

Dies gilt für Boratgläser. Bei den Silicatgläsern tritt insofern ein geringer Unterschied auf, als hier $d = 3{,}0 \cdot 10^{-8}$ cm ist.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht der Beziehung für die molare Leitfähigkeit Λ. Da bei Temperaturen, die unter der kritischen Temperatur liegen, Strukturänderungen nicht vorkommen, ist der Vorgang der elektrolytischen Dissoziation nicht mit Entropieänderungen verbunden. Dies bedeutet, daß die freie Enthalpie der Dissoziation im stabilen Bereich von der Temperatur unabhängig ist.

$$\frac{d(\Delta\Phi)}{dT} = -\Delta S = 0.$$

Wenn auch die Aktivierungsenergie in diesem Bereich von der Temperatur abhängig ist, kann erwartet werden, daß ψ_Φ eine für ein bestimmtes Glas konstante Größe darstellt. Oberhalb der kritischen Temperatur, im labilen Bereich, ist dagegen $\Delta S \neq 0$, da lokale Strukturänderungen möglich sind. Man muß somit von der Beziehung

$$\Delta\Phi = \Delta H - T\Delta S \qquad (7)$$

Tabelle 1. Übersicht über die Beziehung für die molare Leitfähigkeit Λ

	Unpolares Medium	Polares Medium
Silicatglas	$6{,}75 \cdot 10^3 (\gamma \cdot z^5)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Psi_\Phi}{2\,RT}\right)$	$6{,}75 \cdot 10^3 z^2 \exp\left(-\frac{\Psi_\Phi'}{2\,RT}\right)$
Boratglas	$4{,}4 \cdot 10^3 (\gamma \cdot z^5)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Psi_\Phi}{2\,RT}\right)$	$4{,}4 \cdot 10^3 z^2 \exp\left(-\frac{\Psi_\Phi'}{2\,RT}\right)$

ausgehen. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache lauten die Gleichungen (5) und (6) im labilen Bereich:

$$\Lambda_t = 4{,}4 \cdot 10^3 (\gamma z^5)^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta S}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Psi_H}{2RT}\right) \quad (8)$$

für das unpolare Medium bzw.

$$\Lambda_t = 4{,}4 \cdot 10^3 z^2 \exp\left(\frac{\Delta S}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Psi_H'}{2RT}\right) \quad (9)$$

für das polare Medium.

In entsprechender Weise sind auch die Gleichungen für die Silicatgläser im labilen Bereich abzuändern. In den Gleichungen (8) und (9) wurde die Abkürzung $\Psi_H = \Delta H + 2\,E_a$ benutzt. Der im labilen Bereich hinzugekommene Faktor $\exp\frac{\Delta S}{2R}$ bewirkt einen Anstieg von Λ_t mit ansteigender Temperatur.

3.2. Gegenüberstellung theoretischer Ableitungen und empirischer Formulierungen

Die bisherigen Ausführungen sind von theoretischen Ansätzen ausgegangen. Für die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur sind aber schon lange empirische Formulierungen bekannt, die eine befriedigende Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse gestatten.

Eine dieser Beziehungen lautet:

$$\varkappa = B' \exp(-A/T)$$

oder in linearer Form:

$$\ln \varkappa = -A/T + \ln B' \text{ und mit } \ln B' = B$$

$$\ln \varkappa = -A/T + B.$$

Die entsprechende Gerade hat im Transformationsbereich einen Knick, so daß die Werte im stabilen und labilen Bereich unterschiedlich sind. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf das stabile Gebiet. Die letzte Gleichung wird so umgeformt, daß die molare Leitfähigkeit zum Ausdruck kommt:

$$\ln \varkappa + A/T - \ln[M] = B - \ln[M],$$

$$\ln \frac{\varkappa}{[M]} + A/T = B - \ln[M],$$

$$\ln \frac{\varkappa}{[M]} + A/T \ln e = B - \ln[M],$$

$$\ln \frac{\varkappa}{[M]} e^{A/T} = B - \ln[M],$$

$$0{,}4343 \ln\left(\frac{\varkappa}{[M]} e^{A/T}\right) = 0{,}4343\,B - 0{,}4343 \ln[M],$$

$$\lg\left(\frac{\varkappa}{[M]} e^{A/T}\right) = (0{,}4343\,B - \lg[M]) \lg 10,$$

$$\frac{\varkappa}{[M]} e^{A/T} = 10^{(0{,}4343\,B - \lg[M])}$$

$$\frac{\varkappa}{[M]} = \Lambda_e = 10^{(0{,}4343\,B - \lg[M])} \cdot e^{-A/T}.$$

Hier wie oben ist $[M] = n/N_0$ ($N_0 = 6{,}023 \cdot 10^{23}$) die molare Konzentration der einwertigen Kationen in mol/ml und Λ_e die empirisch ermittelte molare Leitfähigkeit.

Werden die beiden Ausdrücke für die molare Leitfähigkeit einander gegenübergestellt, so ergibt sich für Boratgläser im stabilen Bereich:

$$\Lambda_e = 10^{(0{,}4343\,B - \ln[M])} \cdot e^{A/T} \quad \text{(empirisch)}$$

$$\Lambda_t = 4{,}4 \cdot 10^3 (\gamma z^5)^{1/2}\, e^{-\frac{\Psi_\Phi}{2RT}} \quad \text{(theoretisch).}$$

Diese Gegenüberstellung zeigt, daß

$$10^{(0{,}4343\,B - \ln[M])} = 4{,}4 \cdot 10^3 (\gamma z^5)^{1/2}$$

$$\Psi_\Phi = \frac{A}{2R}.$$

Daraus folgt weiterhin für Boratgläser im unpolaren Medium:

$$0{,}4343\,B - \lg[M] = 3{,}64 + 1/2 \lg \gamma + 5/2 \lg z$$

bzw. im polaren Medium:

$$0{,}4343\,B - \lg[M] = 3{,}64 + 2 \lg z$$

sowie für Silicatgläser im unpolaren Medium:

$$0{,}4343\,B - \lg[M] = 3{,}84 + 1/2 \lg \gamma + 5/2 \lg z$$

bzw. im polaren Medium:

$$0{,}4343\,B - \lg[M] = 3{,}84 + 2 \lg z.$$

Im folgenden wird die Abkürzung

$$0{,}4343\,B - \lg[M] = P_e$$

benutzt.

Diese Ausführungen zeigen, daß

1. die Größe P_e ein Bindeglied zwischen der empirischen und der theoretischen Form der Funktion $\varkappa = f(T)$ ist;
2. P_e im stabilen Bereich eine von der Zusammensetzung des Glases, von der Art des Mediums (polar oder unpolar) und von der Temperatur unabhängige Größe darstellt.
3. Der Wert für P_e läßt sich aus experimentellen Daten (Konstante B und molare Konzentration der Kationen [M]) ermitteln.

Es ist nun zu untersuchen, welcher Zahlenwert der Größe P_e aus theoretischen Erwägungen zukommt. Dabei wird vom Begriff der absoluten Ionenbeweglichkeit w_t in $\frac{cm}{s} \Big/ \frac{V}{cm}$ ausgegangen. Zwischen der Leitfähigkeit $\varkappa$ und der Beweglichkeit w_t besteht folgender Zusammenhang:

$$\varkappa = n \alpha z e w_t.$$

Darin bedeuten: n = Anzahl der Kationen in cm^3; α = Dissoziationsgrad und e = Elementarladung.

Man kann auch schreiben:

$$w_t = \frac{\varkappa}{n \alpha z e} = \frac{\varkappa}{z e} \cdot \frac{1}{n \cdot \alpha}.$$

Da

$$\alpha = \frac{n_d}{n}$$

ist, folgt:

$$w_t = \frac{\varkappa}{z e} \cdot \frac{1}{n_d}.$$

An Hand von Gleichung (4) wurde aber festgestellt:

$$\vec{n} z e = \varkappa = \frac{d^2 n_d z^2 e^2 \nu}{3\,kT} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

oder

$$\frac{\varkappa}{ze} = \frac{d^2 n_d z e \nu}{3\,kT} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Setzt man die rechte Seite dieser Gleichung in den Ausdruck für w_t ein, so erhält man:

$$w_t = \frac{d^2 z e \nu}{3\,kT} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ in } \frac{cm^2}{sV}.$$

Aus Gleichung (3) entnimmt man $\alpha = \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{2\,RT}\right)$.

Wird die letzte Gleichung für w_t mit α multipliziert, so ergibt sich:

$$(w\alpha)_t = \frac{d^2 z e \nu}{3\,kT} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2\,E_a}{2\,RT}\right).$$

Wenn

$$\frac{d^2 z e \nu}{3\,kT} = w_{0t}$$

gesetzt wird, ist

$$(w\alpha)_t = w_{0t} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2\,E_a}{2\,RT}\right) = w_{0t} \exp\left(-\frac{\Psi\Phi}{2\,RT}\right). \quad (10)$$

Wenn für d ein mittlerer Wert für Borat- und Silicatgläser von $2{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm eingesetzt wird, läßt sich w_{0t} zahlenmäßig mit $5{,}63 \cdot 10^{-2}$ $cm^2/s\,V$ für eine mittlere Temperatur von 500 K angeben. Der empirische Wert für $(w\alpha)_e$ ergibt sich aus den Beziehungen:

$$\varkappa = n\alpha e w = [M]\,Fw\alpha = \exp(B - A/T),$$

wobei $F = 9{,}65 \cdot 10^4$ C die FARADAYsche Konstante ist. Daraus folgt:

$$(w\alpha)_e = \frac{\varkappa}{[M]F} \text{ und } \ln(w\alpha)_e = \ln\varkappa - \ln[M]F.$$

Über einige Umformungen:

$$\ln(w\alpha)_e = B - A/T - \ln[M]F;$$
$$\ln(w\alpha)_e = B - A/T \ln e - \ln[M] - \ln F;$$
$$\ln(w\alpha)_e + A/T \ln e = B - \ln[M] - \ln F;$$
$$0{,}4343 \ln\left[\frac{(w\alpha)_e}{e^{-A/T}}\right] = 0{,}4343 \cdot (B - \ln[M] - \ln F);$$
$$\lg\left[\frac{(w\alpha)_e}{e^{-A/T}}\right] = (0{,}4343\,B - \lg[M] - \lg F) \lg 10$$

kommt man zum Ergebnis:

$$(w\alpha)_e = 10^{(0{,}4343\,B - \lg[M] - \lg F)} \cdot e^{-A/T}$$

$\lg F = 4{,}98$ und $(0{,}4343\,B - \lg[M]) = P_e$.

Es ist somit:

$$(w\alpha)_e = 10^{P_e - 4{,}98} \cdot e^{-A/T}.$$

Der theoretisch gefundene Ausdruck für $(w\alpha)$ nach Gleichung (10) lautet:

$$(w\alpha)_t = w_{0t} \exp\left(-\frac{\Psi_\Phi}{2\,RT}\right)$$

oder

$$(w\alpha)_t = 5{,}6 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{\Psi_\Phi}{2\,RT}\right).$$

Aus der Gegenüberstellung des theoretischen und empirischen Ausdruckes für $(w\alpha)$ folgt:

$$10^{P_e - 4{,}98} = 5{,}6 \cdot 10^{-2} \quad (11)$$

und

$$A = \frac{\Psi_\Phi}{2\,R}.$$

Aus Gleichung (11) läßt sich P_e berechnen.

$$P_e - 4{,}98 = -1{,}25$$
$$P_e = 3{,}73.$$

Wird nun die Leitfähigkeit eines Glases in Abhängigkeit von der Temperatur im stabilen Bereich gemessen, so kann man daraus nach der Beziehung:

$$P_e = 0{,}4343\,B - \lg[M]$$

P_e ermitteln und überprüfen, inwieweit der theoretisch gefundene Wert durch Versuchsergebnisse bestätigt werden kann.

MYLLER [1] hat in diesem Sinne eigene Messungen und die anderer Autoren ausgewertet. In den Tabellen 2 und 3 sind diese Ergebnisse zusammengefaßt.

Nach eigenen Messungen des Verfassers mit PAPANIKOLAU [9] und SCHEIDLER [10] resultieren für P_e Werte, die in Tabelle 4 aufgeführt sind.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment als zufriedenstellend betrachtet werden kann, besonders wenn man bedenkt, daß der für die Schwingungsfrequenz des Kations in der Gleichgewichtslage eingesetzte Wert $\nu = 10^{13}$ mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist.

OWEN [11] hat auf den physikalischen Inhalt der Konstante P_e hingewiesen. Es ist:

$$P_e = \frac{\Delta S}{2{,}3\,R} - \lg\frac{2\,kT}{Fed^2}.$$

Tabelle 2. P_e-Werte aus Messungen verschiedener Autoren. Nach MYLLER [1]

Glas	P_e-Wert	Autor
Lithiumborat	4,4 ± 0,1	[5]
Lithiumborat	3,9 ± 0,2	[5]
Natriumborat	3,4 ± 0,3	[5]
Kaliumborat	3,5 ± 0,2	[5]
Silberborat	4,5 ± 0,1	[5]
Thalliumborat	3,7 ± 0,1	[5]
Natriumborosilicat	3,5 ± 0,1	[5]
Kaliumborosilicat	3,5 ± 0,1	[5]
Natriumsilicat	3,6 ± 0,1	[6]
Natriumsilicat	3,2 ± 0,1	[7]
Kaliumsilicat	3,3 ± 0,2	[7]

Tabelle 3. P_e-Werte aus Messungen verschiedener Autoren. Nach MYLLER [1], [6 bis 8]

Glas	100 M in mol/ml	100 Si in mol/ml	P_e
Natriumsilicat	2,12	2,95	3,2
	2,47	2,85	3,2
	2,73	2,74	3,1
	2,92	2,64	3,0
	3,30	2,50	3,1
	3,80	2,31	3,4
	4,00	2,19	3,1
Kaliumsilicat	1,09	3,08	3,5
	1,43	2,89	3,0
	1,64	2,76	3,3
	1,89	2,61	2,9
	2,32	2,32	3,5
	2,72	2,04	3,6

Tabelle 4. P_e-Werte aus eigenen Messungen an einigen einfachen Gläsern

Glas	Bezeichnung	Na_2O-Gehalt in %	P_e
Natronkalk	NCS 00	24	3,86
	NCS 0	21	3,32
	NCS 2	15	3,00
	NCS 3	22	3,25
	NCS 4	18	3,89
	NCS 5	10	3,87
	NCS 7	24	3,07
	NCS 7a	22	3,71
	NCS 8	20	3,82
	NCS 9	18	3,66
Natriumsilicat	NS 3	18	3,40
Natriumborosilicat	NBS 2	21	3,64
		Mittelwert:	3,54 ± 3%

MYLLER postuliert $\Delta S = 0$ für den stabilen Bereich. Setzt man in den zweiten Summanden die Zahlenwerte ein, so resultiert $P_e = 3{,}91$ gegenüber 3,73 auf Grund der Theorie. Schließlich kann man, ausgehend von der Dissoziationstheorie, auch die Leitfähigkeitsvorgänge bei hohen Feldstärken betrachten, wie dies von PRESNOV und GAMAN [12] unternommen worden ist. Wertet man die entsprechenden Messungen [13] nach diesen Zusammenhängen aus, so resultiert eine Sprungweite d von 4,8 Å ± 2%. Dieser Wert liegt dem Wert 2,7 Å, von dem man ausgegangen ist, viel näher als der von 28,2 Å ± 1%, den man nach der klassischen Theorie von MOTT und GURNEY [3] erhält. Dazu erklärt die Dissoziationstheorie auch die Tatsache, daß die aus diesen Messungen resultierenden Werte für die Sprungweite von der chemischen Zusammensetzung und von der Temperatur unabhängig sind.

4. Zusammenfassung

Das Netzwerk von Silicat- und Boratgläsern besteht aus polaren und unpolaren Gruppen. Die Kationen sind an polare Gruppen gebunden, können aber dissoziieren und im dissoziierten Zustand sich im polaren und unpolaren Medium bewegen. Der Entropieanteil der freien Aktivierungsenthalpie ist bei der Bewegung der Kationen unter dem Einfluß eines mäßig starken elektrischen Feldes im stabilen Bereich der Gläser (bei niedrigen Temperaturen) gleich Null und im labilen Bereich (bei höheren Temperaturen) von Null verschieden.

Geht man bei der Formulierung der Leitungsgesetze von dieser Theorie aus und vergleicht diese mit empirischen Zusammenhängen, so ergibt sich eine charakteristische Größe $P_e = 3{,}73$, die im stabilen Bereich von der chemischen Zusammensetzung des Glases und von der Temperatur unabhängig ist. Die im Sinne dieser Theorie bisher ausgewerteten Meßergebnisse ergaben auf empirischem Wege im Mittel: $P_e = 3{,}47 \pm 2\%$.

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken im stabilen Bereich, die nach dieser Theorie ausgewertet wurden, ergaben für die Sprungweite d einen Wert von 4,8 Å, während die Theorie von dem Wert d = 2,7 Å ausgeht. Dieser Wert ist von der Zusammensetzung der Gläser und von der Temperatur unabhängig.

5. Literatur

Die Schriftleitung weist darauf hin, daß ihr viele der zitierten russischen Veröffentlichungen nicht zugänglich waren, so daß z. T. die unvollständigen Angaben übernommen werden mußten.

[1] MYLLER, R. L.: Elektrische Leitfähigkeit glasiger Stoffe. (Orig. russ.) Leningrad: Universitätsverl. 1968. [Ref. Glastechn. Ber. **43** (1970) Nr. 1, S. 33.]

[2] SEITZ, F.: The modern theory of solids. London: McGraw Hill 1940.

[3] MOTT, N. F. und GURNEY, R. W.: Electronic processes in ionic crystals. London: Oxford Univ. Press 1940.

[4] FRENKEL, J.: Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern. Z. Phys. **35** (1926) S. 652 – 669.

[5a] ŠČUKAREV, S. A. und MYLLER, R. L. Ž. fiz. Chim. **1** (1930) S. 625.

[5b] ŠČUKAREV, S. A. und MYLLER, R. L.: Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Gläsern. System B_2O_3 + Na_2O. Z. phys. Chem. **A 150** (1930) S. 439 – 475.

[5c] MYLLER, R. L. und MARKIN, B. I. Ž. fiz. Chim. **5** (1934) S. 1262.

[5d] MYLLER, R. L. und MARKIN, B. I. Ž. fiz. Chim. **7** (1936) S. 592.

[5e] MYLLER, R. L. und MARKIN, B. I. Acta Physicochim. URSS **1** (1934) S. 26.

[5f] MYLLER, R. L. und MARKIN, B. I. Acta Physicochim. URSS **4** (1936) S. 471.

[5g] MARKIN, B. I. Ž. obščej Chim. **11** (1941) S. 285 – 292.

[5h] MARKIN, B. I.: Elektrische Leitfähigkeit von Alkali-Borosilicatgläsern. (Orig. russ.) Ž. techn. Fiz. **22** (1952) S. 932 – 940. Elektrische Leitfähigkeit von Bor-Thalliumgläsern. (Orig. russ.) Ž. techn. Fiz. **22** (1952) S. 941 bis 945.

[5i] TAKING, L. R. und ŠČEGOLEVA, N. P. Uč. zap. LGU (1949) Nr. 108, S. 17.

[5j] MYLLER, R. L. Ž. techn. Fiz. **25** (1955) S. 1868 – 1877.

[6] SEDDON, E., TIPPETT, E. J. und TURNER, W. E. S.: The electric conductivity of sodium metasilicate-silica glasses. J. Soc. Glass Technol. **16** (1932) S. 450 – 477. [Ref. Glastechn. Ber. **12** (1934) S. 393.]

[7] MAZURIN, O. V. Diss. LTI 1953.

[7a] MAZURIN, O. V. und BORISOVSKIJ, E. W.: Untersuchung über den Einfluß des Neutralisierungseffektes auf die Herabsetzung der elektrischen Leitfähigkeit von Silicatgläsern. (Orig. russ.) Ž. techn. Fiz. **27** (1957) S. 275 bis 288.

[8] PEDDLE, C. J.: The development of various types of glass. Part I. The interaction of silica with the oxides of sodium and potassium. J. Soc. Glass Technol. **4** (1920) S. 3 – 20.

[8a] DIETZEL, A. und SHEYBANY, H. A.: Problèmes relatifs au remplissage des vides structuraux du verre: Recherches relatives aux verres alcalino-siliceux simples. Verres et Réfract. **2** (1948) S. 63 – 80. [Ref. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 433.]

[9] PAPANIKOLAU, E.: Untersuchung über die Abweichung der elektrischen Leitfähigkeit von dem OHMschen Gesetz an verschiedenen Gläsern. Diss. TH Aachen 1967.

[10] SCHEIDLER, H.: Elektrische Leitfähigkeit einiger einfacher Natron-Kalk-Gläser. Dipl.-Arb. TH Aachen 1964.

[11] OWEN, A. E.: Electric conduction and dielectric relaxation in glass. In: BURKE, J. E. (Hrsg.): Progress in ceramic science. Vol. 3. Oxford, London, New York: Pergamon Press 1963. S. 77 – 196.

[12] PRESNOV, V. A. und GAMAN, V. I.: Elektrische Leitfähigkeit von Gläsern in elektrischen Feldern hoher Spannung und Fragen der Glasstruktur. (Orig. russ.) In: Stekloobraznoe sostojanie. Moskau 1959. S. 251.

[13] ŽAGAR, L. und PAPANIKOLAU, E.: Über die elektrische Leitfähigkeit von Gläsern bei hohen Feldstärken. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 37 – 44.

71-0965