

SiO<sub>2</sub>-Modifikation; darüber hinaus gibt es noch andere SiO<sub>2</sub>-Modifikationen (Quarz, Tridymit), die in bestimmten Stabilitätsbereichen existieren können.

## Glasstrukturen

Die bisher besprochenen nichtmetallisch anorganischen Werkstoffe haben sich durch ihren kristallinen Zustand ausgezeichnet. Die Bausteine der Kristalle haben hierbei eine Nahordnung gezeigt, die sich nach allen drei Dimensionen des Raumes fortsetzt. Festkörper können sich aber auch ohne eine solche Fernordnung ausbilden, es sind das dann amorphe Festkörper bzw. Gläser. Ausgehend von einer Abgrenzung des Glaszustandes zum Kristallzustand am Beispiel des Temperatur-Volumen-Zusammenhanges beschreiben wir in diesem Abschnitt das wichtigste Strukturmodell für Glas und zwar die Netzwerkhypothese. Es wird sich zeigen, daß die unterschiedlichen Funktionen, die die Ionen im Glasverband haben, sehr wesentlich mit den Ionenradien und mit den betreffenden Ionenladungen zusammenhängen.

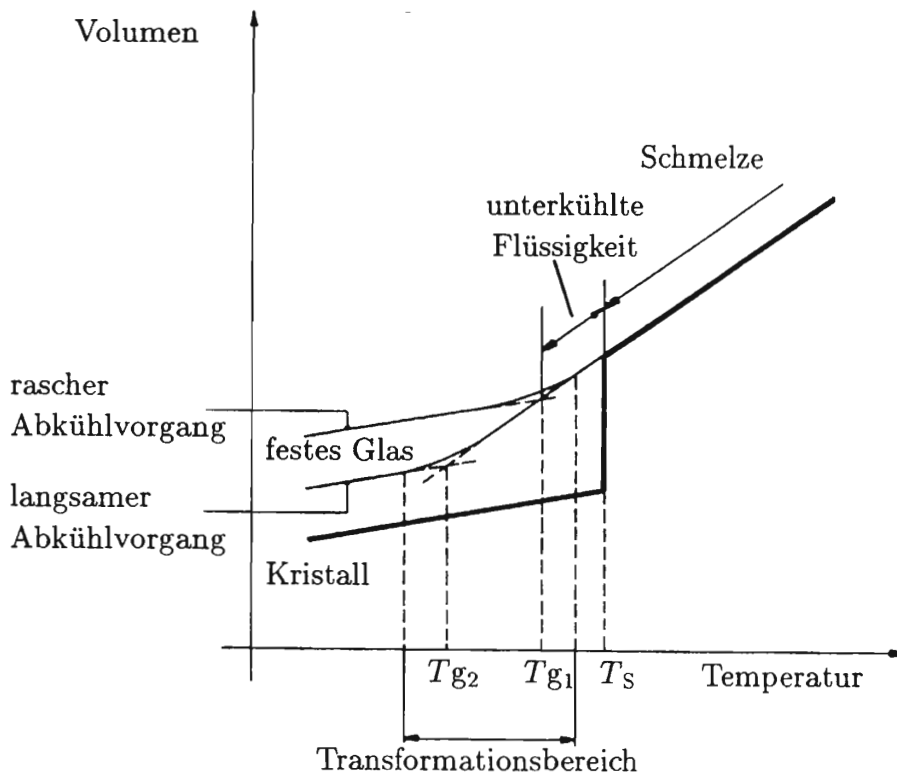


Abb. 7.5

Eine deutliche Unterscheidung zwischen Kristallstrukturen und Glasstrukturen kann man aus der Untersuchung des Temperatur-Volumen-Zusammenhanges (Abb. 7.5) dieser Stoffe entnehmen. Die stark ausgezogene Kurve zeigt den Zusammenhang für einen kristallisierenden Stoff. Kühlt man eine solche Schmelze von hohen Temperaturen her ab, so beobachtet man, abgesehen von der normalen thermischen Kontraktion, beim Erstarrungs- bzw. Schmelzpunkt  $T_S$  eine ungestörte Volumenskontraktion, weil die Kristallbausteine sich bei dieser Temperatur zu relativ dicht

gepackten Strukturen anordnen. Wenn man dagegen eine Glasschmelze abkühlt, so findet man, daß die Schmelzflüssigkeit zunächst unterkühlt wird und daß anstelle eines Erstarrungspunktes ein ganzer Erstarrungsbereich zu beobachten ist. In diesem Bereich wird die Beweglichkeit der Moleküle stark eingeschränkt und die Zähigkeit (Viskosität) der Schmelze nimmt beträchtlich zu. Hierdurch wird die Kristallisation unterbunden. Schließlich findet der Übergang zum Glaszustand statt, und die vorliegende Molekülverteilung — auch wenn sie nicht den energetisch günstigsten Zustand darstellt — friert ein. Durch einen Tangentenschnittpunkt kann man im Erstarrungsbereich einen Temperaturwert  $T_g$  (Transformationspunkt, Glasbildungstemperatur) festlegen, der den Bereich der Glasschmelze vom Bereich des festen Glases trennt. Es zeigt sich, daß der Verlauf der Abkühlungskurve von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt. Das bei schnellen Abkühlvorgängen gestörte Gleichgewicht kann man aber durch lang andauerndes Tempern bei tiefen Temperaturen des Transformationsbereiches wieder ausheilen.

Schon dieses einfache Beispiel zeigt, daß sich der glasige Zustand ganz wesentlich vom Kristallzustand unterscheidet. Röntgenographische Untersuchungen haben ergeben, daß Glas eine besondere Zustandsform der Materie ist, die durch einen hohen Fehl Ordnungsgrad innerhalb der Struktur gekennzeichnet ist, sodaß man sogar auch eine gewisse Ähnlichkeit zum flüssigen Zustand sehen kann. Man hat verschiedene Strukturmodelle von Glas aufgestellt, um zu verstehen, in welcher Art glasige Materie im Inneren aufgebaut ist, warum in manchen Fällen Stoffe glasig erstarren und welche Eigenschaften solche Stoffe haben. Die fruchtbarste Hypothese, die hier auf viele Fragen Antwort gibt, ist die von Zachariasen und Warren aufgestellte Netzwerkhypothese.

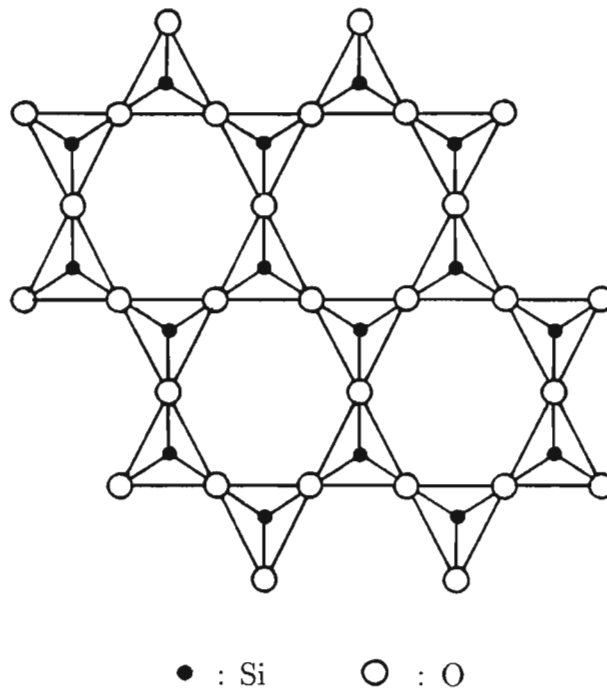


Abb. 7.6

Betrachtet man zum Beispiel Siliciumdioxid in kristallisierter Form (kristallisierte Kieselsäure), wie sie als Bergkristall vorliegt, so findet man, wie wir wissen, eine regelmäßig geordnete räumliche Vernetzung von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern. Die Abb. 7.6 zeigt hiervon eine ebene Darstellung, wobei die im Bild nicht eingezeichneten vierten Tetraederecken nach oben oder nach unten gerichtet sind. Kristallisierte Kieselsäure zeigt

also nicht nur eine Nahordnung ( $\text{SiO}_4$ -Tetraeder), sondern auch eine Fernordnung (regelmäßiges Netz von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern). Schmilzt man kristallisierte Kieselsäure dagegen auf und kühlt die Schmelze relativ rasch ab, so können die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im allgemeinen nicht mehr die geordnete Vernetzung nach Abb. 7.6 aufbauen. Nach der Netzwerkhypothese sind in dem jetzt entstehenden Quarzglas (amorphe Kieselsäure) die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder unregelmäßig miteinander verkettet (Abb. 7.7). Der unregelmäßigen Verkettung entsprechen ungleich große Bindungskräfte, die beim Abkühlen der Schmelze bereits zu einem Erstarrungsintervall anstelle eines Erstarrungspunktes führen. Im Erstarrungsintervall nimmt mit sinkender Temperatur der Grad der Vernetzung immer mehr zu, die Beweglichkeit der Moleküle wird hierdurch immer mehr eingeschränkt, was die bemerkenswert hohe Zähigkeit der Glasschmelze erklärt.

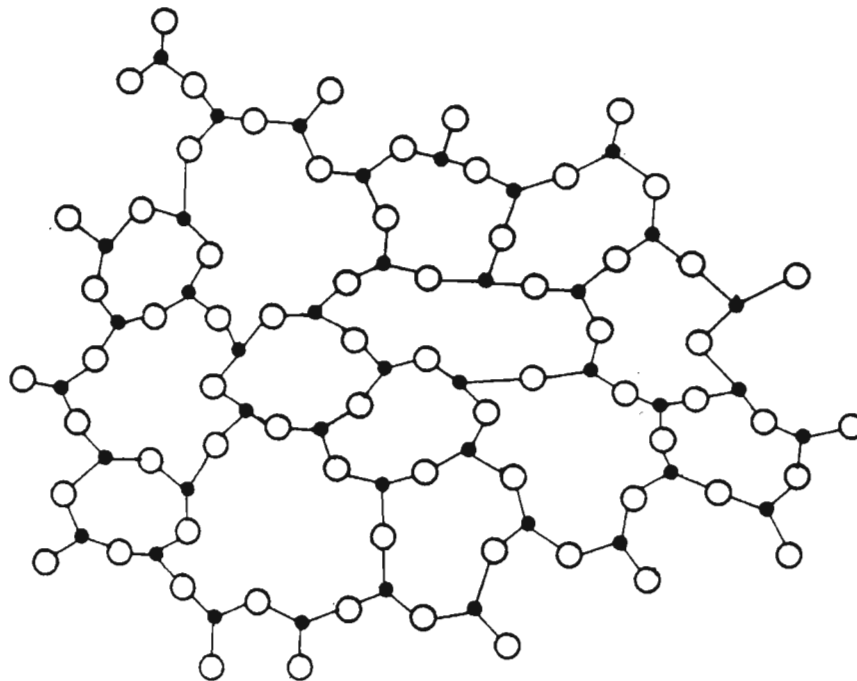


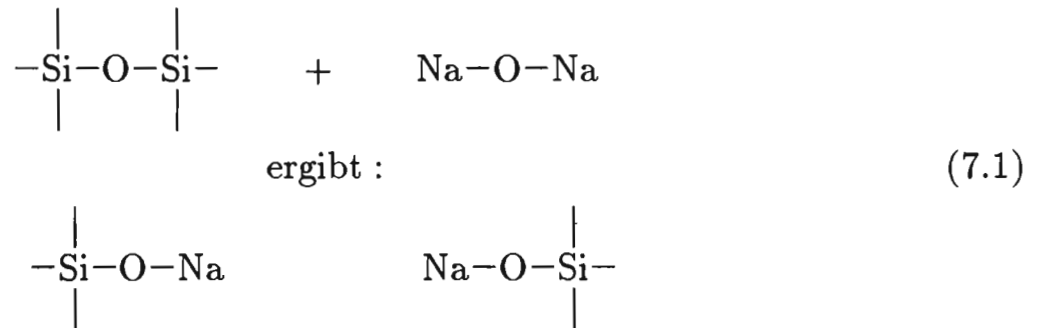
Abb. 7.7

Die Netzwerkhypothese stellt insbesondere für einfache Verbindungen Auswahlregeln auf, die die Fragen beantworten, welche Stoffkombinationen glasig erstarren und wie die glasigen Strukturen aufgebaut sind:

- 1) Glasige Strukturen bilden sich besonders dann, wenn die Verbindungen ganz allgemein zur Bildung von Koordinationspolyedern neigen. Solche Baugruppen sind z. B.  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder (Abb. 7.3) oder  $\text{BO}_3$ -Dreiecke (Abb. 7.1).
- 2) Koordinationspolyeder haben in glasigen Strukturen nur eine einzige Ecke gemeinsam, nie eine Kante oder eine Fläche.
- 3) Ein negativ geladenes Ion (z. B.  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ) kann in glasigen Strukturen nur zwischen zwei und nicht zwischen mehreren Polyedern eine Brücke bilden.
- 4) Die Zahl der Polyederecken ist in glasigen Strukturen kleiner als sechs.
- 5) Jeder Polyeder ist über mindestens drei Ecken mit Nachbarpolyedern verknüpft.

Diese einfachen Auswahlregeln geben eine Vorstellung von der Ausbildung der Raumnetze bei einfachen Verbindungen, wie bei den Silicatgläsern ( $\text{SiO}_2$ ), den Boratgläsern ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), Phosphatgläsern ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) oder Germanatgläsern ( $\text{GeO}_2$ ).

Schmilzt man  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{O}$  in einem Tiegel gemeinsam auf, so beobachtet man beim neuerlichen Aufschmelzen eine bemerkenswert tiefere Erweichungstemperatur. Die Gl. (7.1) zeigt einen Ausschnitt des  $\text{SiO}_4$ -Netzwerkes.



Ein Sauerstoffatom stellt die Brücke zu zwei Siliciumatomen her. Durch Zufügen von  $\text{Na}_2\text{O}$  wird diese Brücke aufgesprengt. In dem dadurch entstehenden größeren Hohlraum finden die zusätzlichen Atome Platz (Abb. 7.8). Diese Brückensprengungen schwächen den Netzwerkverband und bewirken insgesamt ein Absenken der Erweichungstemperatur. In einem solchen Netzwerk wirken in einem höheren Ausmaß jetzt unterschiedlich starke Bindungskräfte. Schwache Bindungskräfte werden zuerst aufgebrochen, starke Bindungskräfte erst später, sodaß ein langsames Erweichen zu beobachten ist.

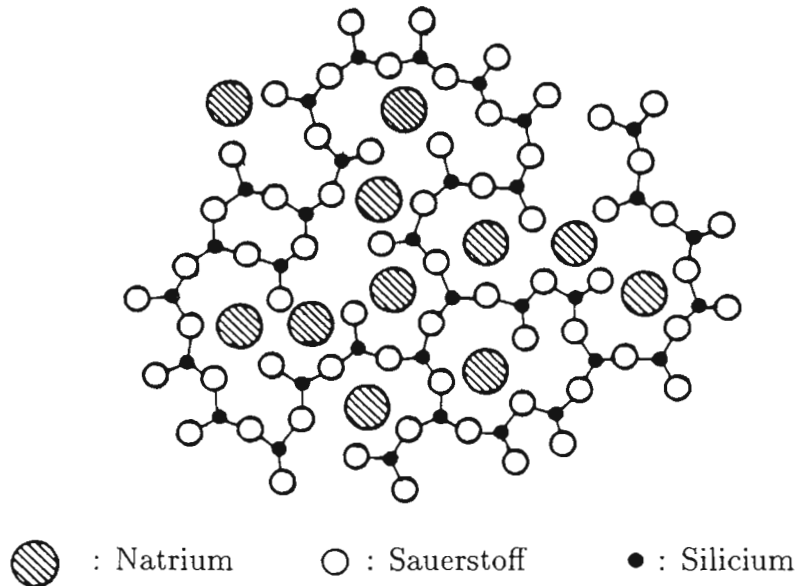


Abb. 7.8

Kationen können sonach im Glasverband je nach ihrer Bauart unterschiedliche Funktionen haben; sie können, wie z. B. Silicium, Polyedernetzwerke aufbauen (Netzwerkbildner), oder sie können, wie z. B. Natrium, den Aufbau eines Netzwerkes umwandeln (Netzwerkwanter). Ionen mit kleinem Ionenradius, mit Koordinationszahlen von zumindest 3 oder 4 und mit hoher Ionenladung (und damit — nach Dietzel — mit hoher Feldstärke im Abstand des Anions) sind zumeist Netzwerkbildner, wie z. B. Si, B, P, Ge und As. Netzwerkwanter sind dagegen Ionen mit großem Ionenradius, mit Koordinationszahlen von zumindest 6 oder 8 und einer geringen Ionenladung. Beispiele für Netzwerkwanter sind Na, K, Ca, Ba und Sr. (Man unterscheidet auch noch Zwischenionen, die entweder als Netzwerkbildner oder als Netzwerkwanter wirken können; hierauf gehen wir hier aber nicht ein.) Jedenfalls

kann man sich mit den obigen Erkenntnissen ein besseres Bild von der Entstehung eines Glases machen. Kühlt man nämlich eine Schmelze, die Natrium-, Silicium- und Sauerstoffionen enthält, ab, so konkurrieren die beiden Kationenarten (Si, Na) um die Anionen (O). Die Kationen mit der höheren Feldstärke im Abstand des Anions werden die Anionen in möglichst dichter Packung binden. Die verbleibenden Kationen mit der kleineren Feldstärke werden auf dem Weg der Brückensprengung an vereinzelt Stellen das Polyedernetzwerk auflockern.

## Wichtige keramische Systeme

Der Begriff Keramik wird im allgemeinen sehr weit ausgelegt, er wird als Oberbegriff für alle nichtmetallischen anorganischen Werkstoffe verwendet. Wir haben in den vergangenen Abschnitten verschiedene Strukturen kennengelernt, die für die keramischen Werkstoffe typisch sind: verschiedene dicht gepackte Strukturen, Silicatstrukturen und Glasstrukturen. Bei den meisten keramischen Systemen, die im technischen Einsatz stehen, liegen mehrere solcher Strukturen gleichzeitig vor, es sind verschiedene Kristallstrukturen in glasigen Strukturen eingebettet. Am wichtigsten sind bei den keramischen Systemen die tonkeramischen Werkstoffe mit den verschiedenen Porzellansorten an der Spitze. Sie finden umfangreiche Verwendung für die verschiedensten Isolierzwecke, sowie für elektrotechnologische Zwecke. Aber auch die Oxidkeramik für Hochtemperaturanwendungen, nichtoxidische Verbindungen für Werkstoffe mit besonderer Härte, Gläser und Sonderwerkstoffe gehören in diese Werkstoffgruppe. Es gibt eine große Zahl von Spezialwerkstoffen, die in die Gruppe der keramischen Systeme zu zählen sind; sie werden in einschlägigen Monographien behandelt. Wir werden im folgenden Text nur einige Beispiele herausgreifen können.

Für die tonkeramischen Werkstoffe ist insbesondere das Dreistoffsystem Tonmineralsubstanz-Quarz-Feldspat wichtig. Je nach dem Mengenverhältnis der drei Rohstoffe erhält man Steingut, Steinzeug, Weichporzellan, Hartporzellan und chemisch-technisches Porzellan (Abb. 7.9). Die Herstellung keramischer Produkte, wie z. B. von Porzellan, geht im wesentlichen in drei Schritten vor sich: Massenaufbereitung, Formgebung und Brennprozeß. Zur Massenaufbereitung werden Quarz und Feldspat gemahlen, und Ton (Kaolin) wird mit Wasser angesetzt. Eine typische Hartporzellanrezeptur sieht (in Masseprozent) 25 % Quarz, 25 % Feldspat und 50 % Ton (Kaolin) vor. Diese Rohstoffe werden gereinigt, gemischt, und über Filterpressen wird die Masse entwässert. Die Formgebung kann durch Drehen oder durch Gießen (Schlickergießen) erfolgen. Die geformten Teile enthalten immer noch etwa 30 % Wasser; beim anschließenden Trocknungsprozeß verdunstet weitgehend das Wasser, und gleichzeitig kommt es zu einer Volumenabnahme der keramischen Masse. Schließlich wird das Werkstück gebrannt. Organische Verunreinigungen verbrennen hierbei, Quarz und Kaolin lösen sich zum Teil im geschmolzenen Feldspat, es bildet sich eine Glasphase, und weiters entstehen Mullitkristalle ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Die

## 8. Organische Werkstoffe. Kunststoffe

Die organische Chemie ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, wenn man von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, den Carbonaten und vom reinen Kohlenstoff abieht. Wenn man bedenkt, daß bei Kohlenstoffverbindungen nur relativ wenig andere chemische Elemente (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Halogene und Phosphor) beteiligt sind, so ist es erstaunlich, daß die Zahl der bekannten organischen Verbindungen etwa um den Faktor 20 größer ist, als die Zahl der übrigen, anorganischen Verbindungen. Ungefähr eine Million verschiedene organische Substanzen wurden beschrieben. Diese große Vielfalt hängt damit zusammen, daß sich Kohlenstoffatome durch kovalente Bindungskräfte zu fast beliebig langen Ketten, zu Ringstrukturen oder zu flächenförmigen oder räumlichen Netzen verbinden können. Organische Stoffe zeigen bei sonst analoger Bauart der Moleküle vielfach unterschiedliche Molekularmassen, sodaß man zur Charakterisierung der Substanz eine mittlere Molekularmasse sowie eine Molekularmassenverteilungsfunktion angibt. Sind mehr als tausend Atome zu einem Molekül zusammengefügt, so spricht man von einem Makromolekül, wenngleich auch die Länge eines solchen Makromoleküls vom Makrostandpunkt gesehen immer noch sehr bescheiden ist (im besten Fall etwa  $0,1 \mu\text{m}$ ).

In diesem Kapitel ist von den verschiedenen Kohlenwasserstoffen, von typischen funktionellen Atomgruppen und schließlich von natürlichen organischen Stoffen und von Kunststoffen die Rede. Es ist das Ziel, den Aufbau organischer Stoffe ausgehend von unseren bisherigen Kenntnissen des Atombaus und der zwischenatomaren Kräfte in ihren Grundzügen zu umreißen, um eine Basis für das Verständnis der Werkstoffeigenschaften zu bilden.

### Kohlenwasserstoffe

Die reinen Kohlenwasserstoffe sind die einfachsten organischen Verbindungen, sie setzen sich ausschließlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen zusammen. Man unterscheidet gesättigte, ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe. Gesättigte Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, wo die Kohlenstoffatome durch einfach kovalente Bindungen verbunden sind und die die restlichen Bindungsmöglichkeiten durch Wasserstoffatome abgesättigt haben. Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen nennt man ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Aromatische Kohlenwasserstoffe zeigen ringförmige Strukturen, es sind das Verbindungen, die sich vom Benzol ( $C_6H_6$ ) ableiten.

### Gesättigte Kohlenwasserstoffe

Der einfachste gesättigte Kohlenwasserstoff ist Methan  $CH_4$ . Die vier in Richtung der Tetraederecken orientierten Bindungskräfte (Abb. 3.12) halten die Wasserstoffatome (Abb. 8.1). In gleicher Weise können aber die Bindungskräfte auch zwei oder mehrere Kohlenstoffatome kettenförmig aneinander binden und die restlichen Valenzen durch Wasserstoffatome absättigen.

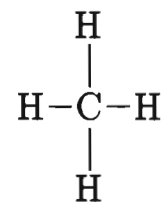
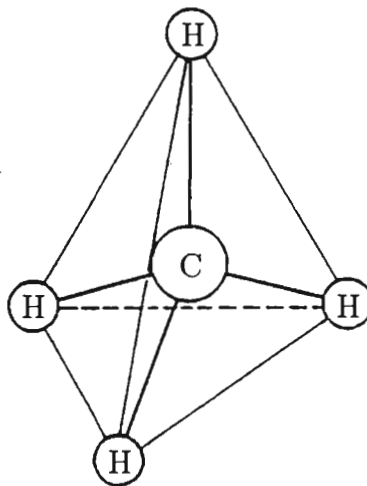
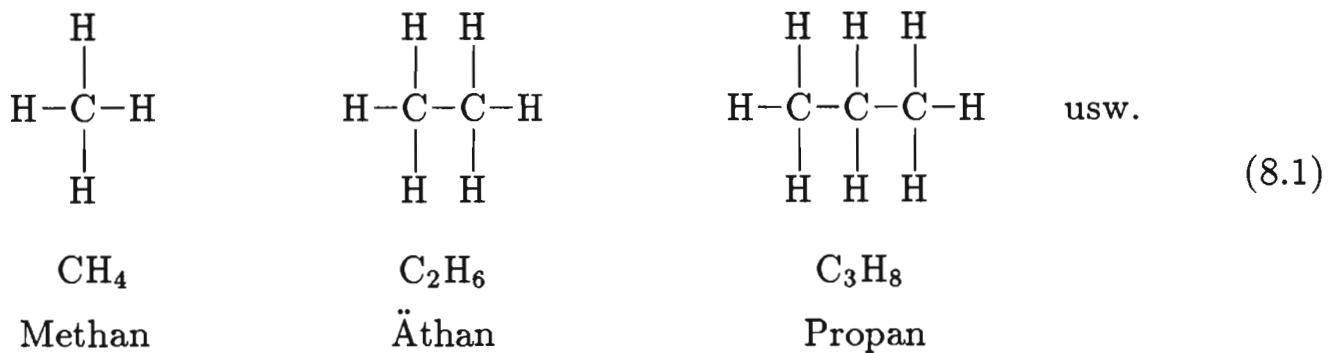


Abb. 8.1

Diese Reihe nennt man die Paraffin-Reihe mit der allgemeinen Formel



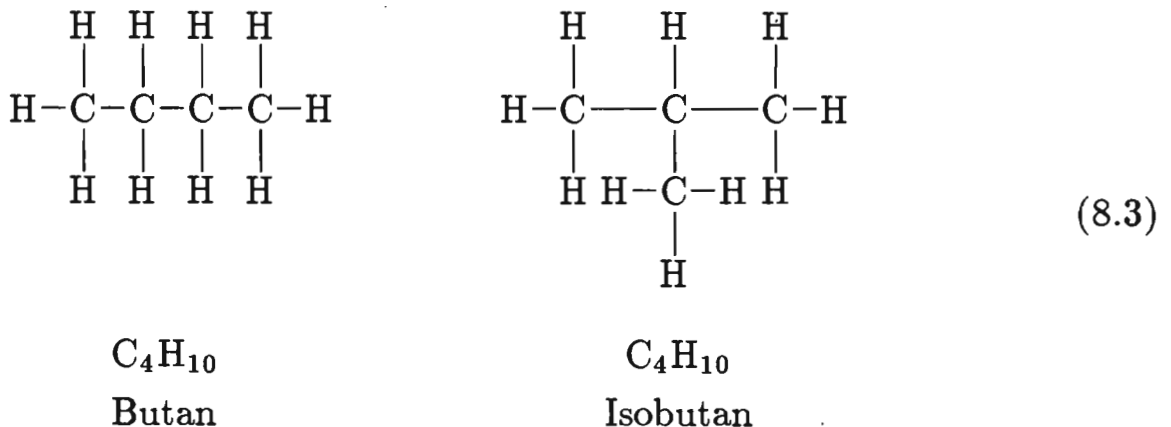
Je länger die Ketten sind, desto stärker kommen die van der Waalsschen Kräfte zur Wirkung und desto höhere Werte zeigen die Schmelz- und Siedepunkte dieser Substanzen (Tab. 8.1). In dieser Reihe sind also Gase, Flüssigkeiten und feste Stoffe enthalten. Erdgas enthält zur Hauptsache Methan, aber auch Äthan, Propan, Butan und Pentan. Erdöl enthält eine Unzahl verschiedener Kohlenwasserstoffe. Wichtige Produkte der Erdölverarbeitung, die man durch fraktionierte Destillation und Kracken (Aufbrechen großer Moleküle in kleinere) gewinnt, sind Benzin ( $C_7H_{16}$  bis

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Methan	CH <sub>4</sub>	-183°C	-161°C
Äthan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-172°C	-88°C
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-190°C	-45°C
Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-135°C	-1°C
Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-130°C	36°C
Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-95°C	69°C
Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-91°C	98°C
Octan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-57°C	126°C
Nonan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-54°C	151°C
Decan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-30°C	174°C
Pentadecan	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	10°C	271°C

Tab. 8.1

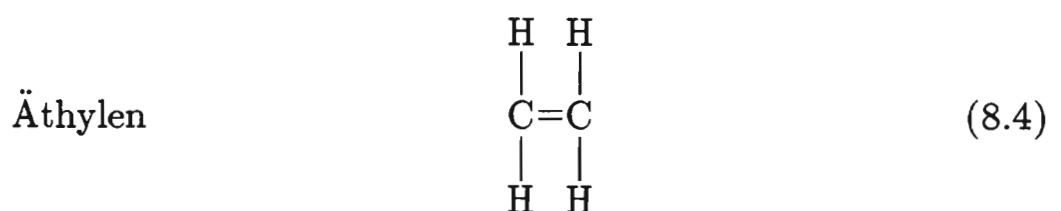
C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>), Petroleum (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> bis C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>), Dieselöl (bis C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>) und Paraffinsorten mit noch längeren Kohlenstoffketten.

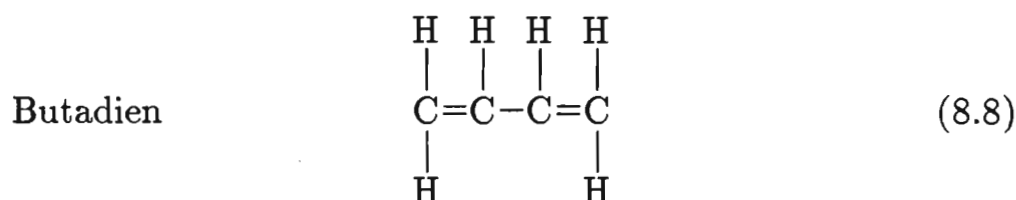
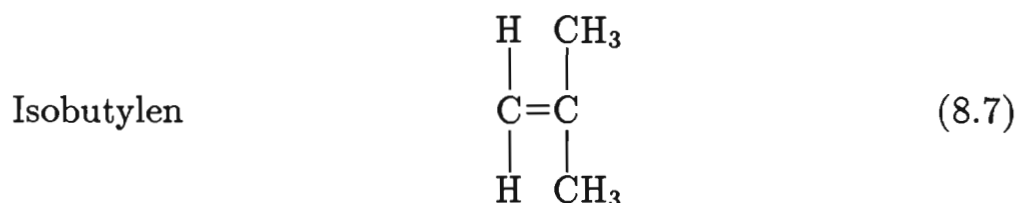
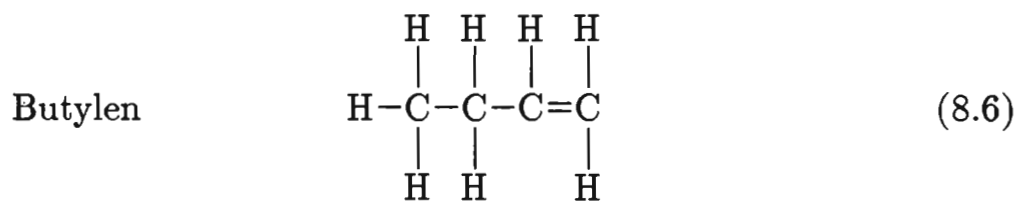
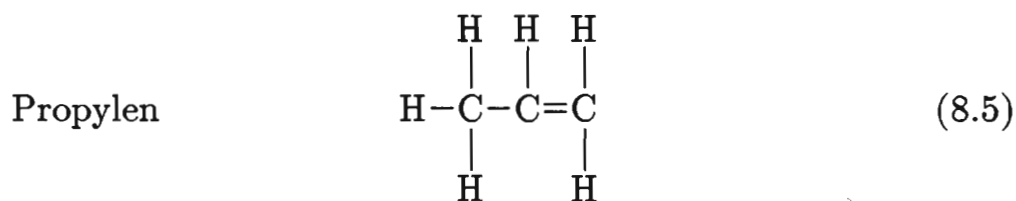
Die kettenförmige Anordnung der Kohlenstoffatome ist aber nicht die einzige Möglichkeit, sondern bei gleicher Kohlenstoffzahl können sich auch Verzweigungen bilden; solche Verbindungen nennt man dann isomere Verbindungen. Ein einfaches Beispiel ist C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, es kann sowohl als Butan oder als Isobutan auftreten. Solche isomere Verbindungen unterscheiden sich bei gleicher Summenformel also in der Anordnung der Atome im Molekül.



### Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe mit Mehrfachbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen nennt man ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Einfache Strukturen sind zum Beispiel:

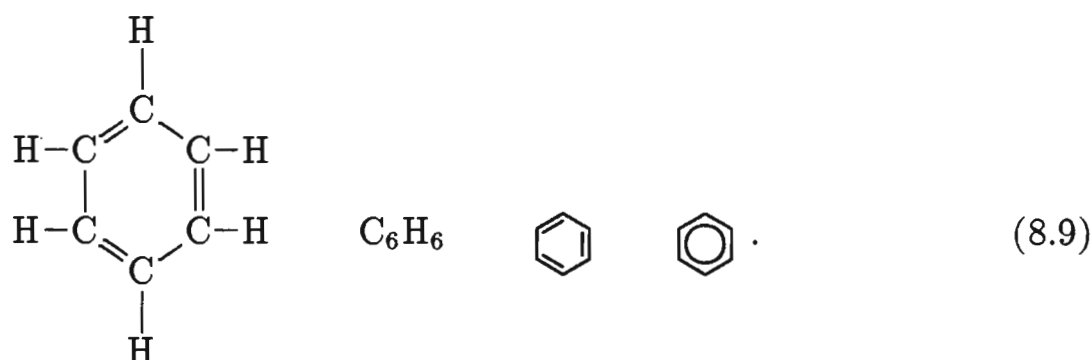




Doppelbindungen verwandeln sich leicht in Einfachbindungen und bewirken dadurch eine größere chemische Reaktionsfreudigkeit; solche Kohlenwasserstoffe nennt man daher ungesättigt.

### Aromatische Kohlenwasserstoffe

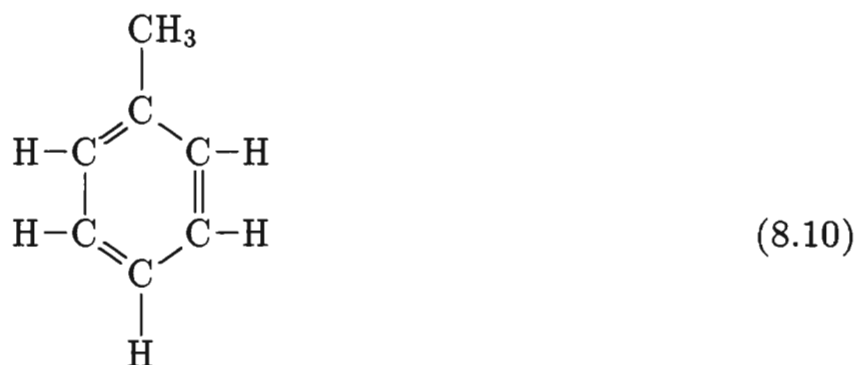
Aromatische Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, die sich vom Benzol ableiten. Die meisten dieser Verbindungen haben ein charakteristisches Aroma, was zu dieser Namensgebung geführt hat. Die Struktur des Benzols zeigt Gl. (8.9)



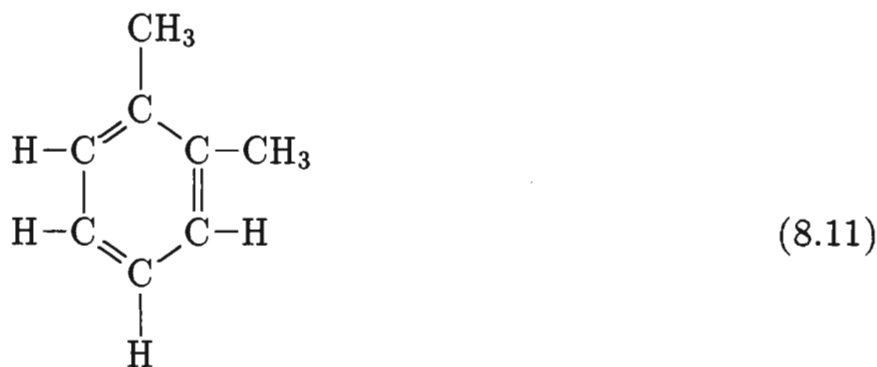
Die sechs Kohlenstoffatome sind ringförmig zusammengeschlossen, woraus sich eine höhere Stabilität des Moleküls ergibt. Die Doppelbindungen sind nicht bestimmten Kohlenstoffpaaren streng zugeordnet, sondern sie gehören zufolge Resonanz zum

Gesamtring. In der symbolischen Darstellung, wo man die explizite Angabe der regulären Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wegläßt, geht man daher oft von den Doppelbindungsstrichen ab und zeichnet ein Sechseck mit einem innen liegenden Kreis.

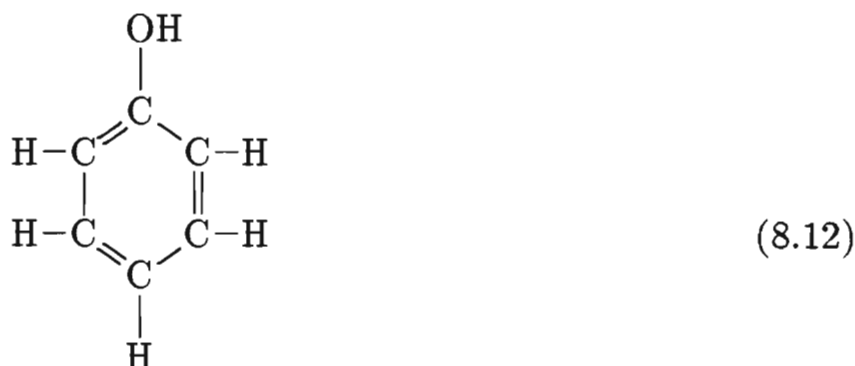
Bei wichtigen Verbindungen, die sich vom Benzol ableiten, sind ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Atomgruppen ersetzt. Beispiele sind Toluol (ein wichtiges Lösungsmittel)



und Xylol, ein Ausgangsprodukt für Kunststoffe, wobei es insgesamt drei unterschiedliche Möglichkeiten gibt, wo die  $\text{CH}_3$ -Gruppe bei Xylol am Ring ansetzt.

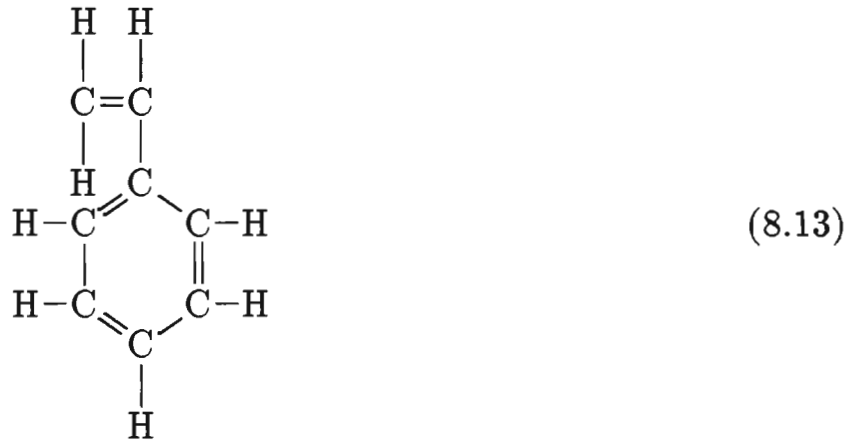


Ein anderes Beispiel ist Phenol, wo ein Wasserstoffatom durch eine OH-Gruppe ersetzt wurde.



An den Benzolring kann man auf die gleiche Weise auch ein Äthylenmolekül ansetzen

und gewinnt als Additionsprodukt das für die Kunststoffe wichtige Styrol.



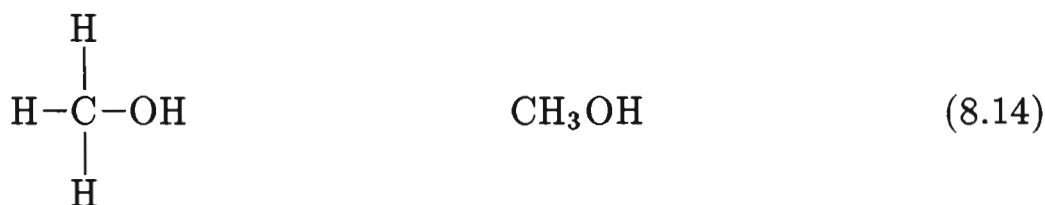
## Organische Verbindungen mit typischen funktionellen Gruppen

Wenn man organische Verbindungen untersucht und sie nach bestimmten Eigenschaften zusammenfaßt, so zeigt sich, daß solche Stoffe in ihrer Strukturformel oft gleiche Atomgruppierungen aufweisen, auf die man offenbar das gemeinsame Verhalten dieser Stoffe zurückführen muß. Diese Atomgruppierungen nennt man funktionelle Gruppen, weil sie den Molekülen die spezifischen Eigenschaften verleihen. Im folgenden werden wir einige wichtige funktionelle Gruppen kennenlernen und auch Beispiele für typische organische Verbindungen angeben. Funktionelle Gruppen spielen bei der Bildung von Kunststoffen eine wichtige Rolle, weil sie vielfach den Zusammenschluß von Monomeren zu Polymeren ermöglichen. Vielfach geht auch die Namensgebung der Kunststoffe dadurch auf die Bezeichnung der funktionellen Gruppen zurück, wie z. B. bei Phenolharz, Ketonharz, Polyester, Melaminharz, Polyamid u. a. m. Nach steigender Oxidationsstufe geordnet sprechen wir im folgenden von den Alkoholen und Phenolen, von den Aldehyden und von den organischen Säuren. Es wird aber auch von Ketonen, Estern, Aminen und Amiden die Rede sein.

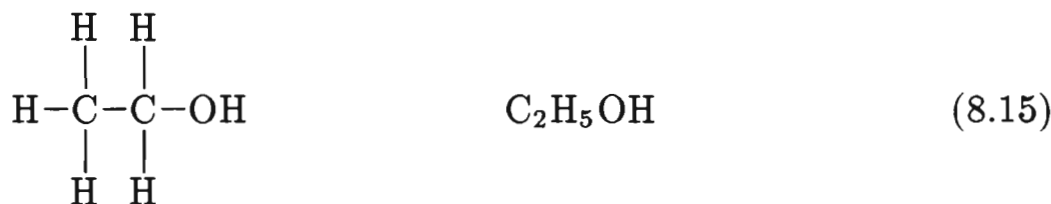
### Alkohole und Phenole

Ersetzt man bei einem geradkettigen Kohlenwasserstoffmolekül Wasserstoffatome durch OH-Gruppen (Hydroxylgruppen), so erhält man Alkohole. Alkohole sind somit (wegen der einseitigen Sauerstoffanlagerung) die niedrigste Oxidationsstufe der Kohlenwasserstoffe; wir werden in den Aldehyden und organischen Säuren

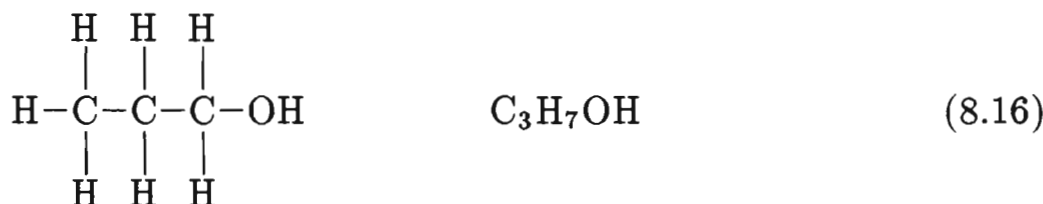
höhere Oxidationsstufen kennenlernen. Bei einwertigen Alkoholen existiert nur eine OH-Gruppe. Beispielsweise leitet sich aus Methan, Gl. (8.1), der Methylalkohol



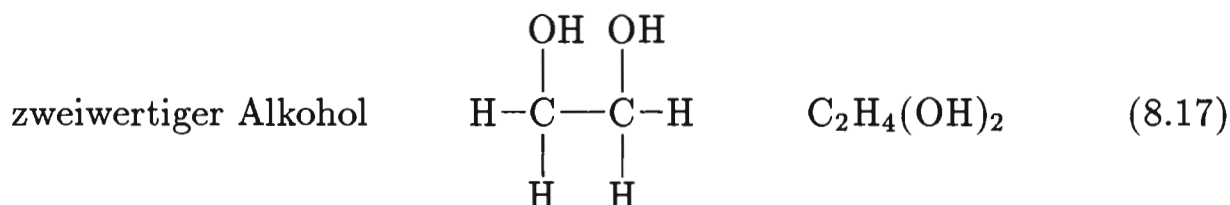
aus Äthan Gl. (8.1), der Äthylalkohol



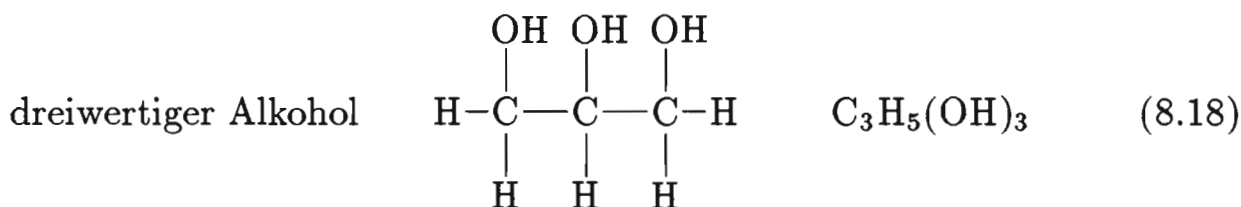
und aus Propan Gl. (8.1), der Propylalkohol



ab. Mehrwertige Alkohole enthalten mehrere OH-Gruppen, wie zum Beispiel das Lösungs- und Frostschutzmittel Äthylenglykol

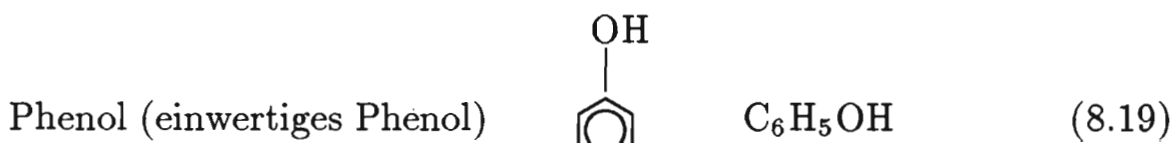


oder Glycerin (Propantriol), welches sich vom Propan Gl. (8.1) ableitet.

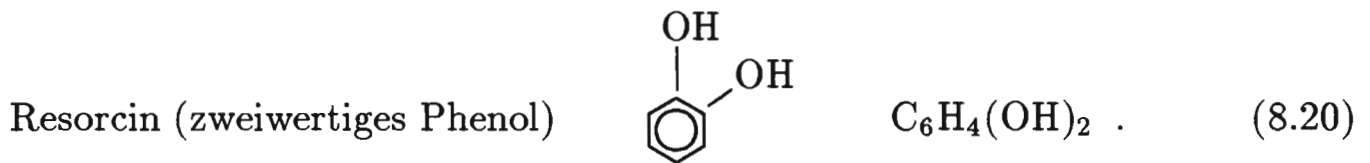


(Je Kohlenstoffatom kann im allgemeinen wegen der Größenverhältnisse nur eine einzige OH-Gruppe gebunden werden.)

Ersetzt man in aromatischen Kohlenwasserstoffen direkt am Benzolkern Wasserstoffatome durch OH-Gruppen, so erhält man Phenole. Beispiele hierfür sind die für die Kunstharzproduktion wichtigen Stoffe

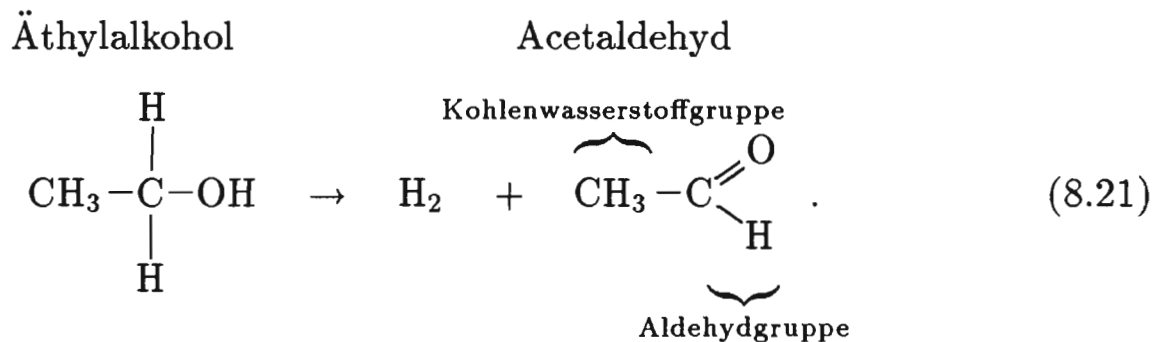


und

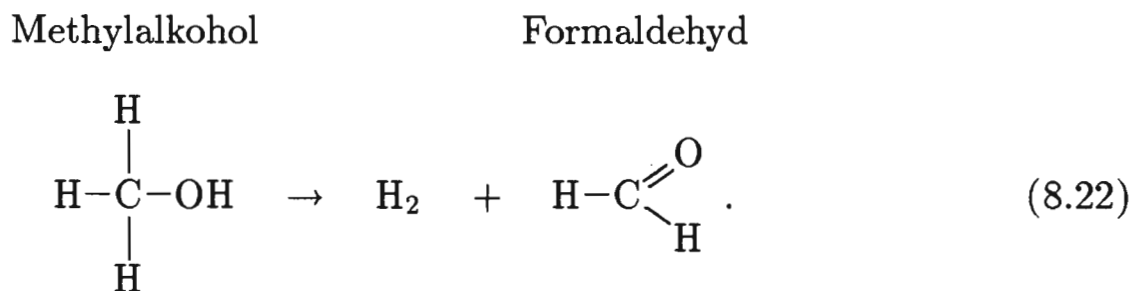


## Aldehyde und Ketone

Aldehyde sind höhere Oxidationsstufen der Kohlenwasserstoffe, denn sie sind Oxidationsprodukte einwertiger Alkohole. Das Wasserstoffatom der OH-Gruppe und ein Wasserstoffatom jenes Kohlenstoffatoms, welches die OH-Gruppe trägt, wird abgespalten und das Sauerstoffatom wird anstelle dessen doppelt kovalent gebunden:



Der Alkohol wird somit dehydriert (**Alcohol dehydrogenatus**), woraus sich auch die Bezeichnung des Endproduktes ableitet. Das einfachste Aldehyd entsteht durch Dehydrierung von Methylalkohol, es bildet sich Formaldehyd



Formaldehyd wird für die Herstellung von Kunstharzen (z. B. Phenolharz, Harnstoffharz) verwendet. Ersetzt man in Gl. (8.21) das an der sogenannten Carbonylgruppe



hängende Wasserstoffatom durch eine Kohlenwasserstoffgruppe (z. B.  $\text{CH}_3$ ), so erhält man ein Keton, hier: Aceton (Dimethylketon):



Ketone sind wichtige Lösungsmittel für organische Substanzen (Lacke).

## Organische Säuren und Ester

Organische Säuren sind noch höhere Oxidationsstufen der Kohlenwasserstoffe, denn organische Säuren (Carbonsäuren) sind Oxidationsprodukte der Aldehyde. Das Aldehyd



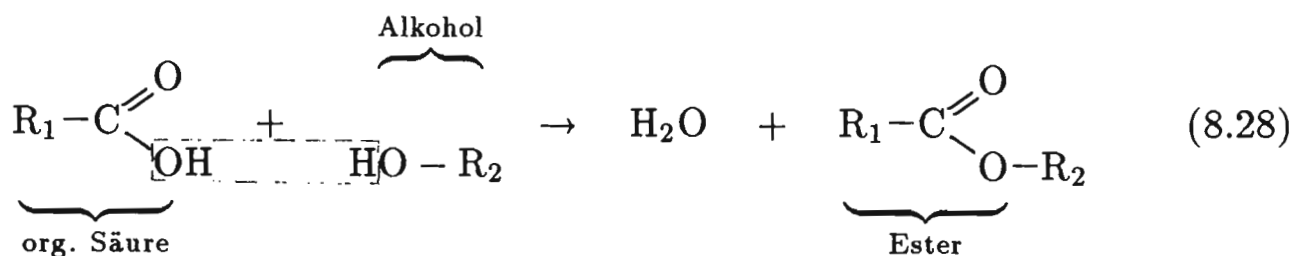
(R ... z. B. Methylgruppe -CH<sub>3</sub>) geht durch Sauerstoffzufuhr (O<sub>2</sub>) in die organische Säure



mit der typischen COOH-Gruppe (Carboxylgruppe) über. Ist in Gl. (8.26) R z. B. eine Methylgruppe, so ist die entstehende organische Säure die Essigsäure:



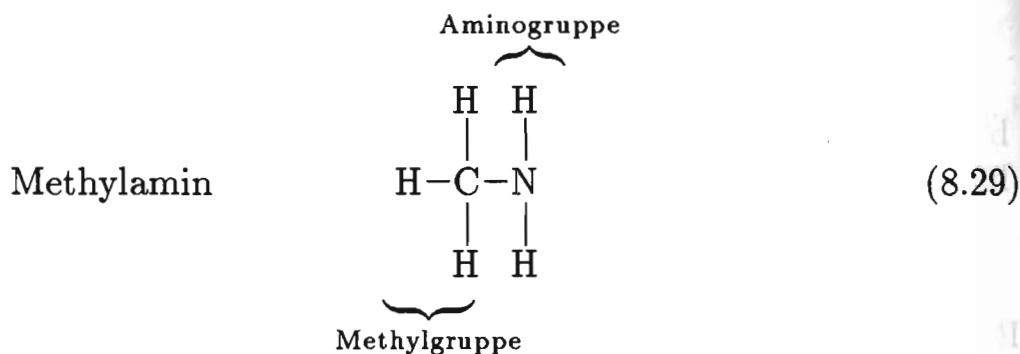
Die Verbindung einer organischen Säure mit einem Alkohol nennt man Ester, wobei es bei diesem Prozeß zur Wasserabspaltung kommt.



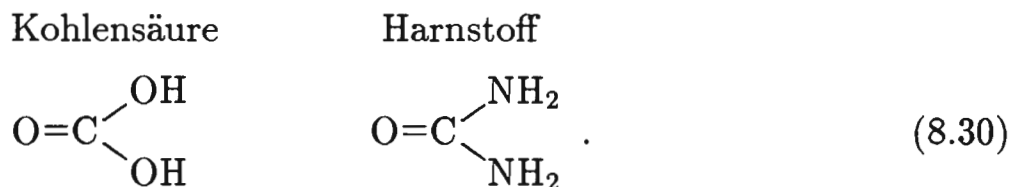
Wachse sind Ester von organischen Säuren mit hochmolekularen Alkoholen.

## Amine, Amide, Harnstoff

Amine leiten sich vom Ammoniak  $\text{NH}_3$  her, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch organische Gruppen ersetzt werden. Bei Methylamin wird beispielsweise ein Wasserstoffatom von  $\text{NH}_3$  durch eine Methylgruppe  $-\text{CH}_3$  ersetzt und es entsteht:



Verbindet sich ein Amin mit einer Säure, so entsteht ein Amid. Ein wichtiges Amid der Kohlensäure ist der Harnstoff:



Harnstoff wird in großem Ausmaß für die Kunstharzerzeugung gebraucht.

## Natürliche organische Stoffe

Natürliche organische Stoffe setzen sich aus einer Unzahl von verschiedenen organischen Verbindungen zusammen. Ohne hier auf Einzelheiten eingehen zu können, wollen wir, was ihren Aufbau und ihre Struktur betrifft, einige Gruppen natürlicher organischer Stoffe umreißen, die in der Elektrotechnik insbesondere für Isolierzwecke Anwendung gefunden haben.

Vom Erdöl und einigen Erdölprodukten haben wir bereits gesprochen. Rohöle sind Gemische verschiedener Kohlenwasserstoffe. Hauptsächlich unterscheidet man paraffinische Erdöle mit einem höheren Anteil kettenförmiger, gesättigter Paraffinkohlenwasserstoffe (Gl. 8.2) und naphthenische Erdöle, die ringförmige Naphthenkohlenwasserstoffe enthalten. Daneben findet man noch verschiedene Säuren, Harze, Schwefel- und Stickstoffverbindungen im Rohöl. Aus niedrigviskosen Destillaten gewinnt man die Isolieröle, die für Transformatoren, Durchführungen, Kabel, Kondensatoren und Leistungsschalter zum Isolieren und für die Ableitung der

Verlustwärme gebraucht werden. Insbesondere naphthenische Öle sind oxidationsbeständig und damit in schwächerem Ausmaß der Alterung unterworfen. Andere Erdölprodukte, wie Paraffin, Bitumen und Asphalt werden verschiedentlich als Tränkmittel und als Vergußmasse verwendet.

Pflanzenöle sind Glycerinester hochmolekularer organischer Säuren Gl. (8.18), (8.28) und (8.26), wobei wesentlich ist, daß bei den trocknenden Ölen mehrere Doppelbindungen im Molekül enthalten sind. Diese Doppelbindungen können durch den Luftsauerstoff aufgebrochen werden, und Sauerstoffbrücken verbinden die Moleküle zu einem Polymer. Hierauf beruht die Verwendung der trocknenden Pflanzenöle für Lacke, weil sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels durch Oxidation harte und zähe isolierende Filme bilden.

Wachse sind Ester von hochmolekularen organischen Säuren mit langkettigen einwertigen Alkoholen. In ihrem Aufbau sind sie zum Teil feinkristallin und schmelzen im allgemeinen unterhalb von 100°C. Sie sind weitgehend wasserdampfdurchlässig und wasserabstoßend und werden aus diesem Grund auch als Tränkmittel und als Vergußmasse verwendet.

Holz, Faserstoffe und Papier bestehen zu einem Großteil aus Zellulose. Der Grundbaustein der Zellulosemoleküle ist eine (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)-Ringstruktur. Tausend bis dreitausend solcher Kettenglieder bilden die Zellulose-Makromoleküle. Anwendung finden solche natürlichen Stoffe als Konstruktionsisolierstoff, für Hartgewebe und Schichtpreßstoffe und als hochwertige Isolierpapiere in der Hochspannungstechnik.

## Kunststoffe

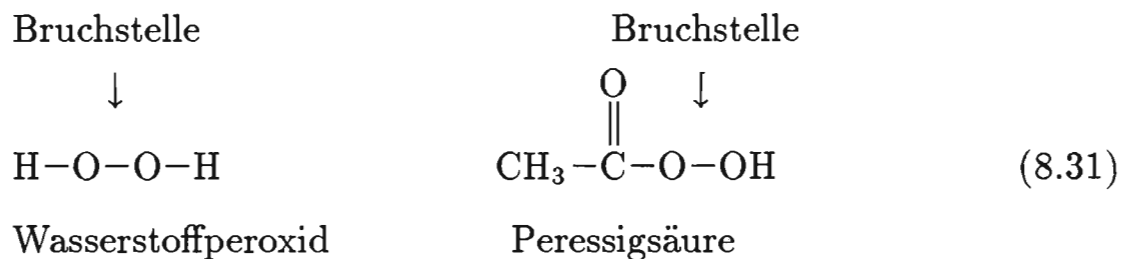
Bei den natürlichen organischen Stoffen haben wir große kettenförmige Moleküle vorgefunden, die miteinander z. B. durch Sauerstoffbrücken vernetzt sein konnten und die auf diese Weise für technische Zwecke besonders vorteilhafte Eigenschaften hatten. Bei den Kunststoffen werden mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren molekulare Grundbausteine (Monomere) zu verschieden strukturierten Polymerketten vereinigt. Hierdurch kann ein umfangreiches Spektrum verschiedener Kunststoffe erzeugt werden.

In diesem Abschnitt sollen die drei wichtigsten Verfahren zur Erzeugung von Polymeren erläutert werden. Wir sprechen von der Polymerisation, der Polykondensation und der Polyaddition. Von einigen mit diesen Verfahren gewonnenen Kunststoffprodukten und auch von Siliconkunststoffen wird die chemische Strukturformel angegeben. Die makroskopisch wirksamen Eigenschaften hängen aber nicht allein von der chemischen Bruttoformel ab. Die Polymergestalt, die räumliche Verteilung der Atome im Molekül, die Größe der beteiligten Atome, allfällige Vernetzungen und Molekülverzweigungen, die Anordnung der Moleküle zueinander, alle diese Gegebenheiten haben einen Einfluß auf die Eigenschaften des Kunststoffproduktes. Hierüber

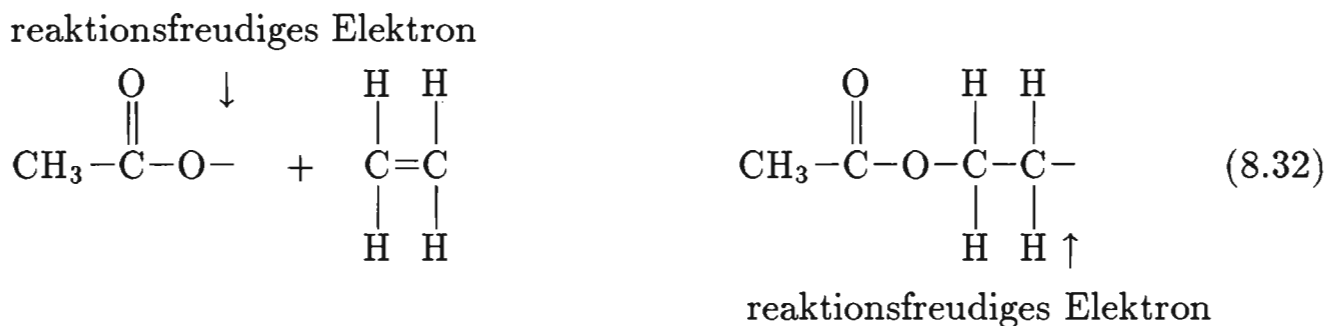
kann daher erst im nächsten Abschnitt, der von der Polymerstruktur handelt, gesprochen werden.

## Polymerisation und Polymerisate

Unter Polymerisation versteht man eine chemische Reaktion, bei der Moleküle zu einem Makromolekül vereinigt werden; bei der Polymerisation haben — was nicht selbstverständlich ist — die Polymerisate dieselbe chemische Zusammensetzung wie die ursprünglichen Monomere. Insbesondere liegen Ausgangsmoleküle mit Doppelbindungen vor, wobei diese Doppelbindungen durch Energiezufuhr aufklappen können. Die derart angeregten Moleküle schließen sich zu Molekülketten zusammen. Ein wichtiges Verfahren ist die Radikalkettenpolymerisation. Eingeleitet wird diese Polymerisation durch die Startreaktion, bei der die Doppelbindung des Monomers aufgeklappt wird. Das kann entweder durch eine thermische oder photochemische Anregung geschehen, oder es werden — wie es zumeist gemacht wird — Initiatoren zugesetzt. Solche Initiatoren sind z. B. Wasserstoffperoxid oder Peressigsäure, beides Substanzen, die im Inneren des Moleküls eine Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung aufweisen, die bei Wärmezufuhr aufbricht Gl. (8.31).



Das dadurch wirksam werdende ungepaarte Elektron ist sehr reaktionsfreudig, es entkoppelt die Doppelbindung eines Monomers. Das Monomer wird einseitig an die Initiatorhälfte gebunden, während die zweite Hälfte der Doppelbindung des Monomers nach wie vor reaktionsfreudig ist.

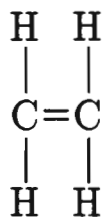


Bei der jetzt weiterlaufenden Wachstumsreaktion bindet das stets vorhandene reaktionsfreudige Elektron immer wieder neue Monomere, und in wenigen Sekunden haben sich vielleicht tausend Monomere zu einer Kette zusammengeschlossen. Durch eine Abbruchreaktion wird das Kettenwachstum gestoppt. Das geschieht zum Beispiel dann, wenn sich die reaktionsfreudigen Enden zweier wachsender Ketten begegnen

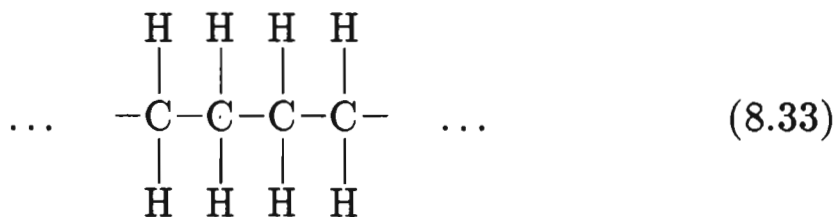
oder wenn ein wachsendes Kettenende auf ein reaktionsfreudiges Radikal trifft. In beiden Fällen werden die ungepaarten Elektronen abgesättigt.

Von wichtigen Polymerisaten soll im folgenden die chemische Strukturformel des Monomers und des Polymers genannt werden. (Die Buchstabenkombination in Klammer neben dem Polymernamen ist das international gebräuchliche Kunststoffkurzzeichen.)

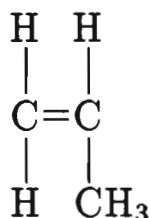
Äthylen



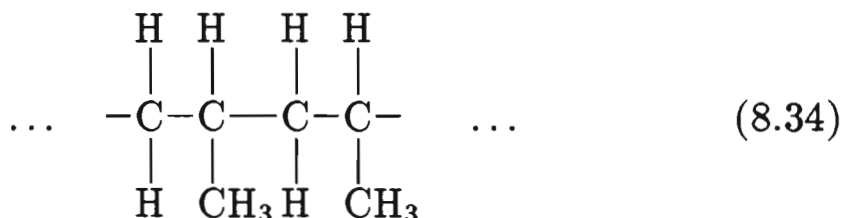
Polyäthylen (PE)



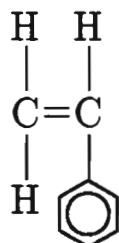
Propylen



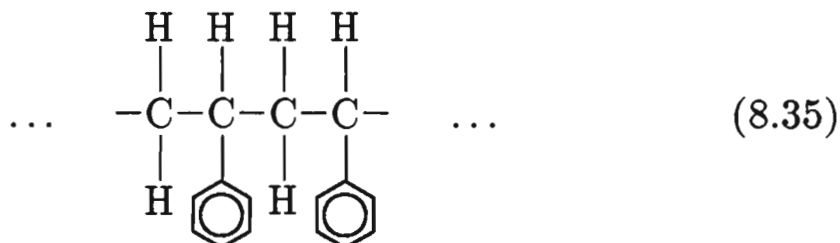
Polypropylen (PP)



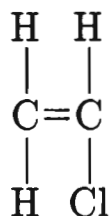
Styrol



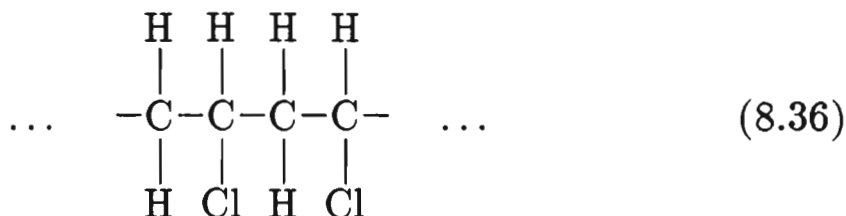
Polystyrol (PS)



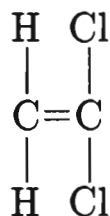
Vinylchlorid



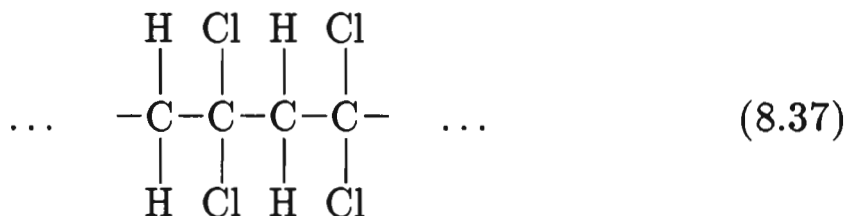
Polyvinylchlorid (PVC)



Vinylidenchlorid



Polyvinylidenchlorid (PVDC)

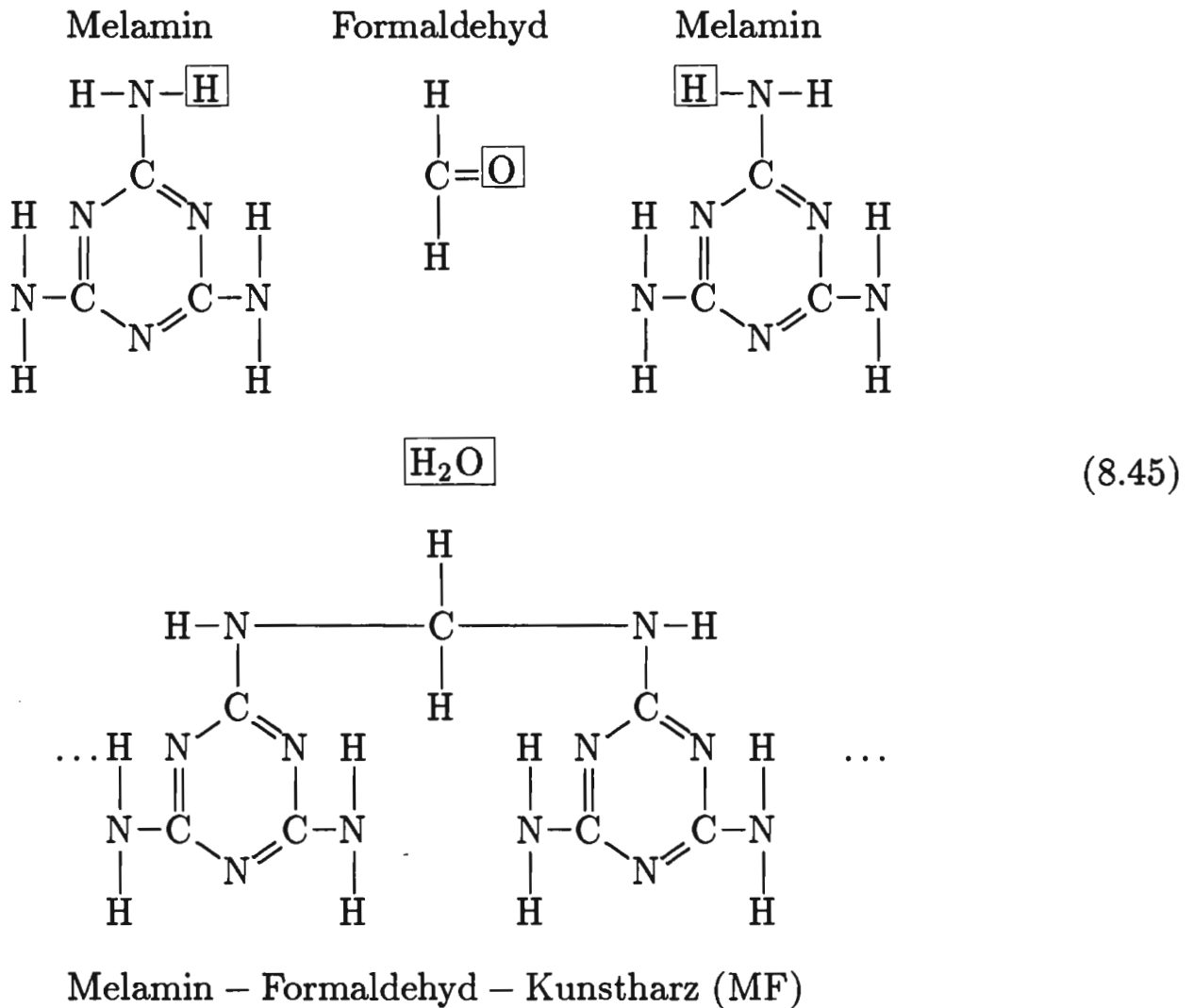




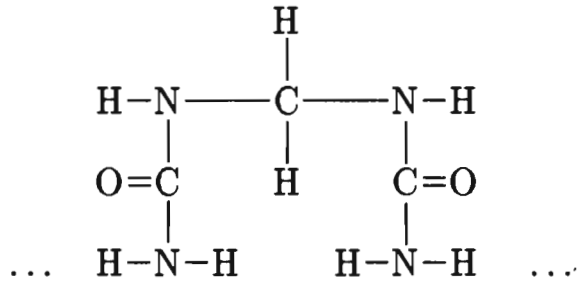
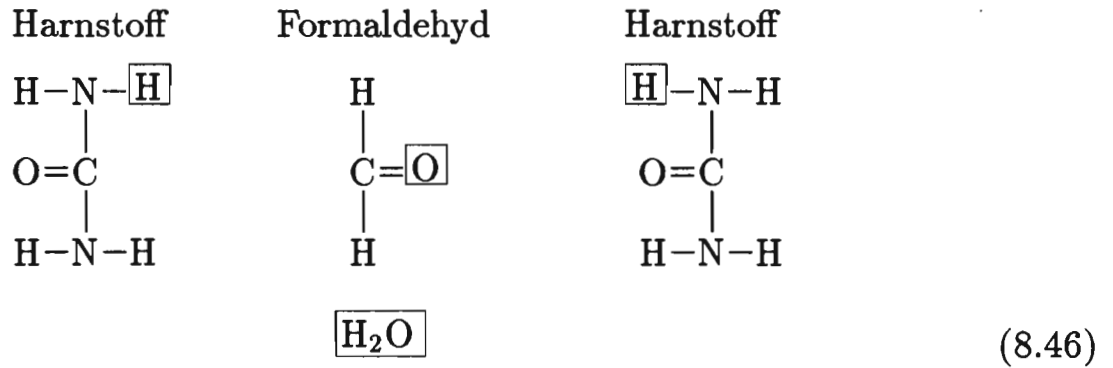


Enden aufweisen kann; in einem solchen Fall können sich dann auch räumlich vernetzte Makromoleküle ausbilden.

Ähnlich wie beim Phenolharz, kommt es beim Melaminharz zur Verkettung der Melaminmoleküle durch  $\text{CH}_2$ -Brücken, die an den äußeren Stickstoffatomen anschließen.



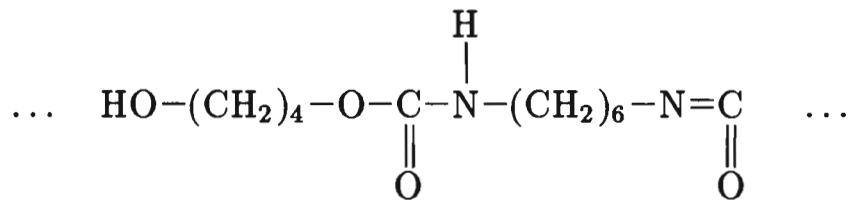
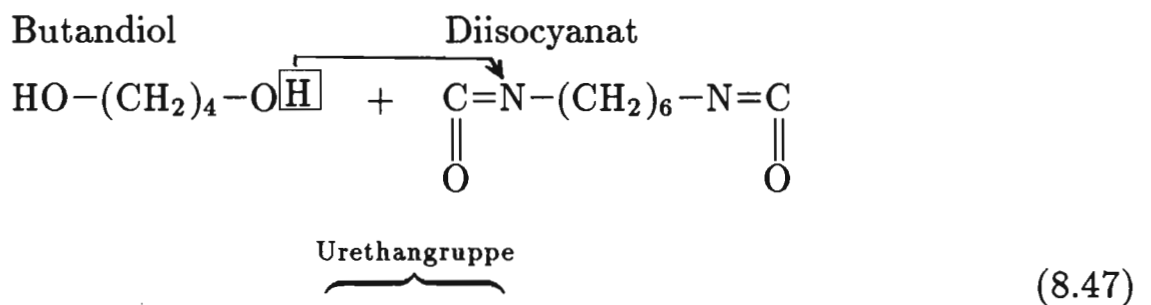
In analoger Weise lassen sich auch Harnstoffmoleküle (Gl. (8.30)) mit Hilfe von Formaldehyd durch  $\text{CH}_2$ -Brücken vernetzen; in diesem Fall liegen gleichfalls mehr als zwei Koppelpunkte vor, und es kommt zu räumlich vernetzten Makromolekülen.



Harnstoff – Formaldehyd – Kunstharz (UF)

### Polyaddition und Polyaddukte

Bei der Polyaddition werden Moleküle ohne Abspaltung eines Nebenproduktes zu Makromolekülen verknüpft. Es kommt im allgemeinen hier zu einer Umlagerung von Wasserstoffatomen von einem Molekül zum anderen, wodurch Valenzen für die Brückenbindungen frei werden. Im Fall von Polyurethan wandert das Wasserstoffatom der OH-Gruppe zum Stickstoff und spaltet dort eine Doppelbindung auf.



Polyurethan (PUR)

Ein anderes Beispiel sind Epoxidharze. Hier liegen Verbindungen vor, die reaktionsfreudige Epoxyendgruppen aufweisen.







Bei der isotaktischen Struktur, bei der die Seitengruppe alle auf einer Seite des Kettenmoleküls angeordnet sind, neigen die Moleküle dazu, daß sich die Ketten seitlich nebeneinander legen, wodurch zwischen den Ketten relativ große van der Waalssche Kräfte zur Wirkung kommen.

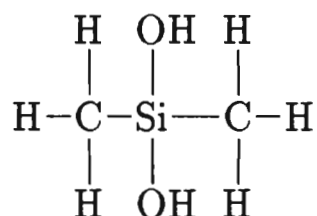
Wenn sich viele Makromoleküle zueinander parallel anordnen, spricht man von kristallinen Kunststoffen. Die Makromoleküle lassen sich aber nicht zur Gänze in idealer Weise in den Kristall einbauen, sodaß man im allgemeinen nur kleine Kristallite vorfindet, die in amorphen Bereichen eingebettet sind. Die Kristallite mit ihren höheren zwischenmolekularen Bindungskräften führen auf hohe mechanische Festigkeiten; die amorphen Bereiche verleihen der Struktur eine hohe Elastizität. Kunststoffe, die über das ganze Volumen eine amorphe Struktur zeigen, haben miteinander verfilzte Molekularketten, in der Art eines Wattebausches. Die Molekularketten selbst werden im wesentlichen durch starke kovalente Bindungskräfte zusammengehalten, während zwischen den einzelnen Molekularketten nur die schwachen van der Waalsschen Bindungskräfte auftreten. Bei einwirkenden mechanischen Kräften strecken sich die verknäuelten Moleküle und, sobald die van der Waalsschen Kräfte überwunden werden, gleiten diese Moleküle, insbesondere bei höheren Temperaturen, aneinander ab; wir haben einen thermoplastischen Kunststoff vor uns.

Wenn Makromoleküle sich untereinander vernetzen und dadurch räumliche Molekülstrukturen bilden, so hat das einen großen Einfluß auf die mechanisch-thermischen Eigenschaften. Solche Möglichkeiten zur Vernetzung sind gegeben, wenn beim Monomer mehr als zwei reaktionsfähige Koppelstellen vorliegen, oder wenn im Makromolekül noch unbenützte Doppelbindungen existieren. Das erstere ist zum Beispiel bei Phenolharz Gl. (8.44), Melaminharz Gl. (8.45) usw. der Fall, das letztere bei Polybutadien Gl. (8.38) und Polyisopren Gl. (8.39). Eine engmaschige Verknüpfung der Moleküle führt auf feste, steife und harte Kunststoffe. Sie lassen sich im Gegensatz zu den thermoplastischen Kunststoffen durch Temperaturerhöhung nicht aufschmelzen, weil die Vernetzungspunkte durch kovalente Kräfte gebunden sind, die sich durch eine zu starke Belastung höchstens zerstören lassen. Solche Substanzen sind thermoharte Kunststoffe. Sind dagegen die Moleküle weitmaschig miteinander kovalent verknüpft, so erhält man dehnbare, elastische Stoffe (Elastomere). Eine solche weitmaschige Verknüpfung führt man zum Beispiel bei Polybutadien Gl. (8.38) und Polyisopren Gl. (8.39) durch, indem man an einigen Stellen Doppelbindungen aufbricht und zwischen zwei Makromoleküle eine Schwefelbrücke (Schwefel ist zweiwertig) einbaut. Diesen Vorgang nennt man Vulkanisation, und das entstehende Produkt ist Synthesekautschuk.

Unsere bisherigen Überlegungen haben uns gezeigt, daß die Kunststoffeigenschaften einerseits von der Bauart des Makromoleküls und andererseits von der Anordnung der Makromoleküle zueinander abhängen. Eine wertvolle Möglichkeit der Einflußnahme auf die Kunststoffeigenschaften liefert darüber hinaus die Copolymerisation. Bei der Copolymerisation werden zwei oder mehrere voneinander verschiedene Monomere gemeinsam polymerisiert, wodurch man Makromoleküle mit feinsten Verteilung der Ausgangsmomere erhält. Auf diese Weise kann man Eigenschaften der Kunststoffe gezielt verändern und an die technischen Anforderungen anpassen.

## Übungsaufgaben

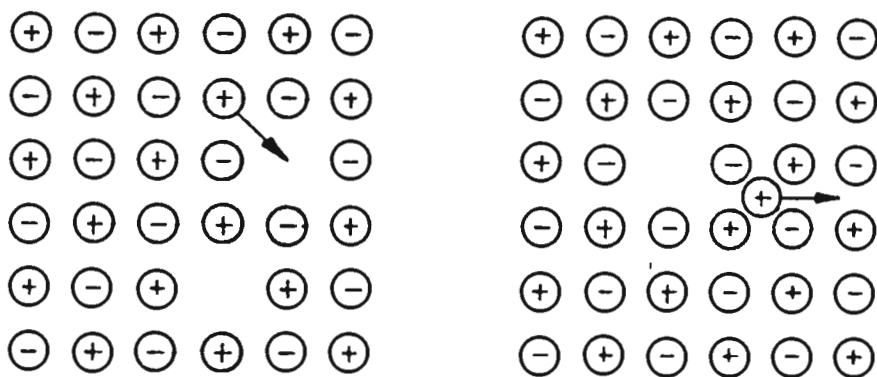
- 1) Zur labormäßigen Gewinnung von Äthylen erhitzt man Äthylalkohol mit konzentrierter Schwefelsäure (im Beisein eines  $\text{SiO}_2$ -Katalysators). Die Schwefelsäure hat eine stark wasserentziehende Wirkung.  
Überlegen Sie an Hand der Strukturformel die ablaufenden Vorgänge.
- 2) Wenn man Methylalkoholdämpfe über ein glühendes (oxidiertes) Kupfernetz leitet, bildet sich Formaldehyd. Warum?
- 3) Bei der Polymerisation von Äthylen wird Wärme frei. Begründen Sie diesen Effekt aus der Bindungsenergie (C–C-Bindung: 84 kcal/Mol, C=C-Bindung: 145 kcal/Mol).  
Wieviel Energie wird je Kilogramm Polyäthylen frei?  
Welchen Energiebeitrag liefert ein Monomer?
- 4) Durch Polykondensation von Adipinsäure  $(\text{CH}_2)_4 \cdot (\text{COOH})_2$  und Diaminohexan  $(\text{CH}_2)_6 \cdot (\text{NH}_2)_2$  entsteht Nylon.  
Geben Sie die Strukturformel des Polykondensates an.  
Welcher niedermolekulare Stoff wird frei?
- 5) Durch Polykondensation wird nach Gl. (8.42) ein Polyamid (PA) und nach Gl. (8.46) ein Harnstoff-Formaldehyd-Kunststoff (UF) gebildet.  
Welche mechanisch-thermische Eigenschaften erwarten Sie angesichts der Molekülstruktur?  
Beschreiben Sie, was bei einer Deformation bei höherer Temperatur geschieht.
- 6) Begründen Sie, ob Polystyrol ein Thermoplast oder ein Thermodur ist.  
Was geschieht bei einer Deformation bei höherer Temperatur?
- 7) Wieso kann sich bei Erhitzung von PVC Salzsäure abspalten?
- 8) Polyisopren wird mit  $m$  Masseprozent Schwefel vulkanisiert.  
Berechnen Sie, zu wieviel Prozent dieser Kautschuk im Idealfall vernetzt ist.
- 9) Wie kann man aus Dimethylsilandiol



Silicon gewinnen?

## Ionenleitfähigkeit im Dielektrikum

Bei dielektrischen Werkstoffen ist ganz allgemein die verbotene Zone zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband so breit, daß bei Raumtemperatur Elektronen nur in verschwindendem Ausmaß in der Lage sind, diese Zone zu überwinden. Dadurch liegt praktisch ein vollgefülltes Valenzband und ein leeres Leitungsband vor, und damit kann es — zumindest bei diesen idealisierten Verhältnissen — zu keiner Elektronenleitung kommen. Auch bei Stoffen mit Ionenbindung (Ionenkristalle, z. B. Keramik) liegen gleiche Verhältnisse vor, und dennoch kann man unter gewissen Voraussetzungen eine geringfügige Leitfähigkeit feststellen; diese Leitfähigkeit ist auf den Einfluß der Ionen zurückzuführen. Zwar ist in einem Ionenkristall, bei dem alle Ionen auf ihrem richtigen Platz positioniert sind, eine Ionenbewegung fürs erste nicht möglich, d. h. der Stromtransport ist primär auf die Wirkung allfälliger Fehlstellen im Kristall zurückzuführen. Im Kapitel 5 haben wir bei den Realstrukturen zwei wichtige Arten von Fehlstellen kennengelernt, den Schottky- und den Frenkel-Defekt. Beim Schottky-Defekt (Abb. 5.30) fehlen an Gitterpunkten Ionen und beim Frenkel-Defekt (Abb. 5.31) treten Zwischengitterionen in Kombination mit einer ladungskompensierenden Gitterpunktleerstelle auf. Schottky-Defekte werden i. allg. paarweise generiert: Sobald ein Ion seinen Gitterplatz verlassen hat und an die Kristalloberfläche diffundiert ist und schließlich dort im Kristall eingebaut wurde, ist zwar ein Schottky-Defekt entstanden, aber das Ladungsgleichgewicht ist im Kristall gestört; zur Neutralisation wird daher auch eine Gitterpunktleerstelle der anderen Ionenpolarität entstehen müssen. Schottky-Defekte erhöhen bei gleichbleibender Kristallmasse daher das Kristallvolumen und reduzieren damit die Dichte. Im Gegensatz dazu geht beim Frenkel-Defekt ein Ion von seinem ordentlichen Gitterplatz in eine Zwischengitterposition über, und es entsteht die ladungsneutrale Kombination aus Leerstelle und Zwischengitterion, die kaum einen Einfluß auf das resultierende Kristallvolumen hat. Schottky-Defekte und Frenkel-Defekte ermöglichen auf dem Weg der Ionendiffusion einen Stromtransport.



Schottky-Defekt

Frenkel-Defekt

Abb. 13.16

Beim Schottky-Defekt kommt es bei dieser Diffusion zu Atomplatzwechselfvorgängen durch Überwechseln eines Ions von seinem Gitterplatz in die benachbarte Leerstelle, wie es die Abb. 13.16 links zeigt. Wiederholte Platzwechselfvorgänge in

einer Richtung kann man auch als Leerstellen-Diffusion in der entgegengesetzten Richtung auffassen. Beim Frenkel-Defekt (Abb. 13.16, rechts) kann zusätzlich das Zwischengitterion wandern. Selbstverständlich sind alle diese Diffusionsprozesse mit einem gewissen Energieaufwand verbunden und erst recht ein allfälliges Generieren und Aufrechterhalten zusätzlicher Fehlstellen. Diese für das Auftreten der Diffusion erforderlichen Energien faßt man unter dem Begriff der Aktivierungsenergie  $\varphi$  zusammen. Untersuchungen z. B. mit radioaktiv markierten Atomen haben ergeben, daß die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Beziehung

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (13.102)$$

genügt ( $D_0$  ist eine Werkstoffkonstante).

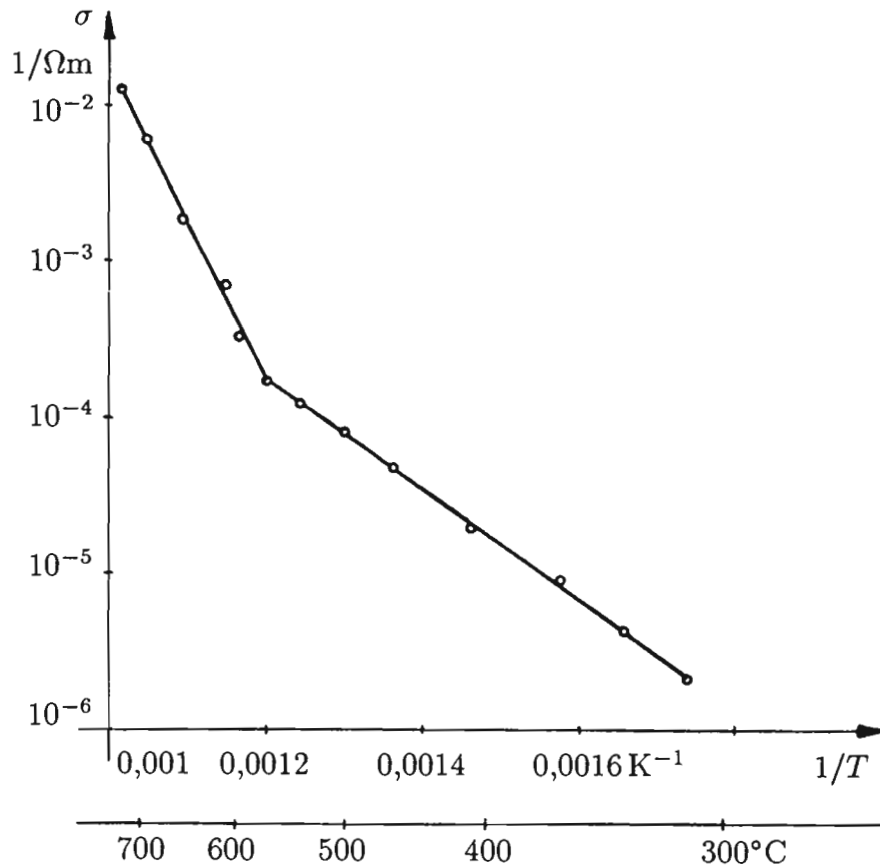


Abb. 13.17

Stehen in der Volumseinheit  $N$  einwertige Ionen für eine Diffusion zur Verfügung und betrachtet man ausschließlich eine Diffusion von Ionen gleichen Vorzeichens, dann kann man für die Ionenleitfähigkeit

$$\sigma = e \cdot N \cdot \mu \quad (13.103)$$

schreiben, wobei die Beweglichkeit  $\mu$  der im Kapitel über Halbleiter besprochenen Einstein-Relation (Gl. (11.94) und (11.96), s. S. 268) genügt:

$$\mu = \frac{eD}{kT} \quad (13.104)$$

Damit ist die Ionenleitfähigkeit

$$\sigma = \frac{e^2 N}{k T} \cdot D \quad (13.105)$$

oder, wenn man Gl. (13.102) einführt, ergibt sich

$$\sigma = \frac{e^2 N}{k T} \cdot D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varphi}{k T}\right) \quad (13.106)$$

Mißt man die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, dann kann man hieraus die Aktivierungsenergie  $\varphi$  und den Wert  $N \cdot D_0$  (oder wenn  $N$  bekannt ist, die Größe  $D_0$  allein) bestimmen. Es zeigt sich bei diesen Messungen, daß für ein größeres Temperaturintervall der Zusammenhang in einem  $\ln \sigma - (1/T)$ -Schaubild nahezu linear ist. Für steigende Temperaturen nimmt die Leitfähigkeit um Zehnerpotenzen zu. In Abb. 13.17 sind Meßwerte für einen NaCl-Kristall mit Spuren zweiwertiger Verunreinigungen (hierdurch kann man auf künstliche Weise Gitterleerstellen erzwingen) dargestellt. Man erkennt, daß bei höheren Temperaturen (etwa  $550^\circ\text{C}$ ) der lineare Zusammenhang einen Knick aufweist und die Gerade schließlich eine andere Steigung hat.

Die unterschiedlichen Steigungen der geraden Linien bedeuten (die genauere Diskussion ist einem Übungsbeispiel vorbehalten), daß unterschiedliche Aktivierungsenergien vorliegen und zwar ist bei tieferen Temperaturen die Aktivierungsenergie kleiner als bei höheren Temperaturen. Die Ursache hierfür liegt darin, daß bei tiefen Temperaturen die Aktivierungsenergie ausschließlich die Diffusionsprozesse vorantreibt, während bei hohen Temperaturen aus der Aktivierungsenergie noch zusätzlich neue Fehlstellen generiert werden können. Diese zusätzlich neu gebildeten Fehlstellen ( $N$  wird in Gl. (13.106) größer) verbessern die Leitfähigkeit noch einmal.

## Elektrischer Durchschlag

Steigert man die elektrische Feldstärke, die auf ein Dielektrikum einwirkt, so kann man einen kritischen Wert erreichen, der sich dadurch auszeichnet, daß das Dielektrikum plötzlich sein Isoliervermögen verliert. In einem Spannungs-Strom-Diagramm macht sich der kritische Wert in einem schlagartigen Anwachsen des Stromes bemerkbar (Abb. 13.18). Unterhalb der Durchschlagsspannung  $U_D$  zeigt sich bloß ein sehr kleiner Strom, der z. B. auf die bei Raumtemperatur ganz geringe Zahl von Elektronen im Leitungsband zurückgeht. Sobald der Durchschlag jedoch einsetzt, nimmt der Strom in kürzester Zeit (etwa  $10^{-8}$  s) lawinenartig zu. Die Durchschlagfeldstärke ist keine einfache Werkstoffkenngröße; sie ist von der Isolierstoffdicke abhängig (und zwar nimmt sie i. allg. mit der Isolierstoffdicke zu), sie nimmt kleinere Werte an, wenn das Dielektrikum höheren Temperaturen ausgesetzt

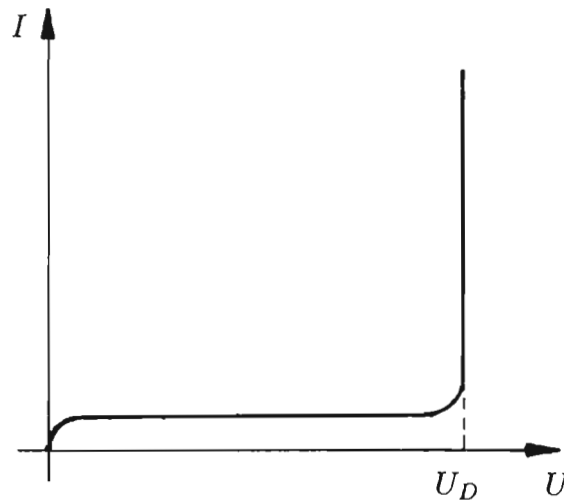


Abb. 13.18

ist, und wird durch Alterungsvorgänge, durch Verunreinigungen, Einschlüsse und Feuchtigkeit reduziert. Der elektrische Durchschlag ist also ein sehr vielschichtiges Problem, bei dem offenbar verschiedene physikalische Mechanismen zusammenspielen können. Die wichtigsten Mechanismen wollen wir im folgenden kurz umreißen:

### 1) Der thermische Durchschlag:

Isolierstoffe können sich im Betrieb aus den verschiedensten Gründen erwärmen; beispielsweise kann hierfür die Ionenleitfähigkeit verantwortlich sein, oder es kann die Zufuhr thermischer Energie auf den Imaginärteil der Dielektrizitätszahl zufolge Dipolrelaxation oder Resonanzabsorption zurückgehen. Durch konstruktive Maßnahmen wird man jedenfalls die freiwerdende Wärmemenge aus dem Dielektrikum abzuführen haben. Ist  $Q_1$  die zufolge von Verlusten im Dielektrikum je Zeit frei werdende Wärmemenge und  $Q_2$  die durch Wärmeleitung in einen Kühler wieder abgeführte Wärme, so muß man berücksichtigen, daß sowohl  $Q_1$  als auch  $Q_2$  nicht konstante Größen sind, sondern mit steigender Temperatur zunehmen. Während aber  $Q_2$  linear mit der Temperatur ansteigt (Gl. (10.18), S. 218), nimmt  $Q_1$  i. allg. wegen der überproportional starken Leitfähigkeits- und der damit verbundenen überproportionalen Stromzunahme rascher als linear zu, sodaß es zu einem thermischen Kippen kommen kann und der Isolierstoff (z. B. auch nur lokal) überhitzt wird. Hierdurch kann die Ionenbeweglichkeit so stark zunehmen, daß es zum elektrischen Durchschlag kommt und der Isolierstoff zerstört wird.

### 2) Der elektrolytische Durchschlag, oder der Einfluß von Stromleitpfaden:

Es zeigt sich, daß die am Dielektrikum anliegenden Elektroden nach längerer Betriebszeit, mehr oder minder unreproduzierbar durch leitfähige Pfade überbrückt werden können. Metallionen können sich nämlich auch bei geringfügigen Leckströmen an den Elektroden baumartig anlagern (Dendriten) und auf diese Weise z. T. Stromleitpfade bilden. Dieses komplexe Phänomen der Dendritenbildung wird vermutlich durch Störstellen im Kristall (Versetzungen und allgemein Bereiche mit erhöhter Diffusionsgeschwindigkeit), durch elektrolytische Prozesse und auch durch elektronische Vorgänge hervorgerufen.

### 3) Lawinendurchbruch:

Im Dielektrikum können durch Fremdatome oder auch durch thermische Anregung vereinzelt freie Elektronen existieren, die durch das einwirkende elektrische

Feld beschleunigt werden. Zufolge Kollisionen werden diese Elektronen aber bekanntlich immer wieder abgebremst. Wenn es einzelnen Elektronen jedoch gelingt, im Feld eine so hohe kinetische Energie aufzunehmen, daß sich bei einer Kollision ein Elektron-Loch-Paar bilden kann, dann kommt es bei den nachfolgenden Beschleunigungsvorgängen schließlich zu einer lawinenartigen Zunahme der Ladungsträger, und das Dielektrikum schlägt durch.

#### 4) Gasentladungsdurchschlag:

Zum Gasentladungsdurchschlag kann es kommen, wenn im Isolierstoff Gasblasen (z. B. in Kunststoffen) oder Gaszwischen-schichten (z. B. im Glimmer) auftreten. Gaseinschlüsse wirken in doppelter Hinsicht als Schwachstellen im Dielektrikum. Einerseits weil die Durchschlagsfeldstärke bei Gasen (etwa  $10^6$  V/m) von vornherein geringer als im Dielektrikum ist (etwa  $10^8$  V/m). Andererseits wirkt im Gaseinschluß eine höhere Feldstärke als im umschließenden Dielektrikum, weil das Dielektrikum i. allg. eine höhere Dielektrizitätszahl als das Gas hat. Jedenfalls kommt es im Einschluß zu einer Gasentladung, und der Isolierstoff wird demzufolge von der Einschlußinnenseite her durch Ionen und Elektronen bombardiert, sodaß sich sowohl die Oberfläche zersetzt, als auch Elektron-Loch-Paare im Dielektrikum entstehen, wodurch schließlich der Durchschlag eingeleitet wird. Zu solchen Durchschlägen kommt es nicht nur bei festen Isolierstoffen (wie z. B. in Kabeln), sondern auch in Flüssigkeiten.

## Piezoelektrizität, Elektrostriktion und Pyroelektrizität

Die Piezoelektrizität und die Elektrostriktion sind Phänomene des Dielektrikums, bei denen elektrische Felder mit mechanischen Deformationen verknüpft sind. Die Pyroelektrizität ist ein Effekt, bei dem Temperaturänderungen an bestimmten Grenzflächen eines Kristalles Ladungen erzeugen. Von diesen drei Phänomenen, die zwar schon seit langer Zeit bekannt aber dennoch bis heute nicht vollständig erforscht sind, hat insbesondere die Piezoelektrizität bedeutende praktische Anwendung gefunden.

### Piezoelektrizität

Unter Piezoelektrizität und ihrem inversen Effekt versteht man die Erscheinung, daß sich bei bestimmten dielektrischen Kristallen durch eine mechanische Spannung, also ohne Einwirken eines elektrischen Feldes, eine elektrische Polarisation erzeugen läßt und umgekehrt. Es hat sich gezeigt, daß die Piezoelektrizität offenbar an Kristalle mit fehlendem Symmetriezentrum gebunden ist; nur dort entsteht durch

# 13. Elektrische Eigenschaften der Isolatoren

Die elektrischen Eigenschaften der Halbleiter und der Metalle, die wir in den beiden vorstehenden Kapiteln behandelt haben, waren hauptsächlich dadurch gekennzeichnet, daß im Werkstoff Elektronen existieren, die sich nahezu frei bewegen können. Bei der großen Stoffgruppe der Isolatoren (Dielektrika) dagegen sind die Valenzelektronen so eng und fest an die Atome gebunden, daß eine elektronische Leitfähigkeit praktisch nicht auftritt. Die Bandstruktur der Isolatoren ist der Bandstruktur der Halbleiter sehr ähnlich, nur daß die Breite der verbotenen Zone bei den Isolatoren wesentlich größer ist. Will man eine Grenzlinie zwischen Isolator und Halbleiter ziehen, so könnte man die Grenzbreite der verbotenen Zone als das Hundertfache der thermischen Energie bei Raumtemperatur (300 K) festlegen. Das entspricht einer Breite von 2,6 eV. Stoffe mit einer verbotenen Zone, die kleiner als 2,6 eV ist, würde man hiernach zu den Halbleitern zählen, Substanzen mit einer größeren Breite wären Isolatoren. Berücksichtigt man, daß das Fermi-Niveau etwa in der Mitte der verbotenen Zone liegt, dann kann man in einer kurzen Rechnung zeigen, daß die Fermi-Funktion an den Bandkanten den verschwindend kleinen Wert von  $1,4 \cdot 10^{-22}$  hat, woraus sich für die Anzahl der freien Elektronen je Kubikmeter Isolator ein Wert von etwa  $10^6$  ergibt. Das ist ein Wert, der größenordnungsmäßig für gute Isolatoren auch tatsächlich zutrifft, d. h. in jedem Kubikzentimeter ist ein einziges freies Elektron zu finden, und das ist für eine Elektrizitätsleitung natürlich zu wenig. Im Vergleich dazu existieren im intrinsischen Si-Halbleiter  $10^{16}$  und im Metall  $10^{23}$  Elektronen je Kubikzentimeter. Wenn also ein elektrisches Feld auf das Dielektrikum einwirkt, dann kann sich kein Elektronenstrom ausbilden, sondern es werden sich höchstens die Ladungen im Atom um eine geringfügige Strecke gegenläufig im Feld verschieben, und es entsteht damit ein atomarer Dipol, weil jetzt die Ladungsschwerpunkte nicht mehr zusammenfallen. Dieser Vorgang führt zur Polarisierung.

Ausgehend von einer kurzen, zusammenfassenden Darstellung der dielektrischen Feldgrößen wenden wir uns in diesem Kapitel zuerst den verschiedenen Polarisationsmechanismen zu und erörtern die am Ort des Atoms auftretende lokale Feldstärke. Aus der Polarisierbarkeit der Atome und aus der Atomzahl je Volumen kann man die relative Dielektrizitätskonstante bestimmen. Wir gehen auf ihre Temperatur- und Frequenzabhängigkeit ein und kommen in diesem Zusammenhang auch auf Verluste zu sprechen. Wie schon vorhin erläutert, ist ein Elektronenstrom im Dielektrikum nicht denkbar und auch ein Ionenstrom scheint im Einkristall zunächst nicht möglich zu sein; bei Vorliegen von Kristallfehlern jedoch, kann es zu Diffusionseffekten kommen, wodurch sich Ionenströme ausbilden. Damit verbunden besprechen wir den

elektrischen Durchschlag. Besondere Phänomene im Dielektrikum sind die Piezo-, Pyro- und Ferroelektrizität; diese Fragen haben wir an den Schluß des Kapitels geschoben.

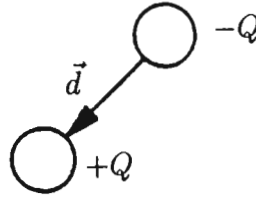


Abb. 13.1

Das makroskopische dielektrische Verhalten wird in der Maxwell-Theorie durch die Beziehung

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (13.1)$$

beschrieben. Hier wird der Vektor der dielektrischen Verschiebung  $\vec{D}$  (Dimension:  $\text{As}/\text{m}^2$ ) mit dem Vektor der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  (Dimension:  $\text{V}/\text{m}$ ) über die Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  (Dimension:  $\text{As}/\text{Vm}$ ) verknüpft. Vielfach stellt man  $\epsilon$  als das Produkt aus der Dielektrizitätskonstante des leeren Raumes

$$\epsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm} \quad (13.2)$$

und der relativen Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  (Dimension: 1) dar.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \vec{E} \quad (13.3)$$

In der Verknüpfungsgleichung der Maxwell-Theorie kommt der Einfluß der Materie explizit zum Ausdruck.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (13.4)$$

$\vec{P}$  ist der Vektor der elektrischen Polarisation (Dimension:  $\text{As}/\text{m}^2$ ). Aus den beiden Gl. (13.3) und (13.4) folgt

$$\epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (13.5)$$

und damit

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (13.6)$$

wobei

$$\chi = (\epsilon_r - 1) \quad (13.7)$$

die sogenannte elektrische Suszeptibilität (Dimension: 1) ist. Setzt man voraus, daß der Isolierstoff isotrop ist, dann sind die Vektoren  $\vec{D}$ ,  $\vec{E}$  und  $\vec{P}$  zueinander parallel, und die Werkstoffkenngrößen  $\epsilon_r$  und  $\chi$  sind Zahlen. In anisotropen Isolierstoffen wären sie Tensoren oder Matrizen. Das Moment eines elektrischen Dipols (Abb. 13.1) ist durch das Produkt aus Ladung und Ladungsabstand definiert

$$\vec{p} = |Q| \cdot \vec{d} \quad (13.8)$$

(Dimension von  $\vec{p}$ : Asm). Der Vektor des Ladungsabstandes ist von der negativen zur positiven Ladung orientiert. Die Summe der Dipolmomente pro Volumen ergibt die Polarisation des Dielektrikums. Sind im Volumen  $V$  insgesamt  $N'$  Dipole enthalten, so gilt

$$\vec{P} = \frac{\sum_{i=1}^{N'} \vec{p}_i}{V} = \underbrace{\frac{N'}{V}}_N \cdot \underbrace{\frac{\sum_{i=1}^{N'} \vec{p}_i}{N'}}_{\vec{p}} \quad (13.9)$$

Der erste Faktor ist die Zahl der Moleküle je Volumen und der zweite das mittlere Dipolmoment, und man erhält also

$$\vec{P} = N \cdot \vec{p} \quad (13.10)$$

In einfachen Fällen erweist sich das Dipolmoment proportional zur Feldstärke, die am Ort des Dipols wirkt.

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (13.11)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  ist die sogenannte Polarisierbarkeit (Dimension:  $\text{AsV}^{-1} \cdot \text{m}^2 = \text{Farad} \cdot \text{m}^2 = \text{F} \cdot \text{m}^2$ ).

## Polarisationsmechanismen

Wie einleitend schon an einem Beispiel angedeutet wurde, kommt es bei Einwirken eines elektrischen Feldes zu einer Polarisation des Dielektrikums, weil die Feldkräfte an den elektrischen Ladungen der Materie angreifen. Gewöhnlich unterscheidet man drei Beiträge, die sich zur Gesamtpolarisation zusammensetzen: die Elektronen-, die Ionen- und die Orientierungspolarisation. Abb. 13.2 zeigt schematisch, was hierbei geschieht.

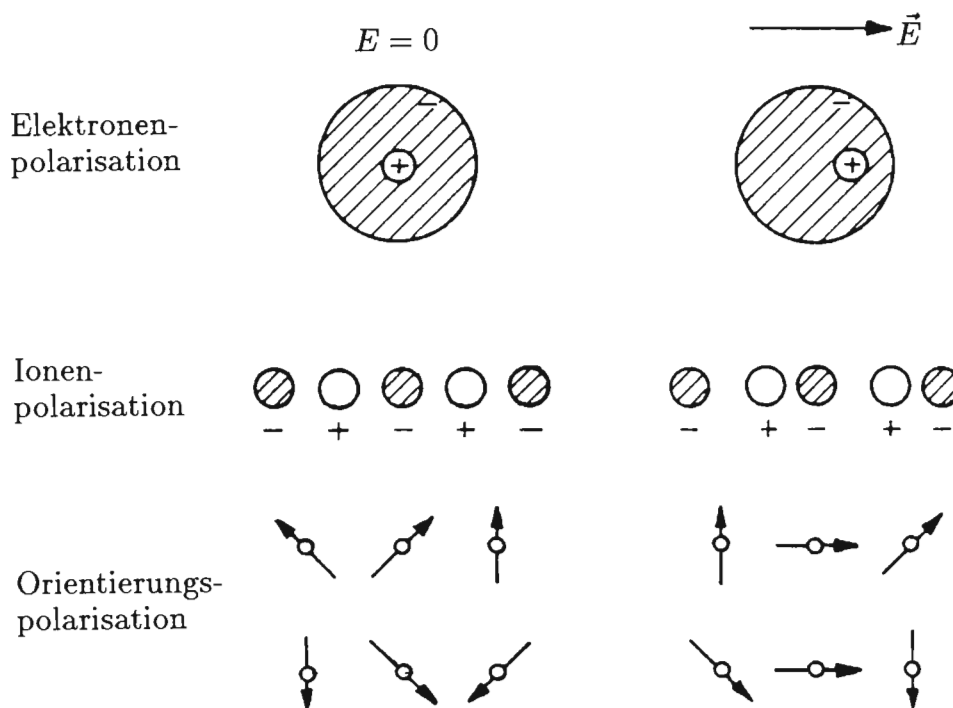


Abb. 13.2

Elektronenpolarisation tritt auf, weil sich im elektrischen Feld bei allen Atomen die negativ geladene Elektronenhülle gegen den positiv geladenen Kern verschiebt. Die Masse der Elektronenhülle ist extrem klein, sodaß die Verschiebungen auch sehr schnellen Feldänderungen (optische Frequenzen) folgen können. Bei der Ionenpolarisation werden die Bindungen zwischen Ionen durch elektrische Felder deformiert, wodurch die Ladungsschwerpunkte auseinandergerückt werden und damit ein Dipolmoment induziert wird. Ionenpolarisation kann nicht nur in Ionenkristallen, sondern auch in Molekülen auftreten. Wegen der größeren Massen der bewegten Ionen liegt auch die Grenzfrequenz tiefer (Infrarot). Der dritte Polarisationsmechanismus ist die Orientierungspolarisation. Hier ist vorausgesetzt, daß die beteiligten Moleküle ein permanentes elektrisches Dipolmoment tragen und bis zu einem gewissen Grad frei drehbar sind. Durch die Temperaturbewegung liegt zunächst ein ungeordneter Zustand vor; durch das elektrische Feld werden die Dipole in die Feldrichtung bis zu einem gewissen Grad hineingedreht. Die Grenzfrequenzen liegen hier noch tiefer (Mikrowellen).

## Elektronenpolarisation

Die Elektronenpolarisation beruht auf der Verschiebung der Schwerpunkte der negativen und positiven Ladungen des Atoms zufolge Einwirken eines elektrischen Feldes. Hat das betrachtete Atom die Ordnungszahl  $Z$ , dann ist die Ladung des Atomkernes  $+Z \cdot e$  und die Ladung der Elektronenhülle  $-Z \cdot e$  ( $e$  ist der Betrag der Elektronenladung). Stellt man sich die Ladung der Elektronenhülle gleichmäßig über das Atomvolumen mit dem Radius  $R$  verschmiert vor, dann ist die Ladungsdichte

$$\rho = \frac{-Z \cdot e}{\left(\frac{4}{3}\right) \cdot \pi R^3} \quad (13.12)$$

Wirkt ein elektrisches Feld auf das Atom ein, dann wirkt auf die positive bzw. negative Ladung die Kraft

$$|F_1| = Z e \cdot E \quad (13.13)$$

und bewirkt eine Verschiebung der weiterhin kugelförmig gedachten Elektronenhülle um eine Strecke  $d$  gegen den Atomkern (Abb. 13.3). Damit sitzt die positive Punktladung exzentrisch, und es stellt sich eine rüctreibende Kraft ein. Stellt man sich die verschmierte Ladung aus negativ geladenen Volumselementen  $dV$  aufgebaut vor, dann kann man das an sich nur für Punktladungen gültige Coulombsche Gesetz anwenden. Eine Analyse ergibt, daß die für die rüctreibende Kraft verantwortlichen elektrischen Ladungen einerseits der positiv geladene Atomkern ist und andererseits die negative Ladung, die innerhalb der strichliert gezeichneten Kugel vorliegt:

$$|F_2| = \frac{(Z e) \cdot \left(\frac{Z e}{\left(\frac{4}{3}\right) \pi R^3} \cdot \frac{4}{3} \pi d^3\right)}{4 \pi \epsilon_0 d^2} = \frac{Z^2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 R^3} \cdot d \quad (13.14)$$

Die beiden Kräfte  $F_1$  und  $F_2$  halten sich das Gleichgewicht, und man kann hieraus den Gleichgewichtsabstand  $d$  berechnen:

$$d = \frac{4 \pi \epsilon_0 R^3}{Z e} \cdot E . \quad (13.15)$$

Das elektrische Feld induziert somit ein Dipolmoment (der Elektronen-Polarisation)  $p_{EP}$  der Größe

$$p_{EP} = Z e \cdot d = 4 \pi \epsilon_0 R^3 \cdot E , \quad (13.16)$$

und die Polarisation ist

$$P_{EP} = N \cdot p_{EP} = N \cdot 4 \pi \epsilon_0 R^3 \cdot E . \quad (13.17)$$

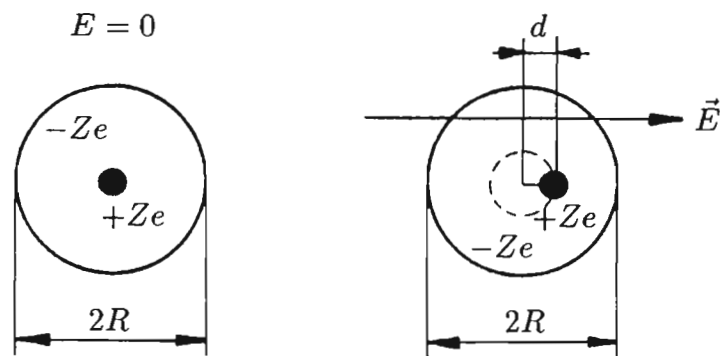


Abb. 13.3

### Ionenpolarisation

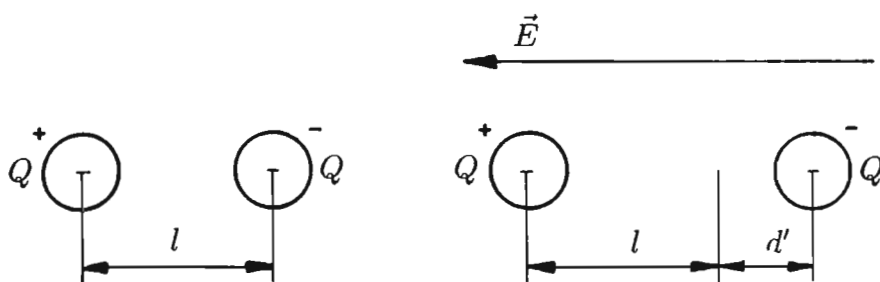


Abb. 13.4

Ionen, die in Molekülen oder Kristallen eingebaut sind und dort durch zwischenatomare Kräfte gehalten werden, erfahren in einem elektrischen Feld eine zusätzliche Kraftkomponente, die zu Änderungen der zwischenatomaren Abstände führt. Zwei Ionen, die im Gleichgewichtsfall einen zwischenatomaren Abstand  $l$  voneinander haben (Abb. 13.4), werden diesen Abstand im Feld  $E$  auf  $(l + d')$  vergrößern und damit auch ihr Dipolmoment von  $Q \cdot l$  auf  $Q \cdot (l + d')$  steigern. Unter dem Dipolmoment zufolge Ionenpolarisation versteht man den Zuwachs  $Q \cdot d'$ . Sofern man nur kleine Dipoldehnungen betrachtet — und diese Bedingung ist bei der Ionenpolarisation i. allg. erfüllt — ist die zwischenatomare Rückstellkraft proportional zu  $d'$ , sodaß sich als Gleichgewicht

$$k_{IP} \cdot d' = Q E \quad (13.18)$$

einstellen wird. Das Dipolmoment zufolge Ionenpolarisation ist damit

$$p_{IP} = \frac{Q^2}{k_{IP}} \cdot E \quad (13.19)$$

Beispielsweise ist für ein HCl-Molekül der Proportionalitätsfaktor der Rückstellkraft  $k_{IP} = 75 \text{ N/m}$ , und  $Q$  entspricht der Elektronenladung, sodaß man für das Dipolmoment in diesem Fall

$$p_{IP} = \frac{(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As})^2}{75 \text{ Nm}^{-1}} \cdot E = 3,4 \cdot 10^{-40} \frac{\text{Asm}}{\text{Vm}^{-1}} \cdot E \quad (13.20)$$

erhält. Die Polarisation ist im allgemeinen Fall durch

$$P_{IP} = N \cdot p_{IP} = N \cdot \frac{Q^2}{k_{IP}} \cdot E \quad (13.21)$$

gegeben. Diese Überlegung ist allerdings noch zu korrigieren, weil bis jetzt noch nicht berücksichtigt wurde, daß die Dipole nach Abb. 13.4 auch schräg im Feld  $E$  liegen können. Wir wollen uns die erforderlichen Korrekturen im Faktor  $k_{IP}$  zusammengefaßt denken.

## Orientierungspolarisation

Die Voraussetzung für das Auftreten von Orientierungspolarisation ist das Vorhandensein von permanenten Dipolen, die sich orientieren lassen. Solche permanente Dipole sind z. B. Moleküle asymmetrischer Bauart, wo Ladungsschwerpunkte nicht zusammenfallen und die sich, wie etwa bei Gasen, vollkommen frei drehen lassen, oder die, wie bei Flüssigkeiten oder manchen Festkörpern, die freie Drehbarkeit zumindest nicht vollständig eingebüßt haben. Elektrische Felder trachten Dipole auszurichten (die potentielle Energie wird dabei reduziert) — thermische Energien erzeugen umgekehrt eine weitgehend ungeordnete Verteilung der Dipole. Das Konkurrenzverhalten dieser beiden Energien führt zu einem Gleichgewicht mit einer stabilen Dipolorientierung und einer damit verbundenen Polarisation.

Ein Dipol mit dem Dipolmoment  $\vec{p}$  erfährt im elektrischen Feld  $\vec{E}$  ein Drehmoment

$$\vec{T} = \vec{p} \times \vec{E} \quad (13.22)$$

Dreht man den Dipol (Abb. 13.5) aus seiner stabilen Gleichgewichtslage ( $\varphi = 0$ ) in eine Winkellage  $\varphi$  gegen das Feld, so ist dabei eine potentielle Energie zu überwinden. Wählt man den Energienullpunkt bei  $\varphi = 90^\circ$ , dann ist die potentielle Energie

$$W = -p \cdot E \cdot \cos \varphi = -|Q| \cdot d \cdot E \cdot \cos \varphi \quad (13.23)$$

Das Konkurrenzverhalten zwischen potentieller Energie  $W$  und thermischer Energie  $kT$  wird durch den Boltzmann-Faktor, wie wir ihn in Gl. (4.30) abgeleitet haben, nämlich

$$\exp\left(-\frac{W}{kT}\right) = \exp\left(+\frac{pE}{kT} \cdot \cos\varphi\right) \quad (13.24)$$

beschrieben. Er wertet die verschiedenen Raumrichtungen in Abhängigkeit vom Feld und von der Temperatur unterschiedlich und dient bei der nachfolgenden Rechnung als Gewichtsfunktion. Was besagt der Boltzmann-Faktor? Für ein vorgegebenes Feld  $E$  und eine bestimmte Temperatur  $T$  ist der Quotient  $pE/kT$  in Gl. (13.24) eine konstante Größe. Betrachtet man, um zwei extreme Fälle herauszugreifen, z. B. eine Dipolorientierung, die antiparallel zum Feld gerichtet ist ( $\varphi = 180^\circ$ ), dann ist  $\cos\varphi = -1$  und der Boltzmann-Faktor liefert wegen der  $e$ -Potenzfunktion einen sehr kleinen Wert, d. h. es werden nur wenige Dipole existieren, die antiparallel zum Feld orientiert sind. Fragt man dagegen nach einer Dipolorientierung, die parallel zum Feld gerichtet ist ( $\varphi = 0$ ), dann ist wegen  $\cos\varphi = +1$  der Boltzmann-Faktor ein großer Zahlenwert, und das bedeutet, daß viele Dipole zum Feld parallel orientiert sind. Der Einfluß, den in Gl. (13.24) der  $\cos\varphi$  auf den Boltzmann-Faktor hat, wird durch die Größe des Quotienten  $pE/kT$  geregelt. Ist die Feldenergie im Vergleich zur thermischen Energie groß, dann ist auch der Quotient  $pE/kT$  groß, und dann hat auch der  $\cos\varphi$  einen großen Einfluß; die Richtungsabhängigkeit ist also stark ausgeprägt; es liegen praktisch alle Dipole parallel zur Feldrichtung und nur ganz wenige antiparallel. Ist hingegen die thermische Energie wesentlich größer als die Feldenergie, dann ist der Quotient  $pE/kT$  sehr klein, und damit verschwindet auch der Einfluß vom  $\cos\varphi$ ; es gibt demnach praktisch keine Richtungsabhängigkeit. Die Dipole liegen fast gleichmäßig über alle Richtungen verstreut; die thermisch bewirkte Unordnung der Dipole wird durch das elektrische Feld in diesem Fall kaum beseitigt.

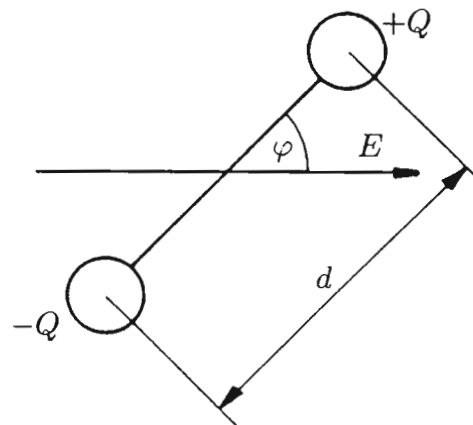


Abb. 13.5

Bis jetzt haben wir noch nicht berücksichtigt, daß sich die Dipole auch aus der Zeichenebene (Abb. 13.5) herausdrehen können, daß die Dipole also in einem dreidimensionalen Raum vorliegen. Nehmen wir zunächst an, daß die Feldstärke  $E$  einen verschwindend kleinen Betrag hat, dann sind die Dipole zufolge der thermischen Energie über alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilt. Trägt man alle Polarisationsvektoren der Dipole in den Ursprung eines Koordinatensystems durch Parallelverschie-

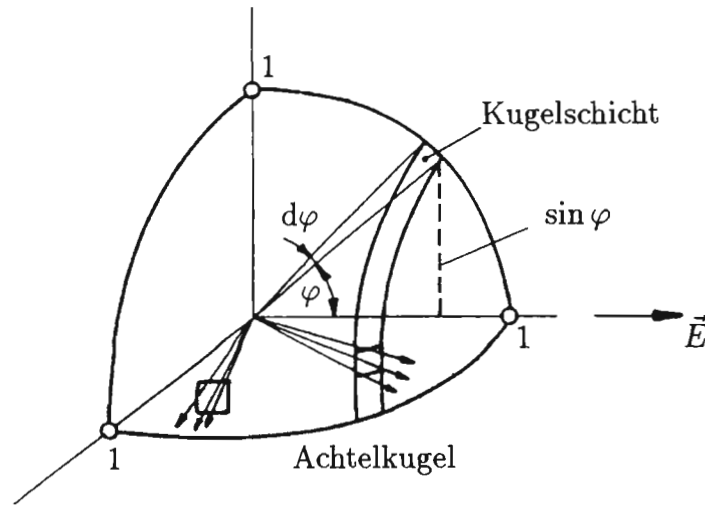


Abb. 13.6

bung zusammen, dann stoßen in allen Raumrichtungen gleich viele Polarisationsvektoren durch die Oberfläche einer zum Ursprung konzentrisch gedachten Einheitskugel. Die Abb. 13.6 zeigt, daß die Anzahl der Dipole  $N(\varphi) d\varphi$ , die mit der Feldrichtung den Winkel  $\varphi$  bis  $(\varphi + d\varphi)$  einschließen, proportional ( $c$ ) zur eingezeichneten Kugelschicht sein muß, weil bei Gleichverteilung über alle Raumrichtungen je Flächenelement der Kugeloberfläche gleich viele durchstoßende Polarisationsvektoren existieren. Es ist also

$$N(\varphi)^* d\varphi = c \cdot 2\pi \sin \varphi d\varphi, \quad (13.25)$$

und wenn man jetzt den Boltzmann-Faktor als Gewichtsfunktion, der die Konkurrenz zwischen potentieller und thermischer Energie berücksichtigt, einführt, ergibt sich

$$N(\varphi) d\varphi = c \cdot 2\pi \sin \varphi \cdot \exp\left(\frac{pE}{kT} \cdot \cos \varphi\right) d\varphi. \quad (13.26)$$

Jeder einzelne Dipol, der zur Feldrichtung um den Winkel  $\varphi$  verdreht ist, liefert zur Polarisierung einen Beitrag von  $p \cdot \cos \varphi$ ; alle Dipole mit Orientierungen zwischen  $\varphi$  und  $\varphi + d\varphi$  liefern  $N(\varphi) d\varphi \cdot p \cdot \cos \varphi$ , und wenn man über alle Richtungen aufsummiert, erhält man schließlich für die Orientierungspolarisation

$$P_{OP} = c \cdot \int_0^\pi 2\pi p \cdot \sin \varphi \cos \varphi \cdot \exp\left(\frac{pE}{kT} \cdot \cos \varphi\right) d\varphi. \quad (13.27)$$

Die Konstante  $c$  ergibt sich aus der Überlegung, daß die Summe über alle Dipole gleich der Gesamtzahl der Dipole  $N$  sein muß, daß also

$$\int_0^\pi N(\varphi) d\varphi = N \quad (13.28)$$

ist, und damit erhält man für die Konstante

$$c = \frac{N}{\int_0^\pi 2\pi \sin \varphi \cdot \exp\left(\frac{pE}{kT} \cdot \cos \varphi\right) d\varphi}. \quad (13.29)$$

In der Gleichung für die Orientierungspolarisation kann man jetzt  $c$  eliminieren und findet die Beziehung

$$P_{OP} = N \cdot \frac{\int_0^\pi p \cdot \sin \varphi \cdot \cos \varphi \cdot \exp\left(\frac{pE}{kT} \cdot \cos \varphi\right) d\varphi}{\int_0^\pi \sin \varphi \cdot \exp\left(\frac{pE}{kT} \cdot \cos \varphi\right) d\varphi} . \quad (13.30)$$

Durch Variablensubstitution ( $x = \cos \varphi$ ,  $dx = -\sin \varphi d\varphi$ ) vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$P_{OP} = N p \cdot \frac{\int_{+1}^{-1} x \cdot \exp(\beta x) dx}{\int_{+1}^{-1} \exp(\beta x) dx} , \quad (13.31)$$

wobei die Abkürzung

$$\beta = \frac{pE}{kT} \quad (13.32)$$

eingeführt wurde. Löst man die Integrale, so findet man

$$\int x \cdot \exp(\beta x) dx = \frac{\exp(\beta x)}{\beta^2} \cdot (\beta x - 1) \quad (13.33)$$

und

$$\int \exp(\beta x) dx = \frac{1}{\beta} \cdot \exp(\beta x) , \quad (13.34)$$

und nach Einsetzen der Integrationsgrenzen erhält man für die Orientierungspolarisation

$$P_{OP} = N p \cdot \left( \frac{e^{+\beta} + e^{-\beta}}{e^{+\beta} - e^{-\beta}} - \frac{1}{\beta} \right) = N p \cdot \left( \operatorname{ctgh} \beta - \frac{1}{\beta} \right) = N p \cdot L(\beta) . \quad (13.35)$$

$L(\beta)$  ist die sogenannte Langevin-Funktion, deren Verlauf in Abb. 13.7 gezeigt ist. Für große Werte von  $\beta$ , also für ein sehr großes  $E$  und sehr kleines  $T$ , nähert sich die Langevin-Funktion asymptotisch dem Sättigungswert 1, d. h. alle Dipole haben sich in Feldrichtung ausgerichtet und liefern einen Maximalwert für die Polarisation. Für extrem kleine Werte von  $\beta$ , also für sehr kleine Feldstärken und sehr hohe Temperaturen, wird die Langevin-Funktion Null, d. h. die Dipole sind zufolge Temperaturbewegung extrem ungeordnet, sie sind also gleichmäßig in alle Raumrichtungen orientiert und die Polarisation verschwindet, weil sich die Dipolmomente gegenseitig wegmitteln.

Setzt man in die Gleichung für  $\beta$  (Gl. (13.32)) eine Feldstärke von  $E = 10^8$  V/m ein (das ist bei vielen Isolierstoffen schon die Durchschlagsfeldstärke) und wählt für die Temperatur  $T = 300$  K und für das Dipolmoment  $p = 10^{-29}$  Asm (das entspricht etwa dem Dipol eines HCl-Moleküls, also einem Dipol von  $0,6 \cdot 10^{-10}$  m Länge und einem Dipolladungsbetrag in der Größenordnung von einer Elektronenladung), so erhält man für

$$\beta = \frac{pE}{kT} = \frac{10^{-29} \text{ Asm} \cdot 10^8 \text{ Vm}^{-1}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ VAsK}^{-1} \cdot 300 \text{ K}} = 0,24 , \quad (13.36)$$

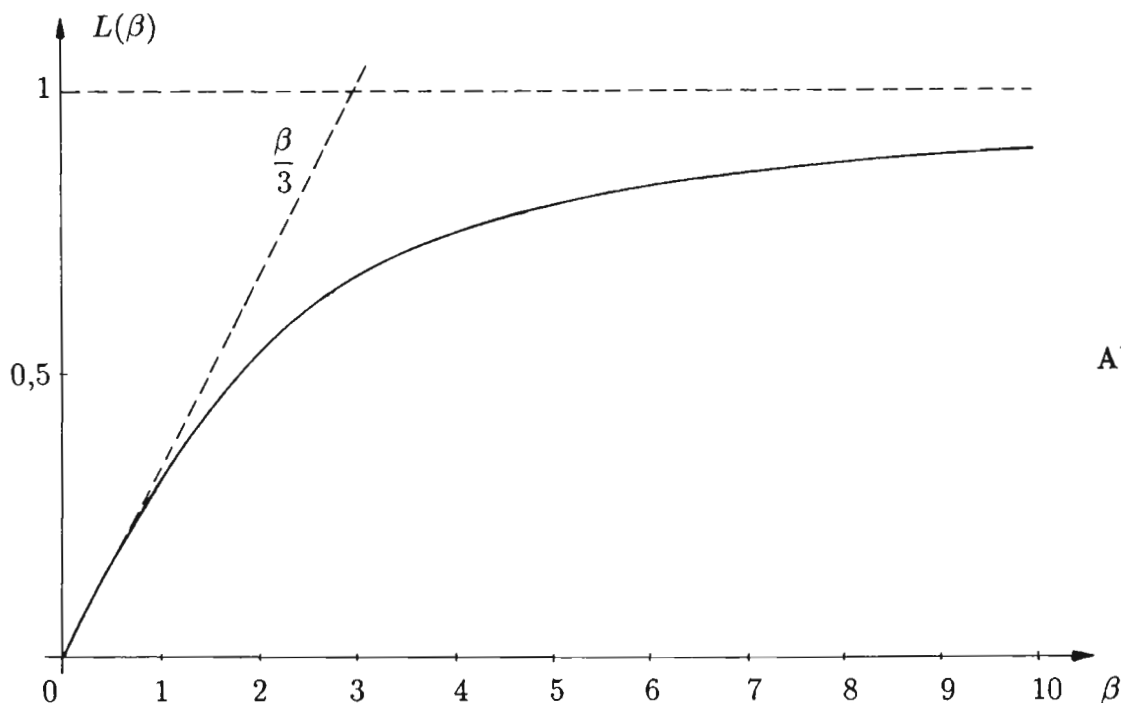


Abb. 13.7

also einen trotz der hohen Feldstärke  $E$  vergleichsweise recht kleinen Wert. Aus Abb. 13.7 erkennt man, daß man sich noch immer in Ursprungsnähe befindet und daß man die Langevin-Funktion sicher durch eine abgebrochene Reihenentwicklung linearisieren darf.

$$\begin{aligned}
 L(\beta) &= \operatorname{ctgh} \beta - \frac{1}{\beta} = \left( \frac{1}{\beta} + \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^3}{45} + \frac{2\beta^5}{945} - \dots \right) - \frac{1}{\beta} = \\
 &= \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^3}{45} + \frac{2\beta^5}{945} - \dots \approx \frac{\beta}{3} .
 \end{aligned}
 \tag{13.37}$$

Die Orientierungspolarisation ist damit für nicht allzuhohe Felder und nicht allzu tiefe Temperaturen

$$P_{OP} = N p \cdot \frac{\beta}{3} = N \frac{p^2}{3 k T} \cdot E .
 \tag{13.38}$$

Diese Beziehung ist die Langevin-Debye-Gleichung. Sie gilt zunächst bei unbehinderter Rotation der Dipole, wie das etwa bei Gasen der Fall ist. Im Festkörper ist die Rotation besonders gut bei kugelförmiger Molekülgestalt möglich; asymmetrische Moleküle können aber auch mehrere stabile Richtungen haben. Die Fälle behinderter Dipolrotation erfaßt man durch einen zusätzlichen Faktor, der die zu überwindende Aktivierungsenergie berücksichtigt.

### Gesamtpolarisation

Sofern in einem Stoff mehrere Polarisationsarten existieren, überlagern sich die Komponenten additiv, sodaß insgesamt eine Polarisation

$$\vec{P} = \vec{P}_{EP} + \vec{P}_{IP} + \vec{P}_{OP} = N \left( 4 \pi \epsilon_0 R^3 + \frac{Q^2}{k_{IP}} + \frac{p^2}{3 k T} \right) \cdot \vec{E}
 \tag{13.39}$$

auftritt.

## Die lokale Feldstärke

Die lokale Feldstärke ist jenes elektrische Feld, welches am Ort irgendeines Atoms wirkt und dieses z. B. polarisiert. Dieses Feld ist die Summe aus dem von außen an das Dielektrikum angelegte Feld und aus dem Feld, das von den atomaren Dipolen des Dielektrikums herrührt. Lorentz hat gezeigt, daß man die lokale Feldstärke durch Aufspaltung des Dielektrikums in zwei Teilbereiche berechnen kann: Der eine Bereich ist die unmittelbare Umgebung jener Stelle im Dielektrikumskristall, in der die lokale Feldstärke bestimmt werden soll; dieser erste Bereich ist eine Kugel mit einem solchen Radius, daß die außerhalb der Kugel liegenden Dipole schon so weit entfernt sind, daß die dort befindliche Materie vom Kugelmittelpunkt aus gesehen als Kontinuum aufzufassen ist. Der zweite Bereich ist das restliche Dielektrikum. Die lokale Feldstärke setzt sich dann insgesamt aus vier Einzelfeldern zusammen: Das erste Teilfeld ( $\vec{E}_1$ ) ist das äußere elektrische Feld, welches von äußeren Ladungen, die z. B. auf den Kondensatorplatten sitzen, erzeugt wurde und auf das Dielektrikum einwirkt. Das zweite Teilfeld ( $\vec{E}_2$ ) geht auf die Polarisationsladungen zurück, die sich auf der äußeren Oberfläche der Probe befinden; dieses Feld  $\vec{E}_2$  ist zum Feld  $\vec{E}_1$  entgegengesetzt gerichtet und hat eine entelektrisierende Wirkung. Die Summe dieser beiden Felder

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (13.40)$$

ist die makroskopische elektrische Feldstärke, wie sie in den Maxwell-Gleichungen auftritt; es ist das jene Feldstärke, die sich ergibt, wenn man die im Probenvolumen auftretenden Felder einer räumlichen und zeitlichen Mittelwertbildung unterwirft. Nach Lorentz spaltet man das Dielektrikum durch Herausschneiden einer Kugel um den fraglichen Aufpunkt, in dem das lokale Feld bestimmt werden soll, in zwei Bereiche auf. Damit ist das dritte Teilfeld ( $\vec{E}_3$ ) das Feld der Polarisationsladungen des Dielektrikums auf der Innenseite und zwar im Zentrum des kugelförmigen Hohlraums (Abb. 13.8). Das vierte Teilfeld ( $\vec{E}_4$ ) ist das Feld der Atome, die innerhalb der Kugel liegen (Nahfeld). Während man beim dritten Teilfeld die Wirkung der polarisierten Atome kontinuumstheoretisch durch Integration berechnen kann, ohne den exakten Aufbau des Dielektrikumskristalles berücksichtigen zu müssen, hat man beim vierten Teilfeld die Gitterstruktur zu beachten und die Felder der Dipole unter Bedachtnahme ihrer Lage aufzusummieren. Das lokale Feld errechnet sich also aus der Summe

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 + \vec{E}_4 = \vec{E} + \vec{E}_3 + \vec{E}_4 \quad (13.41)$$

$\vec{E}$  ist die bekannte makroskopische elektrische Feldstärke, die Felder  $\vec{E}_3$  und  $\vec{E}_4$  wollen wir im folgenden näher betrachten.

Zur Berechnung des dritten Teilfeldes zeichnen wir das Dielektrikum mit seinem kugelförmigen Hohlraum größer heraus (Abb. 13.9). Man erkennt, daß je nach der Lage des Polarisationsvektors  $\vec{P}$  in bezug auf das Flächenelement  $dA'$  unterschiedlich starke Polarisationsladungen an der Kugeloberfläche auftreten werden; diese

Beide Felder sind in  $x$ -Richtung orientiert. Insgesamt liefern die vier Dipole  $D_1$  und die zwei Dipole  $D_2$  daher als Feldbetrag

$$4 \cdot E_{D_1} + 2 \cdot E_{D_2} = 0 \quad . \quad (13.51)$$

Analog gibt auch die Summation über weiter entfernt liegende Dipole stets den Wert Null. Es zeigt sich also, daß stets

$$E_4 = 0 \quad (13.52)$$

gilt, für einfache kubische, kubisch flächenzentrierte und kubisch raumzentrierte Kristallgitter, sofern die Umgebung des Aufpunktes  $A$  kubische Symmetrie zeigt. Die Gl. (13.52) gilt auch für ungeordnete Ionenverteilung. Bei anderen Kristallstrukturen kann  $E_4 \neq 0$  sein.

Für das lokale Feld erhält man bei Gültigkeit der Gl. (13.52)

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3 \epsilon_0} \quad , \quad (13.53)$$

es ist also das lokale Feld größer als die makroskopische elektrische Feldstärke  $\vec{E}$ , und zwar ist der Unterschied proportional zur auftretenden Polarisation  $\vec{P}$ .

## Polarisierbarkeit und Dielektrizitätszahl (Clausius-Mosotti-Gleichung)

Die Polarisierbarkeit haben wir in Gl. (13.11) kennengelernt. Sie ist der Proportionalitätsfaktor zwischen der elektrischen Feldstärke, die am Ort des Atoms wirkt und dem daraus resultierenden Dipolmoment. Führt man Gl. (13.11) in Gl. (13.10) ein und bezeichnet man die Feldstärke, die am Ort des Atoms wirkt, mit  $\vec{E}_{\text{loc}}$ , dann erhält man

$$\vec{P} = N \cdot \alpha \cdot \vec{E}_{\text{loc}} \quad . \quad (13.54)$$

Für die Polarisierbarkeit erhält man daher bei Elektronenpolarisation nach Gl. (13.17)

$$\alpha_{EP} = 4 \pi \epsilon_0 R^3 \quad , \quad (13.55)$$

bei Ionenpolarisation nach Gl. (13.21)

$$\alpha_{IP} = \frac{Q^2}{k_{IP}} \quad (13.56)$$

und bei Orientierungspolarisation nach Gl. (13.38)

$$\alpha_{OP} = \frac{p^2}{3 k T} \quad . \quad (13.57)$$

Eliminiert man aus den Gl. (13.53) und (13.54) die Polarisation und setzt die so gewonnene Gleichung für das lokale Feld in Gl. (13.54) ein, dann erhält man für die Polarisation

$$P = N \alpha \cdot \frac{E}{1 - \frac{N \alpha}{3 \epsilon_0}} . \quad (13.58)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck für die Polarisation mit Gl. (13.6), so erhält man

$$\frac{N \alpha}{3 \epsilon_0} = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} . \quad (13.59)$$

Diese Beziehung ist die Clausius-Mosotti-Gleichung. Sie gestattet, entweder aus Messungen der Dielektrizitätszahl auf die Polarisierbarkeit zu schließen, oder man kann auch aus bekanntem  $N$  und  $\alpha$  die Dielektrizitätszahl vorhersagen. Wendet man die Clausius-Mosotti-Gleichung auf ein verdünntes Gas an, für welches bekanntlich  $\epsilon_r \approx 1$  gilt, dann folgt

$$\alpha = \frac{3 \epsilon_0}{N} \cdot \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \approx \frac{3 \epsilon_0}{N} \cdot \frac{\epsilon_r - 1}{3} = \epsilon_0 \cdot \frac{\chi}{N} . \quad (13.60)$$

Zu diesem Ausdruck wäre man auch gekommen, wenn man die beiden Gl. (13.6) und (13.10) gleichsetzt und die Beziehung (13.11) berücksichtigt. Bei verdünnten Gasen ist das lokale Feld am Ort des betrachteten Atoms praktisch gleich groß wie die makroskopische elektrische Feldstärke.

## Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl

Aus der Clausius-Mosotti-Gleichung kann man entnehmen, daß die Dielektrizitätszahl von der Polarisierbarkeit und von der Molekülzahl je Volumen  $N$  abhängt. In die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl wird daher der Temperaturgang der Polarisierbarkeit und der temperaturbedingte Volumenausdehnungskoeffizient des Werkstoffes eingehen. Die Modellbilder, die wir uns von den einzelnen Polarisationsmechanismen gemacht haben, haben gezeigt, daß die Elektronen- und die Ionenpolarisation temperaturunabhängig sind; zumindest steckt die Temperatur nicht explizit in den Gl. (13.55) und (13.56) drinnen. Die Temperaturunabhängigkeit von  $\alpha_{EP}$  und  $\alpha_{IP}$  wird auch durch experimentelle Befunde weitgehend bestätigt. Die Orientierungspolarisation dagegen zeigt gemäß Gl. (13.57) einen ausgeprägten Temperaturgang mit  $1/T$ .

Analog zum Temperaturgang des elektrischen Widerstands Gl. (12.7) definiert man den Temperaturgang der Dielektrizitätszahl durch

$$\epsilon_r(\vartheta) = \epsilon_r (1 + \alpha_\epsilon(\vartheta - \vartheta_1)) , \quad (13.61)$$

wobei  $\varepsilon_r$  die relative Dielektrizitätszahl bei der Bezugstemperatur  $\vartheta_1$  (z. B. Raumtemperatur) und  $\alpha_\varepsilon$  der Temperaturkoeffizient von  $\varepsilon_r$  bei der Temperatur  $\vartheta_1$  ist. Die Gl. (13.61) stellt eine abgebrochene Reihenentwicklung dar, wobei

$$\alpha_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_r} \cdot \frac{d\varepsilon_r}{d\vartheta} \quad (13.62)$$

ist. Um den Differentialquotienten in Gl. (13.62) zu bestimmen, logarithmiert und differenziert man die Clausius-Mosotti-Gleichung und erhält

$$\frac{d\varepsilon_r}{d\vartheta} = \frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{3} \left( \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{d\vartheta} + \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\vartheta} \right) . \quad (13.63)$$

Damit ergibt sich für den Temperaturkoeffizienten von  $\varepsilon_r$

$$\alpha_\varepsilon = \frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r} \left( \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{d\vartheta} + \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\vartheta} \right) \quad (13.64)$$

(beachte:  $\alpha_\varepsilon$  ist der Temperaturkoeffizient von  $\varepsilon_r$ ;  $\alpha$  ist die Polarisierbarkeit). Sofern im Körper das Produkt aus Dipoldichte  $N$  und Volumen  $V$  konstant bleibt, gilt

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{d\vartheta} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{d\vartheta} = -\beta . \quad (13.65)$$

$\beta$  ist gemäß Gl. (10.15) der Raumausdehnungskoeffizient. Der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätszahl ist damit durch

$$\alpha_\varepsilon = \frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r} \left( \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\vartheta} - \beta \right) \quad (13.66)$$

gegeben.

## Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl, Verluste

Wir haben bisher ausführlich die verschiedenen Polarisationsmechanismen beschrieben und erläutert, auf welche Weise man hieraus die Dielektrizitätszahl bestimmen kann. Alle drei Polarisationsmechanismen sind grundsätzlich mit Masseverschiebungen verbunden, weshalb man erwarten muß, daß Isolierstoffe in elektrischen Wechselfeldern eine Frequenzabhängigkeit zeigen werden. Hierbei kommen zwei unterschiedliche physikalische Mechanismen zum Tragen, die wir im folgenden gesondert betrachten wollen. Im einen Fall sind es die permanenten Dipole, die wir bei der Orientierungspolarisation besprochen haben, die nicht schlagartig dem sich ändernden Feld folgen können; man kann sich die Verhältnisse etwa so vorstellen, wie wenn sich der Dipol in einer zähen Flüssigkeit verdrehen soll. Das ist der Fall der Dipolrelaxation. Im andern Fall — nämlich bei der Ionen- und Elektronenpolarisation — ist die Ladungs- und Masseverschiebung mit einer Rückstellkraft gekoppelt, wodurch wir schwingfähige Systeme vor uns haben, welche Resonanzabsorption zeigen können. In beiden Fällen wird es Grenzfrequenzen geben, die, sobald sie überschritten werden, den betreffenden Polarisationsmechanismus blockieren und zu einem Absinken der Dielektrizitätszahl führen. Es wird sich zeigen, daß jeweils im Bereich der Grenzfrequenz Verlustmaxima auftreten.

### Dipolrelaxation

Voraussetzung für die Dipolrelaxation ist das Vorhandensein permanenter Dipole. Wirkt auf das Dielektrikum zur Zeit  $t = 0$  ein Feld  $\vec{E}$  ein, welches für die Folge konstant bleibt, dann drehen die permanenten Dipole sukzessive in die Feldrichtung ein und nehmen erst nach einer gewissen Zeit ihre endgültige Lage ein. Die Feldvektoren  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$  und  $\vec{P}$  sind also nicht mehr phasengleich. Will man diesen Prozeß beschreiben, so muß man eine Zeitabhängigkeit in die Gleichung

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (13.67)$$

hineinbringen. Man fügt zu diesem Zweck formal zwei Summanden hinzu, die die Zeit explizit berücksichtigen:

$$\vec{D} + k_1 \frac{d\vec{D}}{dt} = k_2 \vec{E} + k_3 \frac{d\vec{E}}{dt} \quad (13.68)$$

Im Prinzip könnte man, um das Geschehen der Dipolrelaxation genauer zu beschreiben, auch Ableitungen höherer Ordnung hinzufügen; im Bereich mittlerer Feldstärken erweist sich das aber nicht als notwendig. Unter der Voraussetzung, daß die Feldvektoren  $\vec{D}$  und  $\vec{E}$  zueinander parallel sind, kann man die physikalische Bedeutung der Konstanten  $k_i$  relativ leicht ermitteln; wir behandeln diese Frage in Übungsaufgaben. Jedenfalls ergibt sich, wenn wir jetzt die formal eingeführten Konstanten durch

physikalisch deutbare Größen ersetzen, als Differentialgleichung zur Beschreibung der Dipolrelaxation die Beziehung

$$D + \tau \frac{dD}{dt} = \epsilon_s E + \epsilon_s \tau_1 \frac{dE}{dt} . \quad (13.69)$$

Hierin ist  $\epsilon_s$  die Dielektrizitätszahl, die im elektrostatischen Fall beobachtet wird.  $\tau$  und  $\tau_1$  sind zwei Zeitkonstanten, die damit zusammenhängen, daß sich im Dielektrikum, bei einem plötzlich wirkenden elektrischen Feld, die Dipole nur sukzessive in die Feldrichtung eindreuen.  $\tau$  ist die Zeitkonstante, mit der sich  $D$  ändert, wenn das Feld  $E$  konstant gehalten wird.  $\tau_1$  ist die Zeitkonstante, mit der man  $E$  herabregeln müßte, wenn das Feld  $D$  konstant bleiben soll.

Die Differentialgleichung (13.69) kann man noch modifizieren, wenn man eine Dielektrizitätszahl  $\epsilon_\infty$  einführt, die unendlich rasche Feldänderungen erfaßt. Bei unendlich raschen Feldänderungen sind in einem verschwindenden Zeitintervall  $\Delta t$  Feldänderungen  $\Delta E$  mit Verschiebungsänderungen  $\Delta D$  verknüpft, sodaß man eine Dielektrizitätszahl

$$\epsilon_\infty = \frac{\Delta D}{\Delta E} \quad (13.70)$$

definieren kann.  $\epsilon_\infty$  kann man in der Differentialgleichung (13.69) verankern, indem man sie über die Zeit integriert, wobei als Integrationsgrenzen die Feld- und Zeitwerte unseres Experimentes ( $\Delta E$ ,  $\Delta D$  und  $\Delta t$ ) eingeführt werden. Man erhält damit die Beziehung

$$\int_0^{\Delta t} D dt + \tau \int_0^{\Delta D} dD = \epsilon_s \int_0^{\Delta t} E dt + \epsilon_s \tau_1 \int_0^{\Delta E} dE . \quad (13.71)$$

Wählt man immer kürzere Werte für  $\Delta t$  und verändern sich schließlich die durchlaufenen Werte von  $\Delta E$  und  $\Delta D$  nicht mehr, so erhält man für den Grenzfall  $\Delta t = 0$

$$\tau \cdot \Delta D = \epsilon_s \tau_1 \cdot \Delta E , \quad (13.72)$$

weil beim ersten und dritten Integral die Integrationsgrenzen zusammenfallen und diese Integrale damit verschwinden. Formt man die Gl. (13.72) um und führt die Definitionsgleichung (13.70) ein, dann erhält man

$$\epsilon_s \tau_1 = \tau \cdot \frac{\Delta D}{\Delta E} = \tau \cdot \epsilon_\infty , \quad (13.73)$$

einen Ausdruck, den wir unmittelbar in die Differentialgleichung (13.69) einführen können:

$$D + \tau \frac{dD}{dt} = \epsilon_s E + \tau \epsilon_\infty \frac{dE}{dt} . \quad (13.74)$$

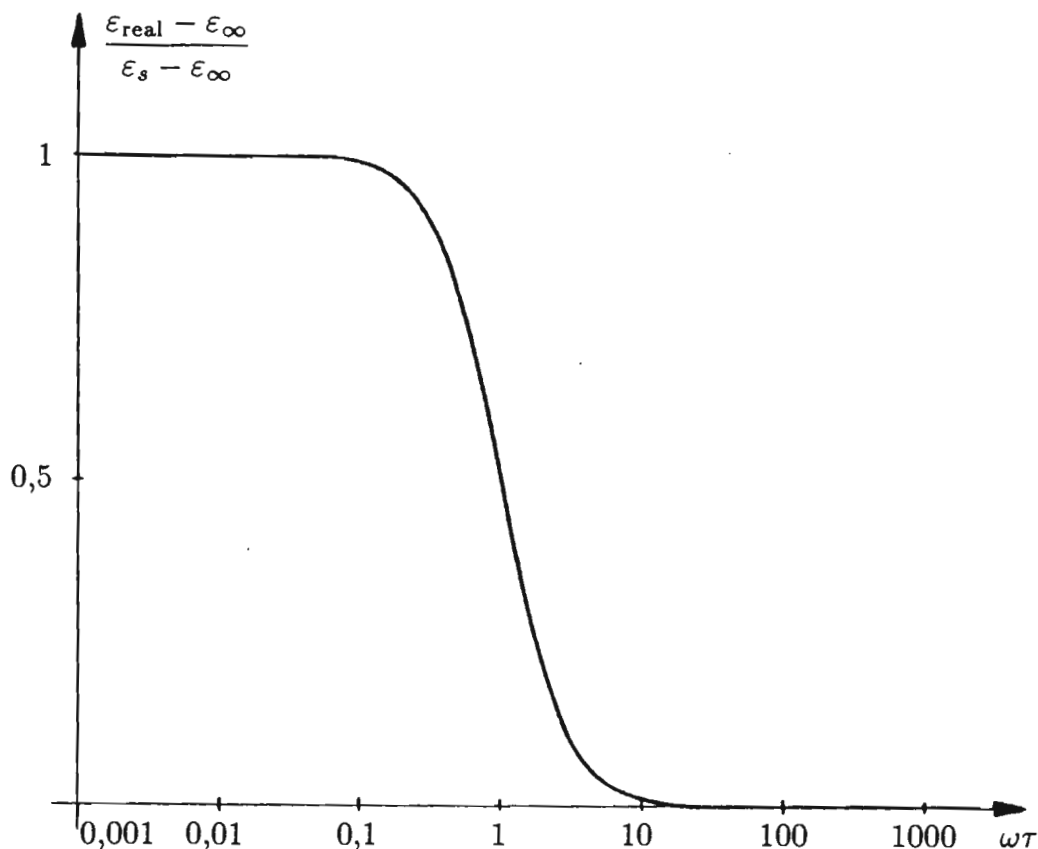


Abb. 13.11

Um nun das Dipolverhalten im periodischen Wechselfeld zu studieren, führt man in die Differentialgleichung der Dipolrelaxation Gl. (13.74)  $\underline{E}$  und  $\underline{D}$  als komplexe Größe ein. Die komplexe Feldstärke ist

$$\underline{E} = \hat{E} \cdot e^{j\omega t}, \quad (13.75)$$

$\hat{E}$  ist hierbei die Schwingungsamplitude. Die komplexe elektrische Verschiebung  $\underline{D}$  ist mit der komplexen elektrischen Feldstärke  $\underline{E}$  durch eine komplexe Dielektrizitätszahl

$$\underline{\epsilon} = \epsilon_{\text{real}} - j \epsilon_{\text{imag}} \quad (13.76)$$

in der Form

$$\underline{D} = \underline{\epsilon} \cdot \underline{E} \quad (13.77)$$

verknüpft. Führt man die Gl. (13.76) in Gl. (13.77) ein, dann kann man diesen Ausdruck für  $\underline{D}$  und den Ausdruck für  $\underline{E}$  nach Gl. (13.75) in die Differentialgleichung der Dipolrelaxation Gl. (13.74) einsetzen und die komplexe Dielektrizitätszahl berechnen und in Real- und Imaginärteil aufspalten. Man erhält:

$$\epsilon_{\text{real}} = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (13.78)$$

$$\epsilon_{\text{imag}} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \omega \tau. \quad (13.79)$$

Der Realteil von  $\epsilon$  liefert jene Werte der Verschiebung  $\underline{D}$ , die mit  $\underline{E}$  in Phase sind; der Imaginärteil jene Werte, die gegen  $\underline{E}$  um  $90^\circ$  phasenverschoben sind. Man kann

die beiden Gl. (13.78) und (13.79) in eine normierte Schreibweise umformen, indem man alle  $\varepsilon$ -Größen auf die linke Gleichungsseite bringt und erhält:

$$\frac{\varepsilon_{\text{real}} - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (13.80)$$

$$\frac{\varepsilon_{\text{imag}}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (13.81)$$

Man kann damit den Realteil und den Imaginärteil in normierter Darstellung, also stoffunabhängig in Diagrammen darstellen. Abb. 13.11 zeigt den Verlauf des normierten Realteiles. Durchläuft man die Frequenzen von Null bis Unendlich, dann geht die Funktion vom Wert 1 in einem breiten Bereich bei  $\omega \tau = 1$  auf den Wert 0 über. Das heißt, bei tiefen Frequenzen ist

$$\varepsilon_{\text{real}} = \varepsilon_s \quad (13.82)$$

und bei hohen Frequenzen ist

$$\varepsilon_{\text{real}} = \varepsilon_{\infty} \quad (13.83)$$

wie es ja zu erwarten war. Unter tiefen, bzw. hohen Frequenzen versteht man in diesem Zusammenhang Werte, für die die Kreisfrequenz  $\omega$  entweder wesentlich kleiner bzw. wesentlich größer als  $1/\tau$  ist. ( $\tau$  ist werkstoff- und temperaturabhängig.  $\tau$  liegt z. B. für Wasserdipole bei etwa  $10^{-11}$  s, d. h. die Bedingung  $\omega \tau = 1$  entspricht einer Frequenz, die im cm-Wellenbereich liegt. In einer Reihe von Isolierstoffen existiert ein weites Spektrum von Zeitkonstanten, wodurch eine Frequenzunabhängigkeit vorgetäuscht wird.) Der Verlauf des normierten Imaginärteiles ist in Abb. 13.12 gezeigt.

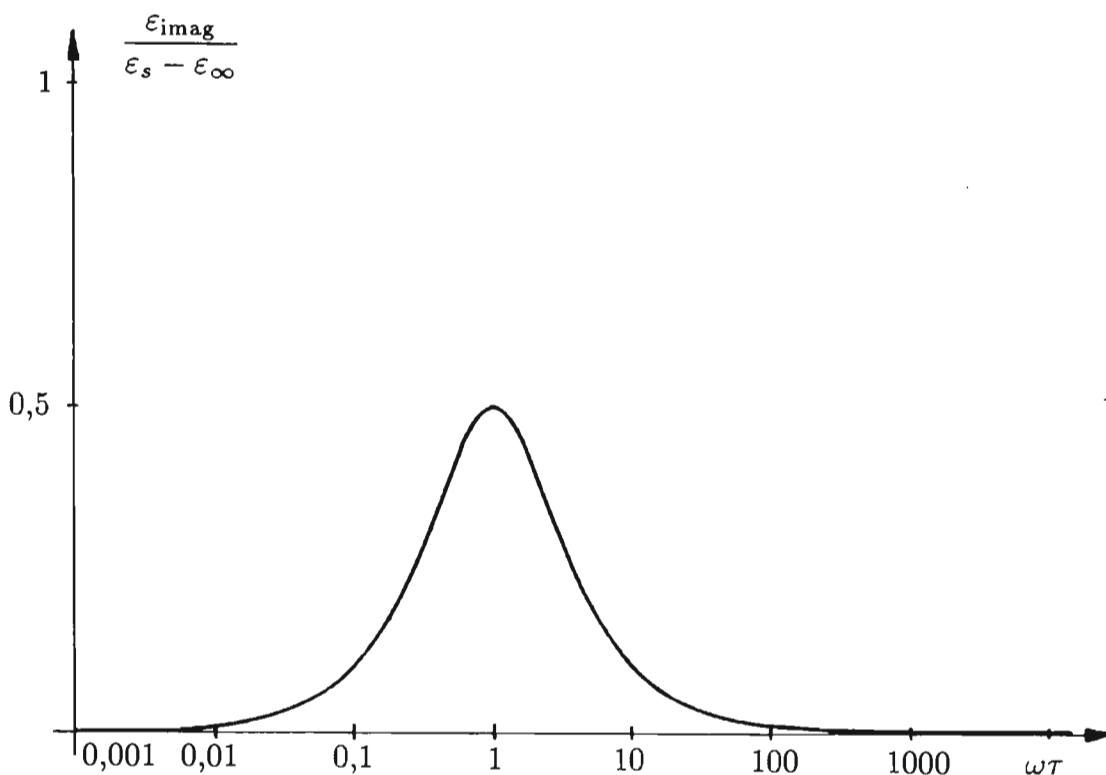


Abb. 13.12

Durchläuft man wieder die Frequenzen von Null bis Unendlich, dann zeigen die Funktionswerte im Bereich  $\omega \tau = 1$  ein breites Maximum. Die Bedeutung des Imaginärteiles von  $\varepsilon$  wird klar, wenn man in diesem Zusammenhang das Joulesche Gesetz betrachtet. Nach dem Jouleschen Gesetz wird in jeder Substanz, die von einem elektrischen Strom (Stromdichte  $i$ , Feldstärke  $E$ ) durchflossen wird, Leistung in Wärme umgesetzt und zwar wird je Volumseinheit insgesamt

$$P = i \cdot E \quad (13.84)$$

als Wärmeenergie frei. Weil im idealen Dielektrikum in erster Näherung kein Leitungsstrom sondern nur ein Verschiebungsstrom fließen kann, ist

$$\begin{aligned} \underline{i} &= \frac{\partial \underline{D}}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial \underline{E}}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial \hat{E} e^{j\omega t}}{\partial t} = \varepsilon \cdot j \omega \underline{E} \\ \underline{i} &= \underbrace{\omega \varepsilon_{\text{imag}} \underline{E}}_{\text{Realteil}} + \underbrace{j \omega \varepsilon_{\text{real}} \underline{E}}_{\text{Imaginärteil}} \end{aligned} \quad (13.85)$$

Wir wissen, daß der Realteil von  $i$  jene Komponente der Stromdichte angibt, die mit der elektrischen Feldstärke  $E$  in Phase ist. Die Wirkleistung, also letztlich die Verluste im Dielektrikum, werden demnach proportional zum Imaginärteil der Dielektrizitätszahl sein oder explizit wird

$$P = i \cdot E = \omega |\varepsilon_{\text{imag}}| \cdot E^2 \quad (13.86)$$

als Wärme frei.

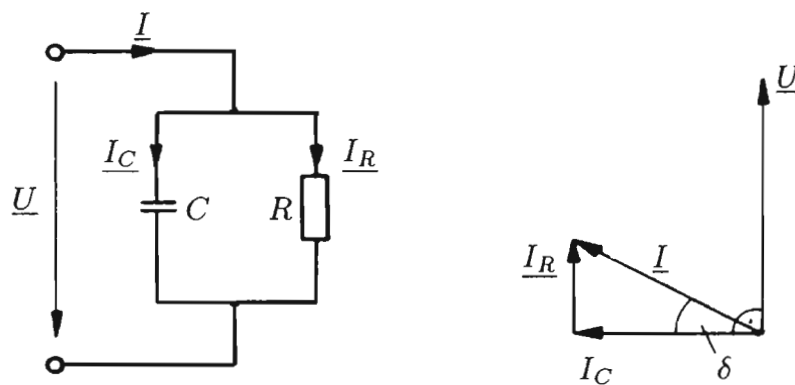


Abb. 13.13

Um die Verluste im Dielektrikum zu charakterisieren, gibt man vielfach den Verlustfaktor an. Der Verlustfaktor ist das Verhältnis von Wirk- zu Blindleistung des (in unserem Fall) durch Polarisation verlustbehafteten Dielektrikums. Stellt man das Ersatzschaltbild des Isolierstoffes als Parallelersatzschaltung dar (Abb. 13.13), dann kann man aus dem Zeigerdiagramm für den Verlustfaktor

$$\frac{P_{\text{Wirk}}}{P_{\text{Blind}}} = \frac{I_R}{I_C} = \tan \delta \quad (13.87)$$

ablesen. Der Verlustfaktor ist also gleich dem Quotienten der Ströme  $I_R$  und  $I_C$  oder gleich dem Quotienten der betreffenden Stromdichten. Führt man auch noch die Gl. (13.78) und (13.79) ein, dann gilt

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_{\text{imag}}}{\epsilon_{\text{real}}} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s + \epsilon_\infty \omega^2 \tau^2} \cdot \omega \tau . \quad (13.88)$$

Führt man Gl. (13.88) in Gl. (13.86) ein, dann erhält man

$$P = \omega \cdot \underbrace{\epsilon_{\text{real}} \cdot \tan \delta}_{\text{Verlustziffer}} \cdot E^2 . \quad (13.89)$$

Die so definierte Verlustziffer ist ein Maß für die in der Volumseinheit entstehenden Verluste, die als Wärme in Erscheinung treten und aus dem Dielektrikum abgeführt werden müssen, damit es nicht zu einem Wärmedurchschlag kommt. Bei guten Isolierstoffen liegt der Verlustfaktor bei tiefen Frequenzen zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-4}$ .

## Resonanzabsorption

Die Resonanzabsorption der Ionen- und Elektronenpolarisation ist ein anderes physikalisches Phänomen, welches zu Verlusten Anlaß gibt. Es beruht darauf, daß die Ladungs- und die damit verbundenen Massenverschiebungen mit einer Rückstellkraft gekoppelt sind, wodurch wir ein schwingfähiges System (Feder-Masse-System) vor uns haben. Bei betragsmäßig kleinen Verschiebungen kann man die rücktreibende Kraft zur Auslenkung proportional setzen (siehe Gl. (13.14) und (13.18) für Elektronen- bzw. Ionenpolarisation) und man erhält aus dem Gleichgewicht zwischen Kraft (Newtonscher Ansatz) und Gegenkraft ( $-k' \cdot x$ ;  $k'$  ist die Federkonstante des atomaren Systems) die Bewegungsgleichung

$$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} + k' \cdot x = 0 . \quad (13.90)$$

Diese Differentialgleichung ist die Schwingungsgleichung; hier ist bekannt, daß der Ausdruck

$$\sqrt{\frac{k'}{m}} = \omega_0 \quad (13.91)$$

die Bedeutung einer Resonanzfrequenz hat, die man vorteilhafterweise auch explizit in die Bewegungsgleichung einführt. Ferner ist zu berücksichtigen, daß auf das atomare System Feldkräfte einwirken, die man als zusätzlichen Summanden, der proportional zur Feldstärke sein muß, in der Kraftgleichung anschreibt. Man erhält die Beziehung

$$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} + m \omega_0^2 x = k_F \cdot \hat{E} e^{j\omega t} . \quad (13.92)$$

In dieser Gleichung ist noch nicht berücksichtigt worden, daß die Resonanzschwingungen des atomaren Systems auch eine Dämpfung erfahren. Ursachen für die Dämpfung sind Kollisionen und Wärmeabstrahlung als elektromagnetische Welle zufolge Ladungsozillationen. Die Dämpfung berücksichtigt man formal durch eine Reibungskraft, die man proportional ( $k_R$ ) zur Masse und zur Geschwindigkeit der bewegten Ladung ansetzt. Mit dieser Ergänzung wird aus Gl. (13.92) der Ausdruck

$$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} + k_R m \cdot \frac{dx}{dt} + m \omega_0^2 \cdot x = k_F \hat{E} e^{j\omega t} \quad (13.93)$$

gewonnen. Diese Differentialgleichung beschreibt die Oszillation der Ionen um ihre Ruhelage, bzw. die Oszillation der Elektronenhülle um den Atomkern. Eine Lösung dieser Differentialgleichung kann gefunden werden, wenn man den Ansatz

$$x = c \cdot e^{j\omega t} \quad (13.94)$$

in die Gl. (13.93) einführt und die Größe  $c$  berechnet. Man erhält:

$$c = \frac{k_F}{m} \hat{E} \left( \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} - j \frac{k_R \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} \right) . \quad (13.95)$$

Führt man  $c$  in Gl. (13.94) ein, so sieht man, daß die Auslenkung der Ladung eine komplexe Größe ist, daß also die Auslenkung nicht mehr mit der elektrischen Feldstärke  $E$  in Phase ist. Nach Gl. (13.8) ist das Dipolmoment

$$p = Q \cdot x \quad (13.96)$$

und nach Gl. (13.10) ist die Polarisation

$$P = N \cdot p = N \cdot Q x \quad (13.97)$$

und damit ist wegen Gl. (13.4) die elektrische Verschiebung

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 E + N Q x , \quad (13.98)$$

oder wenn man die komplexe Auslenkung der Ladung einführt, ergibt sich schließlich:

$$\underline{D} = \left( \varepsilon_0 + \frac{N Q k_F}{m} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} - j \frac{N Q k_F}{m} \cdot \frac{k_R \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} \right) \underline{E} . \quad (13.99)$$

Die Dielektrizitätszahl setzt sich daher aus einem Realteil

$$\varepsilon_{\text{real}} = \varepsilon_0 + \frac{N Q k_F}{m} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} \quad (13.100)$$

und einem Imaginärteil

$$\varepsilon_{\text{imag}} = \frac{N Q k_F}{m} \cdot \frac{k_R \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} \quad (13.101)$$

zusammen.

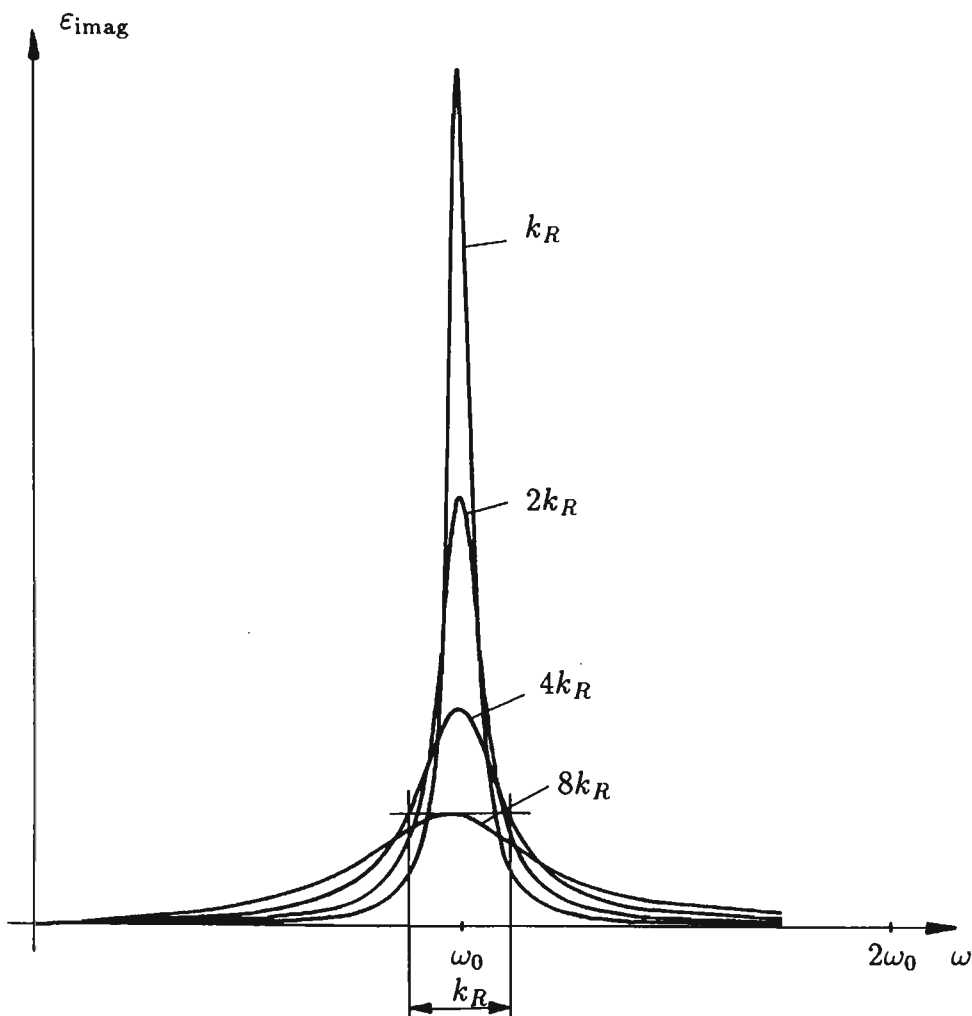
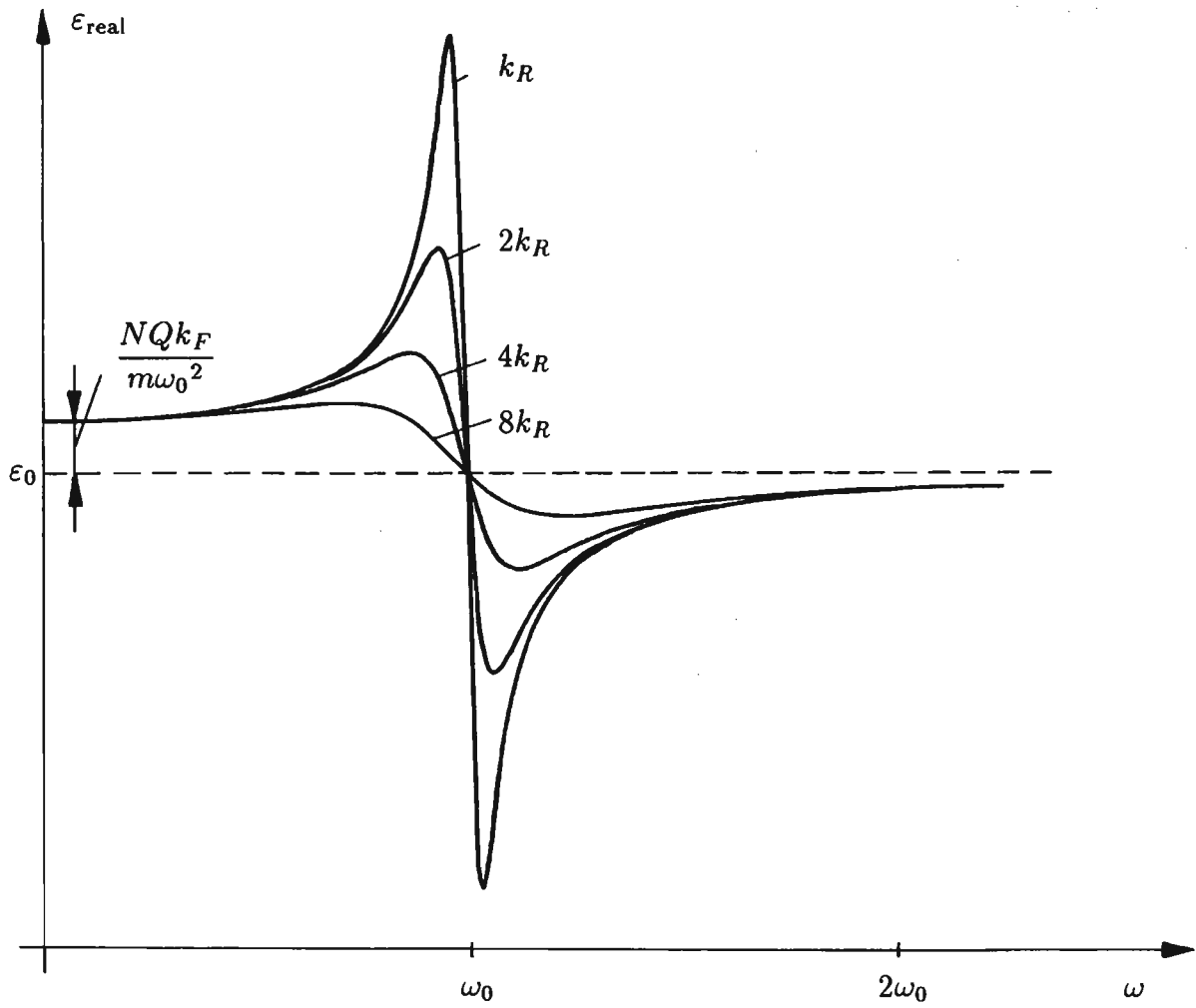


Abb. 13.14

Die Abb. 13.14 zeigt eine graphische Darstellung der Frequenzabhängigkeit von Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätszahl. Bei  $\omega_0$  fällt der betrachtete Polarisationsmechanismus aus, und der Realteil der Dielektrizitätszahl sinkt auf einen tieferen Wert ab. Bei  $\omega_0$  zeigt der Imaginärteil von  $\epsilon$  ein Maximum; auch hier treten, wie vorhin ausführlich diskutiert wurde, im Dielektrikum Verluste auf. Messungen haben gezeigt, daß die Resonanzfrequenzen der Ionenpolarisation im Infrarotbereich ( $\lambda \approx 10 \mu\text{m}$ ,  $f \approx 10^{13}$  Hz) und die der Elektronenpolarisation im Ultraviolettbereich ( $\lambda \approx 10^{-2} \mu\text{m}$ ,  $f \approx 10^{16}$  Hz) liegen.

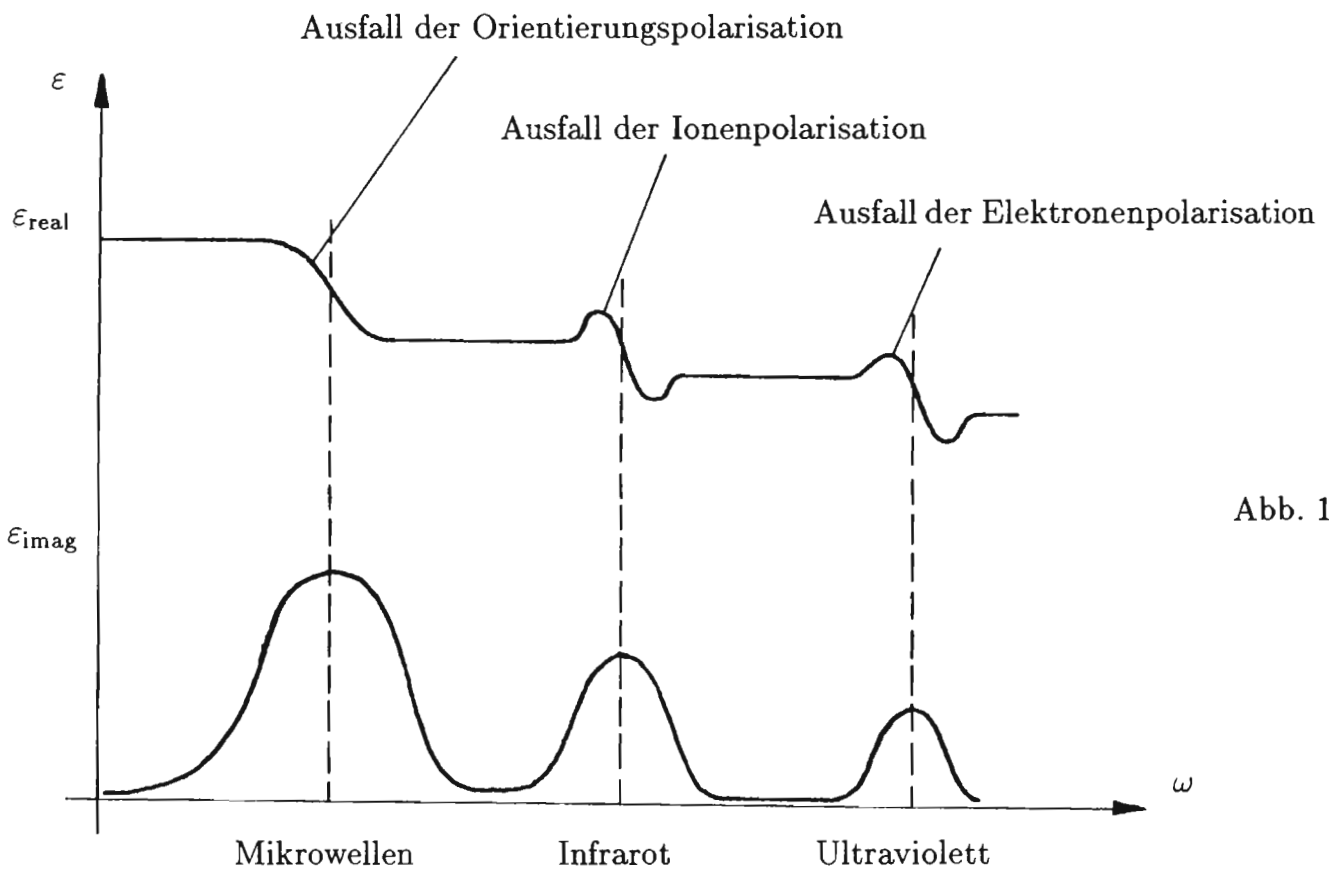


Abb. 13.15

### Zusammenwirken mehrerer Polarisationsmechanismen

Wenn in einem Dielektrikum mehrere Polarisationsmechanismen gleichzeitig wirken, und das ist der Normalfall, dann überlagern sich die einzelnen Frequenzgänge zu einem Verlauf, wie ihn die Abb. 13.15 zeigt. Man erkennt, daß für idealisierte Verhältnisse bei bestimmten Grenzfrequenzen die einzelnen Polarisationsmechanismen ausfallen, wodurch die Dielektrizitätszahl  $\epsilon_{\text{real}}$  stufenweise kleiner wird. Bei den betreffenden Grenzfrequenzen zeigt der Imaginärteil der Dielektrizitätszahl Maxima, die, wie wir wissen, zu Verlusten Anlaß geben.