

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Glas zwischen 800 und 1400° C.

Von

F. Halla¹, A. Maschka, J. Proisl †, L. Koller und M. Pöll.

Mit 4 Abbildungen.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 1. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Die Literaturangaben über die elektrische Leitfähigkeit von Glas bei Temperaturen um 1000° C sind angesichts der experimentellen Schwierigkeiten bei ihrer Bestimmung ziemlich spärlich. Wir glauben daher, daß die Ergebnisse einiger von uns in anderem Zusammenhang durchgeführter Versuche eine wenn auch bescheidene Bereicherung der Literatur darstellen.

Wir haben bei unseren Untersuchungen verschiedene Versuchsanordnungen verwendet, die sich voneinander sowohl hinsichtlich des angewandten Ofens wie auch bezüglich der Ausbildung der Elektroden wesentlich unterscheiden.

Versuchsanordnung I. Das Leitfähigkeitsgefäß bestand aus einem Rohr aus Pythagorasmasse von etwa 10 mm lichter Weite, in dem sich konzentrisch zwei Rohrstücke mit engen Bohrungen (ebenfalls aus Pythagorasmasse) befanden, deren Enden sich in der Mitte des äußeren Rohres befanden und voneinander 10 mm Abstand hatten. Durch die Bohrung jedes dieser Rohre war von außen je ein blanker Platindraht von 2,6 mm Durchmesser genau bis zu ihrem im Rohrinnen liegenden Ende geführt. Die Enden des Platindrahtes bildeten die Leitfähigkeitselektroden, zwischen denen sich der Glas-schmelzfluß befand. Aus den geometrischen Abmessungen berechnet man eine Widerstandskapazität $C = 18,9 \text{ cm}^{-1}$. (Die experimentelle Bestimmung der Widerstandskapazität mit Hilfe von geschmolzenem Borax bei 800° C² lieferte einen um etwa 10% höheren Wert.) Die beiden Innenrohrstücke

¹ Jetzige Adresse: Brüssel, Association pour les Études texturales, 4, rue Montoyer.

² Spezifische Leitfähigkeit von Borax bei 800° $\kappa = 0,25$ (aus *Landolt-Börnsteins Phys. chem. Tab.*, 5. Aufl., Bd. III, 3. Teil, S. 2021).

wurden durch gut passende Distanzrohre aus Pythagorasmasse konzentrisch im Außenrohr fixiert; diese Rohre verhinderten gleichzeitig den Austritt des zähflüssigen Schmelzflusses (Abb. 1).

Dieses Leitfähigkeitsgefäß befand sich in vertikaler Lage in einem hierfür angefertigten, mittels Silitstäben beheizten, kleinen Ofen, mit dem eine Temperatur von 1400° C erreichbar war. Die Messung der Temperatur des Schmelzflusses erfolgte mit einem Platin-Platin/Rhodium-Thermoelement, dessen Lötstelle sich in der Höhe der oberen Leitfähigkeitselektrode befand.

Versuchsordnung II. Ein an seiner Mantelfläche mit einer Heizspirale aus Platindraht versehener Schamottehohlzylinder (22 cm hoch, 17 cm Außen- und 12,5 cm Innendurchmesser) diente als Ofen. Im Inneren dieses Zylinders befand sich — in Magnesiumoxyd eingebettet — eine Platinschale (5 cm hoch, 9 cm oberer Durchmesser) zur Aufnahme der Glasschmelze, in deren Mitte von oben her die Leitfähigkeitselektroden eintauchten. Diese wurden durch die gabelartige auseinandergebogenen Enden zweier Zuleitungsdrähte aus Platin (\varnothing 1,3 mm) gebildet. Letztere waren, voneinander isoliert, innerhalb eines Keramikrohres von oben her bis knapp über den Schmelzfluß in den Ofen eingeführt. Die Leitfähigkeitselektroden bestanden demnach aus zwei parallelen Platinstiften (\varnothing 1,3 mm) im Abstand von 1,2 cm und tauchten 0,77 cm tief in den Schmelzfluß ein. Die Widerstandskapazität dieser Elektrode betrug $C = 15 \text{ cm}^{-1}$ (experimentell bestimmt mittels 0,01 n KCl-Lösung bei 20° C).

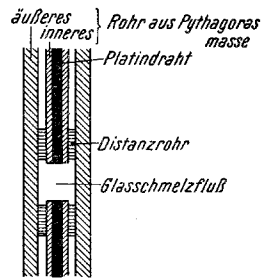


Abb. 1. Versuchsanordnung I.

Bei dieser Anordnung wurde auch untersucht, welchen Einfluß die Höhe des Flüssigkeitsspiegels in der Platinschale und eine exzentrische Stellung der Gabelelektrode auf die Meßresultate haben. Diese mit KCl-Lösung vorgenommenen Versuche zeigten, daß dieser „Wandeffekt“ nur eine untergeordnete Rolle spielt (die Ergebnisse werden nur um etwa 1% verändert). Auch zeigte sich die Widerstandskapazität C praktisch davon abhängig, ob die Gabelelektrode in einer Pt-Schale oder in einem Becherglas verwendet wurde.

Zur Kontrolle der Eintauchtiefe während der Messungen wurde eine Hilfseinrichtung verwendet, die folgendermaßen aufgebaut war (Abb. 2): 0,77 cm oberhalb des unteren Endes der Elektroden drähte befand sich die Spitze eines dritten Platindrahtes, der ebenso wie die Gabelelektrode mit dem Keramikrohr fix verbunden war. Ein Elektroden draht, der Platindraht mit der Spitze, ein Schalter (Taster), ein Galvanometer und ein 2-Volt-Akkumulator als Spannungsquelle bildeten einen Stromkreis, der in dem Augenblick geschlossen wurde, wenn beim Eintauchen die Spitze S die Oberfläche der Schmelze berührte, was am Ausschlag des Galvanometers zu erkennen war. Diese Einrichtung war erforderlich, weil infolge mangelnder Sicht in den Ofen die Eintauchtiefe visuell überhaupt nicht festgestellt

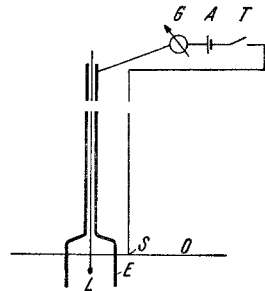


Abb. 2. Versuchsanordnung II.
 A Akkumulator.
 E Elektroden.
 G Galvanometer.
 L Lötstelle des Thermoelementes.
 O Oberfläche der Glasschmelze.
 S Spitze des Pt-Drahtes.
 T Taster.

werden konnte und weil durch Deformation der Platinschale bei höheren Temperaturen sich das Niveau des Schmelzflusses änderte.

Die Temperaturmessung erfolgte wieder mittels eines Thermoelementes, dessen Lötstelle im Mittelpunkt des von den Elektroden in der Schmelze gebildeten Rechteckes lag. Es konnten Temperaturen bis etwa 1350° C erreicht werden.

Eine andere Ausbildung der Leitfähigkeitselektrode hat sich weniger gut bewährt; sie bestand darin, daß die Platinschale die eine und ein eben eintauchender Platindraht die andere Elektrode bildete.

Versuchsanordnung III. Zur Erreichung einer möglichst gleichmäßigen Temperatur in der ganzen Schmelze wurde ein großer (mit Silitstäben beheizter) Ofen verwendet, dessen quaderförmiger Innenraum ein Volumen von etwa 80 Litern hatte³. In seinem Mittelpunkt befand sich das Leitfähigkeitsgefäß. Dieses und die Elektroden entsprachen im Prinzip der unter II beschriebenen Anordnung, jedoch mit der Abänderung, daß die zur genauen Einhaltung der Eintauchtiefe benützte Platinspitze mit der Lötstelle des Thermoelementes identisch war. Der „Indikator“-Stromkreis bestand also aus einem Schenkel der Gabelelektrode und aus einem Schenkel des Thermoelementes. Die Widerstandskapazität (gemessen mit 0,01 n KCl-Lösung bei 17° C) betrug $C = 0,95 \text{ cm}^{-1}$. Mit dieser Versuchsanordnung haben wir Leitfähigkeitsmessungen bis nahezu 1300° C ausgeführt, und zwar sowohl beim Erwärmen wie auch beim Abkühlen des Schmelzflusses.

Bei den großen Dimensionen dieses Ofens waren Platindrahtleitungen ($\varnothing 0,6 \text{ mm}$) zu den Elektroden von 150 cm Länge erforderlich, wovon sich der größte Teil im beheizten Ofenraum befand. Es mußten daher die gemessenen Widerstandswerte mit Rücksicht darauf korrigiert werden, daß bei den in Betracht kommenden hohen Temperaturen (infolge der Gegenläufigkeit der Temperaturkoeffizienten) der Widerstand der Platinleitungen gegenüber dem Widerstand der Schmelze schon sehr ins Gewicht fällt (die Korrekturen betragen bis zu 35% des gemessenen Widerstandwertes).

Alle Messungen wurden mit Hilfe des *Wheatstoneschen* Brückenschaltung vorgenommen. Kondensatoren zur Ausschaltung des Kapazitätsfehlers wurden nicht verwendet. Als Wechselstromquelle diente ein Summer oder ein Tonfrequenzgenerator (1000 Hz), als Nullinstrument ein Paar Kopfhörer. Es wäre zwecklos gewesen, die Elektroden zu platinieren.

Wir haben die elektrische Leitfähigkeit dreier verschiedener Glassorten folgender Zusammensetzung untersucht:

Tabelle 1.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	PbO	SO ₃
		(Gewichtsprozente)						
Tafelglas I . .	69,8	0,8	0,1	10,8	2,4	15,4	—	0,6
Tafelglas II .	70,0	1,8	0,3	9,0	2,5	16,0	—	0,5
Bleiglas	69,0	3,3		6,3	3,4	15,4	2,6	—

³ Die Benützung dieses Ofens war uns durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Dipl.-Ing. *J. Widtmann*, Akademie für angewandte Kunst, möglich, dem wir hierfür herzlichst danken.

Die Leitfähigkeitsmessungen am Bleiglas wurden mit den Versuchsanordnungen I und II durchgeführt, an den Gläsern I und II mittels Versuchsanordnung III. Die Ergebnisse sind in den Abb. 3 und 4, die ausgeglichenen Versuchswerte in der folgenden Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Ausgeglichenene Leitfähigkeitswerte $\log \kappa$ von drei Glassorten bei verschiedenen Temperaturen.

$t^{\circ} \text{C}$	$\frac{1}{T} 10^4$	$\log \kappa$		
		Bleiglas	Glas I	Glas II
800	9,32	0,042 — 1	—	—
900	8,52	0,290 — 1	0,778 — 2	0,556 — 2
1000	7,86	0,505 — 1	0,000 — 1	0,820 — 2
1100	7,28	0,695 — 1	0,176 — 1	0,021 — 1
1200	6,79	0,830 — 1	0,322 — 1	0,176 — 1
1300	6,36	0,930 — 1	0,477 — 1	0,322 — 1

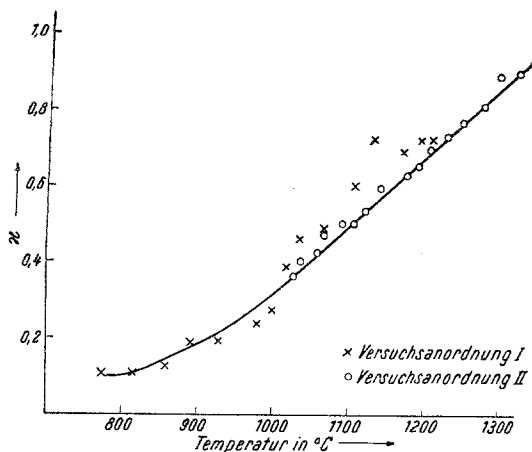


Abb. 3. Spezifische Leitfähigkeit κ von Bleiglas in Abhängigkeit von der Temperatur.

Angesichts der Verwendung gänzlich verschiedener Anordnungen zur Bestimmung derselben Werte kann man die Übereinstimmung untereinander als recht gut bezeichnen; die Ergebnisse dürften kaum durch größere Fehler entstellt sein, obwohl das Vorhandensein von Luftbläschen im Raum zwischen den Elektroden nicht außerhalb der Möglichkeit lag. Sie könnten dem eingebrachten Glaspulver entstammen und infolge der großen Zähigkeit der Schmelze selbst bei den höchsten Temperaturen nicht entwichen sein.

Die Leitfähigkeitswerte zeigen sich nach Abb. 4 in geringem Maße davon abhängig, ob sie während der Erwärmung oder während der Abkühlung aufgenommen wurden. Das Temperaturintervall zwischen 850 und 1250° C wurde jeweils in etwa 3 Stdn. durchlaufen.

Diskussion.

Für die Leitfähigkeit gilt die übliche Formel:

$$\kappa = \kappa_0 e^{-Q/RT}$$

mit den in der nachstehenden Tabelle 3 angegebenen Konstanten.

Tabelle 3.

	Bleiglas	Glas I	Glas II
$\log \kappa_0 \dots\dots$	2,07	1,52	1,35
$Q \text{ (cal)} \dots\dots$	14950	14680	14960

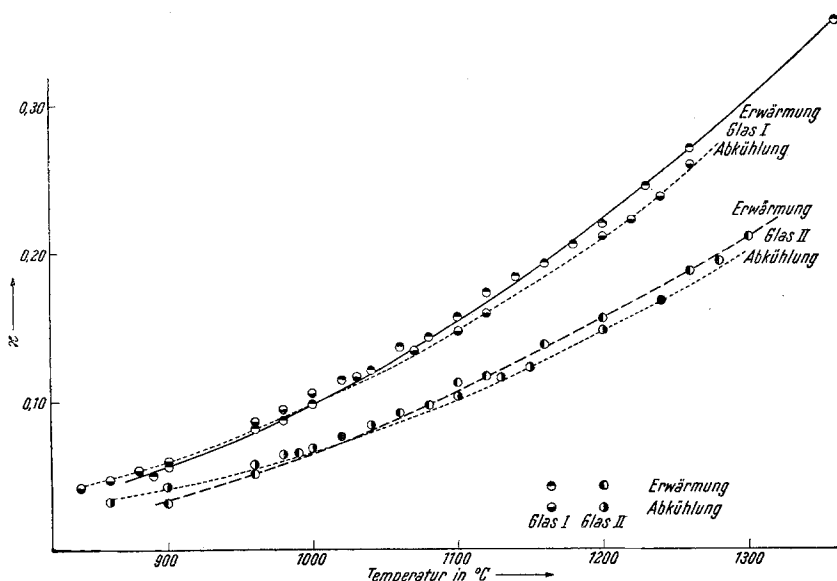


Abb. 4. Spezifische Leitfähigkeit κ zweier Natrongläser in Abhängigkeit von der Temperatur.

Dieselben Werte für Q hat *v. Lengyel*⁴ bei den von ihm untersuchten Modellgläsern $2 \text{ SiO}_2 \cdot 1 \text{ Na}_2\text{O}$ und $2 \text{ SiO}_2 \cdot 1 \text{ K}_2\text{O}$ gefunden (14500 und 15700 cal), deren Zusammensetzung von der unserer Gläser abweicht. Diese Übereinstimmung dürfte aber kaum durch eine zufällige Kompensation von Abweichungen zustande gekommen sein. Betrachtet man sie als reell, so fällt ein Licht auf die Beobachtung des genannten Autors, daß der sukzessive Ersatz von Na_2O durch K_2O Q durch ein Maximum und dann wieder auf den Wert des reinen Kali-Modellglases herunterführt. Die Erhöhung der Leitfähigkeit erscheint dann durch die Erhöhung

⁴ *B. v. Lengyel*, *Glastechn. Ber.* 18, 177 (1940).

der Beweglichkeit der wandernden Kationen infolge einer Gitterstörung bedingt, wie solches von den Metallen her bekannt ist⁵. Die Gitterstörung kommt im vorliegenden Falle dadurch zustande, daß die Anwesenheit von Kationen ungleicher Größe in den ihnen zustehenden Hohlräumen des Gitters zu einer Verdrückung des anionischen Gittergerüsts führt.

Eine Vermehrung der Kationen in den Mischgläsern gegenüber den beiden Modellgläsern ist wenig wahrscheinlich und kommt als Erklärungsgrund für die erwähnte Erscheinung kaum in Frage. Denn ein Abdissoziieren von Kationen von irgendwelchen Komplexen im Gittergerüst des Glases kommt bei dessen im wesentlichen doch heteropolarem Charakter ebensowenig in Betracht, wie etwa eine Änderung des Ionisationsgrades des NaCl im Steinsalzgitter: der Ionisationsgrad ist hier 100% und ändert sich nicht mit der Temperatur.

Es wäre aber unzulässig, wegen der Konstanz der Kationenkonzentration zu schließen, daß der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit mit dem der Viskosität identisch sein müsse. Abgesehen davon, daß dies mit den Tatsachen unverträglich ist — die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens beträgt etwa 50000 cal — hat man zu bedenken, daß bei der Viskositätsbestimmung sich Partien des ganzen Gittergerüsts gegeneinander bewegen, dagegen bei der Stromleitung durch Kationen diese gegen das Gittergerüst. Eine Solvation der Kationen und eine Möglichkeit, die Formel von *Stokes* anzuwenden, besteht hier nicht.

Zusammenfassung.

1. Es werden drei Apparaturen für die Leitfähigkeitsmessung von Gläsern bei höheren Temperaturen beschrieben.

2. Meßergebnisse an einem Blei- und zwei Natrongläsern werden mitgeteilt.

3. Für das Leitfähigkeitsmaximum in Mischgläsern wird eine Erklärung versucht.

⁵ Vgl. etwa *A. D. le Claire* in *Chalmers*, Progress in Metal Physics I. London. 1949.